



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

260313
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 10 G 59/06

(22) Prihlásené 22 11 86
(21) (PV 8489-86.W)

(40) Zverejnené 16 05 88

(45) Vydané 15 04 89

(75)
Autor vynálezu

BRATSKÝ DANIEL ing. CSc., KLEMPA VLADIMÍR ing.,
KŘÍŽKA PAVEL ing., KOPERNICKÝ IVAN RNDr. ing. CSc.,
BUČKO MILOŠ ing., BRATISLAVA, FEHÉR PAVOL ing., ŠAMORÍN,
BRAUNSTEINER MICHAL, ŠIMKO KAROL RNDr. ing.,
LUKAČOVIČOVÁ YVETA RNDr., BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby motorového benzínu

1

Motorový benzín s nižším obsahom olova alebo bez olova sa vyrába kombináciou procesov destilácie a katalytického reformovania. Súčasťou suroviny pre katalytické reformovanie sú frakcie s destilačným rozmedzím od 60 °C do 150 °C a s frakčným rozmedzím od 90 °C do 200 °C pripravené destiláciou benzínového destilátu s bodom varu do 200 °C. Získaný produkt z reformovania má výhodné frakčné zloženie a vysoké oktánové číslo.

2

Vynález sa týka spôsobu výroby motorového benzínu s nižším obsahom olova alebo bez olova kombináciou procesov destilácie a katalytického reformovania.

Súčasný trend v znižovaní obsahu olovených antidetonátorov v palivách pre zážihové motory, obzvlášť v automobilových benzínoch a postupné zavádzanie výroby bezolovnatých benzínov vyžaduje používať pri ich výrobe vysokooktánové komponenty, ktoré kompenzujú pokles oktanovej hladiny benzínov. Z tohto dôvodu je nutné čím ďalej, tým viac znižovať obsah priamodestilátových benzínov z ropy v motorových benzínoch a nahradzovať ich vysokooktánovými komponentami. Výhodnými zložkami pre nízkooolovnaté a bezolovnaté benzíny sú izomerizát pantán-hexánovej frakcie, olefinické benzíny z katalytického krakovania, alkylát, oligomérne a polymérne benzíny. Výroba takýchto zložiek je najmä z investičného hľadiska veľmi nákladná. Ďalšou možnosťou je používanie kyslíkatých zlúčenín, prevažne so 4 až 7 atómami uhlíka v molekule, napríklad éterov (MTBE, ETBE, TAME, DIPE) a alkoholov (sek-butanol, izobutanol, terc-butanol), ktoré sa na rozdiel od metanolu vplyvom vody a nízkych teplôt neodmiešavajú z benzínu. Ich zvýšené použitie je však limitované pomerne vysokou cenou, prístupným množstvom surovín na ich výrobu a medzinárodnými predpismi a normami na obsah kyslíka v benzíne.

V rafinériách prevažne hydroskimmingového typu prakticky jediným procesom, ktorý umožňuje vyrábať vysokooktánové zložky pre autobenzíny s obsahom 0,1 až 0,25 g Pb/dm⁻³ alebo bez olova kombináciou procesov destilácie a katalytického reformovania je katalytické reformovanie.

V takýchto rafinériách, najmä pri nižšom spracovaní ropy, je zvyčajne voľná kapacita reformingových jednotiek na spracovanie aj iných surovín, než je ťažký benzín.

Vynález rieši spôsob výroby motorových benzínov s obsahom alkyloolovnatých antidetonátorov tetrametylolova a/alebo tetraetyl-olova v koncentrácii od 0,1 do 0,25 g Pb/dm⁻³ alebo bez olova kombináciou procesov destilácie a katalytického reformovania na katalyzátoroch s obsahom platiny alebo platiny a rénia. Pri výrobe motorových benzínov podľa vynálezu sa benzín s frakčným rozmedzím do 200 °C rozdelí na frakcie A, B a C. Frakcia A má destilačné rozmedzie do 85 °C, frakcia B od 60 °C do 150 °C a frakcia C od 90 °C do 200 °C. Pri výrobe motorových benzínov s vyšším OČVM je výhodné namiesto frakcie A pripraviť frakcie A1 s bodom varu do 75 °C a A2 s frakčným rozmedzím od 45 °C do 85 °C a do motorového benzínu pridávať frakciu A1. Frakcia A2 sa potom používa na iné účely.

Pri výrobe paliva pre zážihové motory podľa vynálezu sa frakcia B katalyticky reformuje na reformát BR s oktanovým číslom stanoveným výskumnou metódou od 80 do 95. Výhodné destilačné rozmedzie frakcie

B je od 75 °C do 110 °C, kedy táto frakcia obsahuje 38 — 46 % hmotových cyklánických uhľovodíkov. Získaný reformát BR má výhodné destilačné rozmedzie od 30 °C do 135 °C až 150 °C, pomerne dobrú vnímavosť na alkyloolované antidetonátory a výhodný rozdiel medzi oktanovým číslom výskumnou a motorovou metódou, ktorý sa zvyčajne označuje ako citlivosť benzínu. Prípravou reformátu BR sa výrazne zvyšuje oktanová hladina ľahkých zložiek motorového benzínu nielen tvorbou arómatov C₆ a C₇, ale aj v dôsledku čiastočného štiepenia, najmä málo rozvetvených nízkoooktánových alkánických uhľovodíkov C₆ až C₈ na izoalkánické uhľovodíky C₅ a C₆. Táto skutočnosť teda veľmi pozitívne ovplyvňuje aj priebeh destilačnej krivky, aj rozloženie oktanového čísla po destilačnej krivke, najmä v oblasti do 100 °C, v ktorej doteraz vyrábané autobenzíny pripravené z ľahkého primárneho benzínu a reformátu ťažkého benzínu mali veľmi nízke oktanové číslo. Okrem uvádzanej tvorby arómatov C₆ a C₇, ako aj izoalkánov C₅ a C₆ dochádza pri reformovaní frakcie B aj k zmene štruktúry ostatných uhľovodíkov, čo ďalej podmieňuje, že pri miešaní motorových benzínov podľa vynálezu, najmä za použitia frakcií A, resp. A1 a frakcií P, Q a X z redestilácie reformátu CR sa pozoruje neaditívne zvýšenie oktanového čísla o 0,7 až 2,2 jednotky oktanového čísla.

Frakcia C s výhodným destilačným rozmedzím od 105 °C do 190 °C sa podľa vynálezu reformuje na reformát CR s oktanovým číslom výskumnou metódou od 89 do 98. Časť reformátu CR sa destilačne rozdelí na frakcie P, R₁, Q, R₂ a X, pričom frakcia P má bod varu do 75 °C, frakcia R₁ má destilačné rozmedzie od 60 °C do 100 °C, frakcia Q má destilačné rozmedzie od 90 °C do 125 °C, frakcia R₂ má destilačné rozmedzie od 110 °C do 170 °C a frakcia X má začiatok bodu varu od 145 °C do 165 °C. Frakcie R₁ a R₂ sa zvyčajne používajú na iné účely než na výrobu motorového benzínu, avšak v prípade ich bilančného prebytku sú výhodnými komponentami motorových benzínov podľa vynálezu. Pri destilácii produktu CR sa zvyčajne získa LO-12 % hmot. frakcie P, 45 až 55 % hmot. frakcií R₁ a R₂, 10 až 15 % hmot. frakcie Q a 20 až 35 % hmot. frakcie X.

Oddelené reformovanie frakcie B a frakcie C za vzniku reformátov BR a CR je veľmi výhodné z viacerých dôvodov. Jednak sú to podmienky reformovania, pričom reformovanie frakcie B prebieha v ostrejšom režime, najmä z hľadiska teploty, jednak sú to výťažky kvapalného reformátu a obsah vodíka v cirkulačnom plyne. V prípade reformovania zmesi frakcií B a C za podmienok reformovania optimálnych pre frakciu B by dochádzalo k výraznému štiepeniu a teda k nízkemu výťažku kvapalného refor-

mátu, veľkej tvorbe plynov a zvyšovala by sa energetická náročnosť procesu. V prípade reformovania v optimálnych podmienkach pre frakciu C by dochádzalo k nízkej konverzii uhľovodíkov frakcie B a teda nižšie vrúce podiely takto získaného reformátu by mali nízke oktanové číslo.

Motorové benzíny podľa vynálezu sa pripravujú zmiešaním frakcií A alebo A_I a frakcií BR, CR, P, Q a X. V prípade výroby paliva s obsahom olovených antidetonátorov sa tieto pridávajú v množstve od 0,1 do 0,25 g Pb/l vo forme tetraetylolu a/alebo tetrametylolu, pričom pri použití zmesi alkyl-olovených aditívov obsah tetraetylolu je výhodne 50 až 80 % hmot. v zmesi antidetonálnych aditívov.

Ako ďalšie zložky motorových benzínov podľa vynálezu sa používajú olejnícké frakcie z pyrobenzínu s bodom varu od 235 °C v množstve od 2,5 do 35 % hmot. a/alebo frakcia z rafinátu po extrakcii arómatov s bodom varu do 115 °C v množstve od 1,5 do 25 % hmot. a/alebo dialkylétery s 5 až 7 atómami uhlíka v molekule v množstve od 3,5 do 15 % hmotových.

Spôsob výroby motorového benzínu podľa vynálezu je dokumentovaný v uvádzaných príkladoch, avšak bez toho, že by predmet vynálezu bol tým v akomkoľvek smere obmedzovaný.

Príklad 1

Benzín s destilačným rozmedzím do 197 stupňov Celzia sa rozdestiloval na 3 frakcie tak, že frakcia A mala bod varu 70 °C, frakcia B_I mala frakčné rozmedzie od 65 °C do 140 °C a frakcia C_I mala začiatok bodu varu 90 °C.

Frakcia B sa po hydrogenačnom odsírení reformovala na Pt-katalyzátore pri teplote 510 °C a tlaku 2,8 MPa. Pomer cirkulačného, vodíka obsahujúceho plynu bol 2 000 m³/l m³ suroviny. Vlastnosti takto pripraveného reformátu BR_I sú uvedené v tabuľke 1.

Frakcia C bola hydrogenačne odsírená na obsah síry pod 0,5 ppm a následne reformovaná na Pt-katalyzátore pri 505 °C na

reformát CR. Časť kvapalného reformátu CR (52 % hmot. z reformátu CR) sa frakcionáciou rozdelila na 5 frakcií, ktorých výťažky boli 10,7 % hmot. u frakcie P, 50,2 % hmot. zmesi frakcií R₁ a R₂, 13,2 % hmot. u frakcie Q a 25,9 % hmot. u frakcie X. Vlastnosti týchto frakcií sú uvedené v tabuľke 1. Zvyšná časť reformátu CR sa bez zmeny použila na prípravu motorových benzínov podľa vynálezu.

Príklad 2

Benzín s destilačným rozmedzím do 185 stupňov Celzia sa destilačne rozdelil na frakcie A₁, A₂, B_{II} a C_{II} tak, že frakcia A₁ mala bod varu do 60 °C, frakcia A₂ mala destilačné rozmedzie od 55 °C do 85 °C, frakcia B_{II} od 75 °C do 110 °C a frakcia C_{II} mala začiatok bodu varu 90 °C. Frakcia B_{II} sa reformovala na Pt-katalyzátore v prítomnosti vodíka obsahujúceho plynu pri teplote 510 °C a presadení 2 kg suroviny na 1 kg katalyzátora. Vlastnosti získaného reformátu BR_{II} sú uvedené v tabuľke 2. Frakcia C bola spracovaná obdobne ako v príklade 1.

Príklad 3

Za použitia frakcií a produktov uvedených v príkladoch 1 a 2 boli pripravené motorové benzíny podľa vynálezu. V tabuľke 3 sú uvedené miešacie pomery a vlastnosti dvoch vysokooktanových motorových benzínov s veľmi nízkym obsahom olova a dvoch vysokooktanových benzolovnatých benzínov. Pri príprave benzínu 3 bola ako ďalšia zložka použitá frakcia z pyrobenzínu s bodom varu do 218 °C a u benzínu 4 bol použitý metyl-terc.butyléter (MTBE). Je zrejmé, že spôsob výroby motorových benzínov podľa vynálezu umožňuje pripraviť takéto vysokooktanové benzíny, ktoré vo všetkých ukazovateľoch dosahujú špičkové svetové parametre. Z údajov tabuľky taktiež vyplýva, že pri výrobe motorových benzínov podľa vynálezu dochádza k neaditívnemu zvýšeniu oktanového čísla, čo je dôsledkom prednosti postupu podľa vynálezu.

Tabuľka 1

Vlastnosti benzínových komponentov podľa vynálezu

Komponent	BR _I	CR	P	R ₁ + R ₂	Q	X
Hustota, kg . m ⁻³	742	775	650	780	760	865
Destilačná krivka						
začiatok destilácie °C	35	57	30	66	92	156
10 % obj. °C	52	85	32	86	98	162
50 % obj. °C	83	130	42	112	105	168
90 % obj. °C	125	161	59	139	113	190
koniec destilácie °C	155	202	73	153	124	218
OČVM	91,5	92	83	87	79	102
OČMM	86,3	83	83	78	75	89

Tabuľka 2

Vlastnosti komponentov podľa príkladu 2

Komponent	A ₁	A ₂	BR _{II}
Hustota, kg . m ⁻³	623	678	731
Destilačná krivka			
začiatok dest. °C	28	55	37
10 % obj. °C	32	67	63
50 % obj. °C	37	73	98
90 % obj. °C	51	78	119
koniec dest. °C	60	85	143
OČVM	75	58	90,3
OČMM	74	56	84,0

Tabuľka 3

Príklad zloženia a vlastností motorových benzínov podľa vynálezu

Motorový benzín	1	2	3	4
Zloženie [% hmot.]				
Frakcia A	5	—	—	—
Frakcia A ₁	—	—	3	4
Frakcia P	15	20	7	8
Reformát BR _I	45	—	40	35
Reformát BR _{II}	—	40	—	—
Reformát CR	15	20	30	25
Frakcia Q	—	3	3	5
Frakcia X	20	19	13	10
MTBE	—	—	—	10
Frakcia z pyrobenzínu	—	—	13	—
Vlastnosti motorových benzínov				
Hustota, kg . m ⁻³	747	743	773	747
Destilačná krivka				
10 % obj. °C	50	53	56	51
50 % obj. °C	95	97	105	96
90 % obj. °C	172	172	176	171
koniec dest. °C	210	211	214	210
Obsah Pb g . dm ⁻³	0,15	0,15	0	0
OČVM (vypočteno)	94,4	94,6	92,8	94,2
OČVM (skutočnosť)	96	96	95	95
OČMM (skutočnosť)	90,6	89,8	87,3	88,1

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob výroby motorového benzínu s obsahom alkylolovených antidetonátorov s koncentráciou do $0,25 \text{ g Pb/dm}^3$ alebo bez obsahu alkylolovených antidetonátorov kombináciou procesov destilácie a katalytického reformovania na katalyzátoroch s obsahom platiny alebo platina a rénia, vyznačujúci sa tým, že benzínový destilát s frakčným rozmedzím do 200°C sa rozdestiluje na frakcie A, B a C, pričom frakcia A má bod varu do 85°C , frakcia B má destilačné rozmedzie od 60°C do 150°C a frakcia C od 90°C do 200°C frakcia B sa katalyticky reformuje v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu na reformát BR s OČVM 80 až 95 a frakcia C sa katalyticky reformuje v prítomnosti vodíka alebo vodík obsahujúceho plynu na reformát CR s OČVM 89 až 98, pričom časť reformátu CR sa destilačne rozdelí na frakcie P, R₁, Q, R₂ a X, kde frakcia P má bod varu do 75°C , frakcia R₁ má destilačné rozmedzie od 60°C do 100°C , frakcia Q má destilačné rozmedzie od 90°C do 125°C , frakcia R₂ má frakčné rozmedzie od 110°C do 170°C a frakcia X má začiatok bodu varu od 145°C do 165°C , a motorový benzín sa vytvorí z frakcií A, P, Q, X a reformátu BR, pričom obsahuje od 5 do 60 % hmot. reformátu BR, od 8 do 35 % hmot. frakcie A, od 5 do 40 % hmot. frakcie P, od 3 do 28 % hmot. frakcie Q a od 2 do 38 % hmot. frakcie X.

2. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že frakcia B sa reformuje pri

teplote 470°C až 530°C s objemovou rýchlosťou $0,8$ až $2,5 \text{ h}^{-1}$ a pri tlaku $1,5$ až $3,5 \text{ MPa}$.

3. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že frakcia C sa reformuje pri teplote 460°C až 520°C s objemovou rýchlosťou $1,5$ a 3 h^{-1} a pri tlaku $1,0$ až $3,5 \text{ MPa}$.

4. Spôsob výroby podľa bodov 1 a 2 vyznačujúci sa tým, že frakcia B má výhodne destilačné rozmedzie od 75°C do 115°C .

5. Spôsob výroby podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že frakcia A sa nahradí frakciou A₁, ktorá sa pripraví tak, že benzínový destilát sa rozdestiluje na frakcie A₁, A₂, B a C, pričom frakcia A₁ má bod varu od 75°C , frakcia A₂ má destilačné rozmedzie od 45°C do 85°C a frakcie B a C majú destilačné rozmedzia ako v bode 1.

6. Spôsob výroby podľa bodov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, že ďalšou zložkou motorového benzínu je reformát CR v množstve od 5 do 70 % hmot.

7. Spôsob výroby podľa bodov 1 až 6, vyznačujúci sa tým, že ďalšími komponentami motorového benzínu sú frakcie R₁ v množstve od 0,5 do 12 % hmot., R₂ v množstve od 2 do 22 % hmot. a/alebo olefinické frakcie z pyrobenzínu s bodom varu do 235°C v množstve od 2,5 do 35 % hmot. a/alebo frakcia z rafinátu po extrakcii arómatov s bodom varu do 115°C v množstve od 1,5 do 25 % hmot. a/alebo dialkylétery s 5 až 7 atómami uhlíka v molekule v množstve od 2,5 do 15 % hmot.