



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

235 760

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita

(22) Přihlášeno 25 06 82

(21) PV 4761-82

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 10 G 69/02

(40) Zveřejněno 17 09 84

(45) Vydáno 01 12 86

(75)

Autor vynálezu

ŠVAJGL OLDŘICH ing.CSc.,

POKORNÝ PETR ing.,

NAVARA MILAN ing.,

VITVAR MILAN ing.

(54) Způsob výroby oxibenzinové složky autobenzínů

Vynález popisuje způsob výroby oxibenzínu obsahujícího kromě uhlovodíků  $C_4$  až  $C_6$  metyl terc. alkylétery, zvláště terc. amylmetyléter, a nezreagovaný metanol ze selektivně hydrogenované směsi  $C_4$  až  $C_6$  uhlovodíků z pyrolýzy a metanolu na katexu v H-formě.

Vynález se týká výroby oxibenzínů t<sub>j</sub>. směsí uhlovodíků a oxidovaných derivátů vhodných pro pohon zážehových motorů ze směsi nasycených a nenasycených C<sub>4</sub> až C<sub>6</sub> uhlovodíků a nízkovroucích alkoholů.

Oxibenzíny jsou směsi uhlovodíků a jejich oxidovaných derivátů vroucí v rozmezí 20 až 220 °C, hodící se výhodně pro pohon zážehových motorů. Proti klasickým uhlovodíkovým směsím obsahují navíc kyslíkaté sloučeniny jako např. alkoholy a/nebo étery se stejnými body varu. V průběhu posledních 10 let, kdy se stále přísněji posuzují emisní limity z automobilových motorů a narůstá tlak na ekonomičnost využití ropy a na hledání náhradních zdrojů za ropu, se intenzivně zkoumají možnosti snížení obsahu olova a zavedení neuhlovodíkových složek do autobenzínů. Je popsána řada receptur míchání i technologických pochodů výrob směsí uhlovodíků a kyslíkatých derivátů, zvl. alkoholů a/nebo éterů. Jejich počet se trvale zvyšuje a postupy se zdokonalují, aby se předešlo některým negativním vlivům při spalování v motorech. Z negativních vlivů zvláště vyniká omezená mísitelnost, vysoká citlivost ke změnám otáček motoru, snížená kalorická hodnota zvl. u alkoholů. Řada negativních vlivů alkoholů se řeší i zavedením směsí s étery, zvl. metyl-terc. butyléterem (MTBE) a v poslední době i terc. amylmethyléterem (TAME). Jsou zapsány postupy výroby TAME, vycházející z C<sub>5</sub> frakcí kat. krakování nebo parního krakování za podmínek podobných výrobě MTBE, t<sub>j</sub>. na kyselých ionexech při teplotách vyšších než normálních.

Popisuje se, že na uvedené benziny ze štěpných procesů případně i s vodou se působí etanolem a/nebo metanolem za přítomnosti kyselých katalyzátorů. Podobně se uvažuje i reakce s benzínem pocházejícím z konverze metanolu na molekulových sítích. Při použití

pyrolyzních frakcí se však nejprve musí oddělit isoprén, cyklopentadién a pentadiény, t.j. převážná část frakce. Nejsou přitom definovány ani optimální podmínky pro konverzi metylbutenů ani další úpravy produktu. Vůbec se nepopisují vlivy zbytků dienů na stabilitu katalyzátorů, ačkoliv je známo, že kyselé katalyzátory přeměňují při zvýšených teplotách zbytky dienů na pryskyřice, které zalepují pevně uložené katalyzátory.

Při zkoumání výroby oxibenzínů obsahujících étery a alkoholy se ukázala řada nedostatků, které zhoršovaly jejich kvalitu i výtěžky, zvláště při současné výrobě čistého TAME z  $C_5$  frakcí pyrolyzních benzínů. Nezareagovaný metanol se jen omezeně mísí s nezareagovanými uhlovodíky  $C_4$  až  $C_6$ , ve zbytku po izolaci TAME se koncentrují pryskyřičnaté látky, které zhoršují výsledný autobenzín.

Běžné dusíkaté inhibitory oxidace deaktivovaly kyselé katalyzátory - katexy v H-formě. Podmínky známé pro výrobu MTBE se neshodovaly s podmínkami pro konverzi  $C_5$  olefinů a metanolem na TAME. Jiné než metylderiváty terc. alkyléterů rychle tvořily peroxidy a nebyly stále při skladování, t.j. zn. že reakce s etylalkoholem byla pro výrobu paliv vyloučená. Také rovnovážné složení reakční směsi se ukázalo při užívání etylalkoholu zcela nevyhovující.

Nedostatky dosavadních výrob oxibenzínové složky autobenzínů řeší nový způsob výroby podle vynálezu. Vychází ze selektivně hydrogenovaného pyrolyzního benzínu, který obsahuje méně než 1 %, popř. výhodně pod 0,5 % hmot konjugovaných dienů a vinylaromátů.

Z rozboru uvedeného postupu vyplynou všechny jeho výhody. Samotná selektivní hydrogenace a její podmínky přinášejí podstatné rozšíření dostupné složky obsahující  $C_4$  až  $C_6$  metylalkeny s kvarterním uhlíkem. Také úroveň odstranění polymerizovatelných složek zvyšuje podstatně stabilitu esterifikačního katalyzátoru.

Způsob výroby oxibenzínové složky autobenzínů ze selektivně hydrogenovaného pyrolyzního benzínu na silně kyselém ionexu spočívá podle vynálezu v tom, že se pyrolyzní benzín obsahující  $C_5$  až  $C_{9+}$

uhlovodíky selektivně hydrogenuje na Pd katalyzátoru při 30 až 210 °C pod tlakem 3 až 5 MPa, z produktu se izoluje směs C<sub>5</sub> uhlovodíků a 1 až 10 % obj. C<sub>4</sub> a 1 až 30 % obj. C<sub>6</sub> frakce, k níž se přidá 20 až 200 ppm fenolického antioxidantu a vede se s 10 až 30 % hmot. metanolu přes kyselý ionex při teplotách 60 až 90 °C, výhodně 70 až 80 °C pod tlakem 1 až 2 MPa s objemovou rychlostí 0,5 až 2,0 obj./obj./h, produkt se smísí s 5 až 50 % výševroucích aromatických uhlovodíků, např. z reformátu, nebo též čistými aromáty, např. C<sub>8</sub> nebo C<sub>9</sub>+ z rafinérských procesů a destiluje se do 85 až 95 °C. Teploty při selektivní hydrogenaci se upravují v uvedeném rozmezí v průběhu času, takže hydrogenát obsahuje nejvýše 1 %, výhodně méně než 0,5% konjugovaných dienů a vinylaromátů.

Výševroucí neolefinické uhlovodíky jsou koncentráty aromatických uhlovodíků, např. z reformátu nebo též čisté aromáty, např. C<sub>8</sub> nebo C<sub>9</sub>+ frakce z rafinérských procesů, Pd katalyzátor obsahuje 0,2 až 0,4 % hmot. palladia na čisté gama-alumině.

Rozmezí koncentrace metanolu je uvedeno v % hmot. a ne ve stechiometrickém poměru k reaktivním olefinům C<sub>4</sub> až C<sub>6</sub>. Lze tak volit ze dvou alternativ; podstechiometrického poměru, při němž se omezuje množství alkoholu v produktu, a nadstechiometrického poměru, zlepšujícího konverzi a výtěžky oxibenzínu. Přídavek fenolického antioxidantu má příznivý vliv na stabilitu katexu i na stabilitu výsledného oxibenzínu. Vyšší aromáty pak snižují při destilaci problémy s destilačním zbytkem, zvl. v případě nízkého obsahu C<sub>6</sub> uhlovodíků v surovině a tím nízkého obsahu terc. C<sub>6</sub> metyléteru ve zbytku. I když tento rozbor dostatečně vyjasňuje novost vynálezu, je v následujícím příkladu ukázán kvantitativně postup podle vynálezu a jeho účinek.

#### Příklad

Pyrolyzní benzín obsahující C<sub>5</sub> až C<sub>9</sub>+ uhlovodíky se hydrogenoval na Pd katalyzátoru s 0,3 % hmot. Pd na alumině při 85 °C, pod tlakem 4,2 MPa vodíku na produkt s obsahem diolefinů a vinylaromátů pod 1 %. Z produktu se destilačně isolovala lehká frakce

obsahující 2 % hmot.  $C_4$  uhlovodíků, 3 % hmot.  $C_6$  uhlovodíků a zbytek byly  $C_5$  uhlovodíky. V nich bylo 28 % hmot. metylbutenu-1 a -2. K této lehké frakci se v serii pokusů přidávaly různé koncentrace metanolu, měnily se teploty při jedné koncentraci metanolu a vyzkoušel se vliv objemové rychlosti. Posuzovala se též stabilita ionexu v závislosti na přidavku antioxidantu (množství a druh).

Reakční produkty se destilovaly za atmosférického tlaku na koloně o cca 10 TP za přidavku 20 % obj. těžkého reformátu s bodem varu 135 až 205 °C. Posuzovaly se koncentrace TAME v reakčním produktu a našly se optimální parametry. Bylo též provedeno srovnání s  $C_5$  frakcí bez hydrogenace a mísitelnost metanolu s  $C_5$  frakcí bez přítomnosti eterů.

Z výsledků vplynuly tyto závěry experimentů:

1. série - vliv teploty: při přidavku 14 % hmot. metanolu (mol. poměr  $C_5H_{10}:CH_3OH$  1:2) a LHSV  $1,0\ h^{-1}$  se dosáhlo maxima při 75 °C s 20 až 22 % hmot. TAME. Při teplotách 60 až 70 °C a 80 až 100 °C klesal obsah TAME na 15 až 10 % hmot.
2. série - vliv objemové rychlosti: při mol. poměru 1:2 a 75 °C se v rozmezí 0,5 až 2,0  $h^{-1}$  nenašel rozdíl v konverzi na TAME.
3. série - vliv mol. poměru: při snižování molárního poměru z 1:2 na 1:1,1 došlo ke snížení obsahu TAME na 12 až 10 % hmot.
4. série - přidavek antioxidantu: fenolický antioxidant prodlužoval v rozmezí 50 až 200 ppm stabilitu ionexu 2 až 3x proti chodu bez antioxidantu. 50 ppm dusíkatého antioxidantu způsobilo již za 1/10 času proti chodu bez antioxidantu úplné zastavení reakce.
5. série - vliv úrovně selektivní hydrogenace: při zvýšení obsahu diolefinů na 2 % se zvýšil pětkrát obsah pryskyřic v reakčním produktu a stabilita katexu poklesla na třetinu.

Z uvedeného podrobného rozboru podmínek výroby se provedl závěrečný kompletní pokus:

C<sub>5</sub> frakce z pyrolyzního benzínu po selektivní hydrogenaci za výše uvedených podmínek a s výše uvedenou kvalitou se smíchala se 14 % hmot. metanolu a přidalo se k ní 50 ppm fenolického antioxidantu (o-terc. butylfenolu). Směs se vedla při 75 °C, tlaku 1,5 MPa a s objemovou rychlostí 1,0 obj./obj./hod. přes katex v H-formě. K produktu se přidalo 10 % aromátů C<sub>9</sub>+ z reformátu s bodem varu 135 až 205 °C a oddestilovala se frakce do 90 °C, směs obsahovala převážně C<sub>5</sub> uhlovodíky se sníženou koncentrací isoamylenů, 8 % metanolu a 16 % TAME. Tato směs měla OČVM 99 jednotek a při přidavku 10 % do autobenzínu se její směsné OČVM pohybovalo mezi 102 až 104 jednotkami.

Zbytek po destilaci obsahující vyšší složky zředěné aromáty C<sub>9</sub>+ se zpracovaly separátně také, složka autobenzínů. Neobsahovaly prakticky TAME ani metanol.

P Ř E D M Ě T      V Y N Á L E Z U

235 780

1. Způsob výroby oxibenzínové složky autobenzínů ze selektivně hydrogenovaného pyrolyzního benzínu a metanolu na silně kyselém ionexu vyznačený tím, že se pyrolyzní benzín obsahující  $C_5$  až  $C_9$ + uhlovodíky selektivně hydrogenuje na Pd-katalyzátoru při 30 až 210 °C pod tlakem 3 až 5 MPa, z produktu se izoluje směs  $C_5$  uhlovodíků s 1 až 10 %  $C_4$  a 1 až 30 % obj.  $C_6$  frakce, k té se přidá 20 až 200 ppm fenolického antioxidantu a vede se s 10 až 30 % hmot. metanolu přes kyselý ionex při teplotách 60 až 90 °C, výhodně 70 až 80 °C, pod tlakem 1 až 2 MPa s objemovou rychlostí 0,5 až 2,0 obj./obj./h, produkt se smísí s 5 až 50 % výševroucích koncentrátů aromatických uhlovodíků např. z reformátu nebo též čistými aromáty např.  $C_8$  nebo  $C_9$ + z rafinérských procesů a destiluje se do 85 až 95 °C.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že teplota při selektivní hydrogenaci se upravuje v uvedeném rozmezí v průběhu času, takže hydrogenát trvale obsahuje nejvýše 1 % hmot., výhodně méně než 0,5 % konjugovaných dienů a vinylaromátů.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že Pd katalyzátor obsahuje 0,2 až 0,4 % hmot. palladia na čisté gama-alumině.