

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046726**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.16

(21) Номер заявки
202291894

(22) Дата подачи заявки
2022.07.07

(51) Int. Cl. **C07C 1/20** (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C07C 5/02 (2006.01)
C07C 2/04 (2006.01)
C07C 6/00 (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МОТОРНОГО ТОПЛИВА ИЗ ЭТАНОЛА**

(31) **21194166.1; 2151091-2**

(32) **2021.08.31**

(33) **EP; SE**

(43) **2023.03.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СВИДИШ БАЙОФЬЮЭЛС АБ (SE)

(72) Изобретатель:
Голубков Игорь (SE)

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Черкас Д.А., Игнатьев А.В., Путинцев
А.И., Билык А.В., Дмитриев А.В.,
Бучака С.М., Бельтюкова М.В. (RU)**

(56) **RU-C2-2428455
RU-C2-2448147
EA-B1-032556
RU-C1-2747870
RU-C1-2747864
WO-A1-2010028206
US-A1-20140364517
US-B2-8084508**

(57) Предложен способ получения моторного топлива, более конкретно, бензина, керосина и дизельного топлива, из этанола. Этанол подходящим образом получают из сырья преимущественно растительного происхождения. Кроме того, этим способом можно получать промежуточные продукты и побочные продукты синтеза моторного топлива по изобретению, т.е. спирты, альдегиды, кетоны, простые эфиры, олефины, парафины и ароматические соединения.

B1

046726

046726

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способу получения моторного топлива, и более конкретно бензина, керосина и дизельного топлива, из этанола, полученного из сырья, главным образом, растительного происхождения. Кроме того, промежуточные продукты и побочные продукты синтеза моторного топлива по изобретению, а именно, спирты, альдегиды, кетоны, простые эфиры, олефины, парафины и ароматические соединения, полученные из сырья, главным образом, растительного происхождения, можно использовать не только в химической промышленности для получения красок или полимеров, но также и в фармацевтической промышленности, или для изготовления косметических продуктов.

Уровень техники

Быстрый рост потребления моторного топлива, с одной стороны, приводящий к значительному снижению запасов нефти и газа нашей планеты, и с другой стороны, вызывающий беспокойство общества в отношении ухудшения окружающей среды, стимулирует поиск альтернативного моторного топлива. Проблемы, с которыми сталкивается современная промышленность, касающиеся снижения выбросов диоксида углерода в атмосферу, стимулируют исследования для улучшения существующих способов и создания новых для получения моторного топлива из возобновляемого сырья. В настоящее время наиболее привлекательным исходным материалом для получения альтернативного моторного топлива является биомасса, которую производят непосредственно из диоксида углерода, постоянно поступающего в атмосферу. Недавно появилось значительное количество работ, посвященных способам переработки биомассы в моторное топливо, в первую очередь, способам получения керосина из исходного сырья биологического происхождения.

В US8193402B2, US8373012B2 и US8487149B2 раскрыты микроорганизмы, которые посредством ферментации обеспечивают конверсию углеводов, выделенных из растительной биомассы, как в отдельные C_2 - C_6 спирты, так и в смесь C_2 - C_6 спиртов. Полученные спирты, в свою очередь, дегидратируют в соответствующие олефины. C_2 - C_6 олефины, полученные как в виде отдельных олефинов, так и в виде смесей, подвергают олигомеризации, получая C_6 - C_{21} олефины. Затем полученные C_6 - C_{21} олефины гидрируют, получая продукт, содержащий один или более насыщенных C_6 - C_{21} алканов.

В WO2018071905 и US2020010767 A1 раскрыты способы и материалы для олигомеризации низших олефинов, например, C_2 - C_8 олефинов, в транспортное топливо, включая дизельное и/или реактивное топливо. В некоторых воплощениях для выполнения олигомеризации используют вольфрам-циркониевые катализаторы.

В US 10633320 B2 предложен способ конверсии смесей неочищенных и/или рафинированных сивушных масел в возобновляемые химические реагенты более высокой ценности с помощью катализаторов из смешанных оксидов металлов или цеолита. В патенте раскрыты способы направления испаренного потока неочищенных и/или рафинированных сивушных масел через различные катализаторы из смешанных оксидов металлов, допированных металлами цеолитов, не допированных металлами цеолитов и/или оксидов металлов, получая продукты более высокой ценности. Возобновляемые химические реагенты, получаемые с использованием этих катализаторов, включают метилизобутилкетон (МИБК), диизобутилкетон (ДИБК), изоамилен и изопрен.

В US 2011245542 A1 раскрыт синтез жидкого топлива из окисленных углеводородов. Предложены способы и реакторные системы для конверсии кислородсодержащих углеводородов в углеводороды, кетоны и спирты, используемые в качестве жидкого топлива, такого как бензин, реактивное топливо или дизельное топливо, и промышленные химические реагенты. Способ включает конверсию моноокисленных углеводородов, таких как спирты, кетоны, альдегиды, фураны, карбоновые кислоты, диолы, триолы и/или другие полиолы, в C_{4+} углеводороды, спирты и/или кетоны посредством конденсации. Окисленные углеводороды могут происходить из любого источника, но предпочтительными являются те, которые получены из биомассы. Концепция патента отличается тем, что происходит каталитическое взаимодействие кислородсодержащего соединения в паровой фазе с водородом в присутствии основного катализатора конденсации, содержащего компонент, выбранный из группы, состоящей из Li, Na, K, Cs, V, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, гидроталькита, фосфата, обработанного основанием алюмосиликата, цеолита, алюмината цинка, основной смолы, основной нитриды, их сплавов или сочетаний, при температурах конденсации от 80°C до 500°C и давлении конденсации по меньшей мере 10 кПа (0,1 атм.) с получением C_{4+} соединения, где C_{4+} соединение включает соединение, выбранное из группы, состоящей из C_{4+} спирта, C_{4+} кетона, C_{4+} алкана, C_{4+} алкена, C_{5+} циклоалкана, C_{5+} циклоалкена, арила, конденсированного арила и их смесей.

Кроме того, в US2012198760 A1 и US9228134B1 раскрыты способ и системы получения дистиллятного топлива из биомассы. Изобретение, раскрытое в этих документах обеспечивает способы, реакторные системы и катализаторы для конверсии сырья, полученного из биомассы, в C_{8+} углеводороды с использованием гетерогенных катализаторов. Поток продукта можно разделять и дополнительно обрабатывать для применения в химической промышленности, или в качестве чистого топлива, или в качестве компонента смеси для авиационного и дизельного топлива, или в качестве тяжелых масел для смазочных веществ и/или жидкого топлива.

В US9771533B2 и US9932531B2 раскрыты системы и способы конверсии этиленового сырья в угле-

водородное топливо. Раскрыты системы, способы и катализаторы для получения топлива и топливных смесей, содержащих выбранные отношения углеводородов топливного диапазона с открытой и замкнутой цепью, подходящие для получения альтернативного топлива, включая бензины, реактивное топливо и дизельное топливо. Углеводороды топливного диапазона можно получать из сырья, содержащего этилен и этанол.

В US2020165176 A1 раскрыты способы конверсии этанола в 1-бутен и 2-бутен в одном реакторе. В документе описаны упрощенные способы для получения востребованных химических реагентов, таких как бутены, из сырья, содержащего этанол. В одной группе воплощений это выполняют за одну стадию, где подаваемый газофазный этанол пропускают через кислый катализатор из оксида металла, содержащего по меньшей мере 5% дисперсию переходного металла на носителе из оксида металла. Содержание этанола в подаваемой смеси может составлять от 10% до 100%, и где это не относится к продуктам питания, подаваемый этанол может содержать воду. Раскрыт способ получения бутена из сырья, содержащего этанол, за одну стадию. Способ включает стадию пропускания сырья, содержащего этанол, в газовой фазе через катализатор 4 мас.% Ag/4 мас.% ZrO₂/SiO₂-SBA-16, содержащий дисперсию переходного металла Ag не менее 30%, при температуре 325°C, давлении 0,7 МПа (7 бар) и расходе 0,23 ч⁻¹ в присутствии водородного носителя для прямого образования бутенов, с селективностью равной или большей 13% этанола, где относительно слабая способность Ag к гидрированию и слабо кислые материалы носителя обеспечивают сохранение его неизменным.

В US2013144094 A1, US2013219778 A1, и US2013237728 A1 раскрыты способы прямой конверсии кислородсодержащих соединений, полученных из биомассы, в длинноцепочечные углеводороды. Длинноцепочечные углеводороды характеризуются высоким содержанием нафтенов, которые являются очень полезными в топливе дистиллятного диапазона, или более конкретно, реактивного и дизельного топлива. Нафтены способствуют соответствию полученных из биомассы углеводородов требованиям для реактивных и дизельных продуктов, в то время как реально способствует свойствам холодной текучести. В одном из воплощений описаны процессы гидроочистки, обеспечивающие селективную конверсию гликолей в моноспирты, из которых можно составлять смеси в качестве биотоплива. В реакции активными являются катализаторы из NiMo и CoMo, и условия реакции также могут влиять на селективность моноспиртов. Кислородсодержащее сырье, полученное из биомассы, преобразуют в различные виды топлива, включая углеводороды бензина, реактивного и дизельного топлива. Основные предложенные способы включают гидролиз, дегидратацию, конденсацию, олигомеризацию и гидрирование.

В US2015376511 A1 и US2016108323 A1 обеспечивают способ получения углеводородов реактивного топлива из спиртов, полученных из целлюлозы и гемицеллюлозы, таких как пентадиол и гидроксиметилтетрагидрофуран, который также известен как тетрагидрофуруриловый спирт. Спирты соединяют или димеризуют с использованием синтеза Гурбе, при котором образуются органические молекулы с более длинной цепью, с использованием гетерогенного катализатора конденсации спиртов. Также раскрыт способ конверсии молекул, содержащих одну или более функциональных групп спирта в более крупных молекулах. Спирты, такие как метанол, этанол, пропанол и гексанол, и диолы/гликоли, такие как пропиленгликоль и бутандиол, подают на катализатор с нанесенным металлом, таким как благородный металл, или твердый кислотный катализатор, в присутствии водорода при повышенных температурах и давлениях, получая смесь углеводорода и кислородсодержащих продуктов.

В US 8049048 B2 раскрыто возобновляемое топливо для двигателей. Изобретение обеспечивает возобновляемое топливо для двигателей, полностью полученное из источников биомассы. Одно из воплощений раскрывает полностью возобновляемое моторное топливо, состоящее из одного или более низкоуглеродных простых эфиров, одного или более фуранов, производных пентозана, одного или более ароматических углеводородов, одного или более C₄-C₁₀ алканов с неразветвленной цепью, полученных из полисахаридов и одного или более биомасел. Кроме того, топливо может содержать триэтанолламин. Такое низкооктановое возобновляемое топливо можно использовать, например, в автомобильном топливе, 100LL авиационном топливе и турбинных двигателях. Это полностью возобновляемое топливо из этанола может иметь широкий диапазон октановых чисел и энергий, и их можно эффективно использовать для замены 100LL авиационного топлива (известного как AvGas), а также в качестве высокооктанового ракетного, дизельного и газотурбинного топлива. В другом воплощении обеспечено высокооктановое авиационное топливо, содержащее изопентан и мезитилен, и способ его получения из биомассы.

В CA2800057 A1 и US8852296 B2 раскрыто возобновляемое топливо для двигателей и способ его получения. Раскрыто отличное от нефтяного высокооктановое топливо, полученное из источников биомассы и способ его получения. Способ получения включает восстановления исходной биомассы до сахаров, ферментацию сахаров с использованием микроорганизмов или их мутагенов с получением этанола и уксусной кислоты, конверсию уксусной кислоты или этанола в ацетон и конверсию ацетона в мезитилен и изопентан, главные компоненты топлива для двигателей. можно осуществлять тримеризацию ацетона в присутствии катализатора, содержащего по меньшей мере один металл, выбираемый из группы, состоящей из ниобия, железа и марганца. Этанол можно преобразовать в мезитилен в реакции дегидратации в присутствии катализатора из оксида цинка или оксида кальция, и непрореагировавший этанол и воду отделять от мезитилена посредством дистилляции. Эти виды топлива на основе этанола являются возоб-

новляемыми, и из них можно составлять смеси, чтобы иметь широкий диапазон октановых чисел и энергии, и их можно эффективно использовать для замены 100 LL авиационного топлива (известного как AvGas), а также высокооктанового дизельного топлива, топлива для турбинных двигателей, а также топлива для двухтактных двигателей с искровым зажиганием. Этанол можно преобразовать в мезитилен в реакции дегидратации в присутствии катализатора из оксида цинка или оксида кальция, и непрореагировавший этанол и воду отделяют от мезитилена посредством перегонки. Эти топлива из этанола на основе биомассы являются полностью возобновляемыми, имеют широкий диапазон октановых чисел и энергии, и их можно эффективно использовать для замены 100LL авиационного топлива (известного как AvGas), а также высокооктанового ракетного, дизельного, газотурбинного топлива, а также топлива для двухтактных двигателей с искровым зажиганием.

В US 9447347 B2 раскрыто получение биотоплива посредством гидрогенолизной конденсации. Раскрытый способ включает получение углевода, взаимодействие углевода непосредственно с водородом в присутствии катализатора гидрогенолиза с получением продукта реакции, включающего полиол, и затем обработку по меньшей мере части продукта реакции с образованием топливной смеси.

US 2012156742 A1 раскрыт способ получения биотоплива из биомассы. В документе раскрыт способ получения биотоплива из биомассы посредством приведения биомассы в контакт с водной средой с образованием экстрагированной биомассы, отделения по меньшей мере части водного экстракта от экстрагированной биомассы, посредством чего обеспечивают поток водного экстракта, содержащего растворимые углеводы; приведение потока водного экстракта с очищающим субстратом, эффективным для удаления соединений серы и соединений азота, посредством чего получают обработанный поток углеводов, имеющий менее 35% содержания серы и менее 35% содержания азота подаваемого необработанного водного экстракта, исходя из необработанного водного экстракта, затем приведение обработанного потока углеводов с катализатором риформинга в водной фазе с образованием множества кислородсодержащих промежуточных соединений, и обработку по меньшей мере части кислородсодержащих промежуточных соединений с образованием жидкого топлива.

В US 9862655 B2 раскрыт способ и системы для получения углеводородов диапазона реактивного топлива. Раскрыты способ и системы для получения углеводородов диапазона реактивного топлива. В иллюстративном воплощении способ получения углеводородов диапазона реактивного топлива включает стадии объединения первого потока C_4 олефиновых углеводородов и второго потока C_5-C_8 олефиновых углеводородов с получением третьего потока C_4-C_8 углеводородов, олигомеризации третьего потока C_4-C_8 углеводородов с получением четвертого потока C_4-C_{20} олефиновых углеводородов и отделения C_5-C_8 углеводородов от четвертого потока C_4-C_{20} олефиновых углеводородов с получением второго потока C_5-C_8 олефиновых углеводородов и пятого потока C_9-C_{20} олефиновых углеводородов. Способ дополнительно включает стадию гидрирования пятого потока C_9-C_{20} олефиновых углеводородов с получением шестого потока C_9-C_{20} парафиновых углеводородов диапазона реактивного топлива.

В US 2016312131 A1, US 2016312134 A1 обеспечивают способ получения углеводородов диапазона реактивного топлива. Способ получения углеводородов, раскрытый в этих документах, подходящий для реактивного топлива, включает пропускание возобновляемого олефинового сырья, содержащего C_3-C_8 олефины, в реактор олигомеризации, содержащий цеолитовый катализатор с получением олигомеризованного выходящего потока, разделение олигомеризованного выходящего потока по меньшей мере на легкий поток и поток тяжелых олефинов. По меньшей мере первую часть потока тяжелых олефинов можно рециркулировать в реактор олигомеризации для разбавления возобновляемого олефинового сырья. Часть потока тяжелых олефинов можно гидрировать и разделять с получением углеводородного продукта, подходящего для реактивного топлива. В иллюстративном воплощении способ получения углеводородов диапазона реактивного топлива включает стадии объединения первого потока, содержащего C_4 олефиновые углеводороды, и второго потока, содержащего C_5-C_8 олефиновые углеводороды с получением третьего потока, содержащего C_4-C_8 углеводороды. Стадия олигомеризации третьего потока, содержащего C_4-C_8 олефиновые углеводороды с получением четвертого потока, содержащего C_4-C_{20} олефиновые углеводороды. C_5-C_8 углеводороды, отделенные от четвертого потока, содержащего C_4-C_{20} олефиновые углеводороды, направляют во второй поток, получая пятый поток, содержащий C_9-C_{20} олефиновые углеводороды. Способ дополнительно включает стадию гидрирования пятого потока, содержащего C_9-C_{20} олефиновые углеводороды, с получением шестого потока, содержащего C_9-C_{20} парафиновые углеводороды в диапазоне реактивного топлива.

В US 2010146843 A1 и US 2011126448 A1 раскрыты способ, установка и биотопливо для интегрированного производства биотоплива. Это изобретение относится к способу, установке и биотопливу для интегрированного производства биотоплива. Интегрированный способ включает стадию удаления гексозы из сырья с образованием лигноцеллюлозного материала. Способ также включает стадию конверсии гексозы в бутанол и/или биодизельное топливо, и стадию деполимеризации лигноцеллюлозного материала с образованием пентозы и остатка. Способ также включает стадию конверсии пентозы в бутанол и/или биодизельный материал. Способ также включает стадию конверсии пентозы в биобензин и/или биодизельное топливо.

В WO 2014154799 раскрыто получение углеводородной композиции среднего дистиллята. Заявлен

способ получения углеводородной композиции среднего дистиллята из этилена, где указанный способ включает следующие стадии: (а) подачи этиленовой композиции в зону реакции олигомеризации, содержащую нанесенный никелевый катализатор олигомеризации, для образования продукта А олигомеризации, при этом реакцию олигомеризации проводят при температуре от 30 до 300°C и давлении по меньшей мере 1 МПа (10 бар); (b) отделения потока В легких продуктов, потока С продукта среднего дистиллята и потока D тяжелых продуктов, где поток В легких продуктов содержит фракцию продукта А олигомеризации, которая кипит в интервале кипения C₂-C₈ моноолефинов, и поток С продукта среднего дистиллята содержит фракцию продукта А олигомеризации, которая кипит при температуре выше интервала кипения потока В легких продуктов и ниже интервала кипения потока D тяжелых продуктов, и при этом поток D тяжелых продуктов содержит фракцию продукта А олигомеризации, которая кипит при температуре выше интервала кипения C₂₂ моноолефина; (с) рециркулирования части потока В легких продуктов в зону реакции олигомеризации стадии (а) способа; (d) подачи потока D тяжелых продуктов и части потока В легких продуктов в зону реакции метатезиса олефинов с получением потока Е продукта метатезиса; (е) отделения продукта F среднего дистиллята от потока Е продукта метатезиса, и (f) гидрирования потока С продукта среднего дистиллята, при котором углеводородная композиция среднего дистиллята включает по меньшей мере части потока С продукта гидрированного среднего дистиллята и по меньшей мере часть продукта F среднего дистиллята.

В EP 2285972 A2 раскрыт способ обработки биомассы посредством облучения электронным пучком с получением полезных продуктов, включая топливо. Растительную биомассу, животную биомассу и биомассу городских отходов, подвергнутую облучению электронным пучком, перерабатывают с получением полезных продуктов. В заявленном способе переработки биомассы в качестве сырья можно использовать целлюлозные и лигноцеллюлозные материалы, а также материалы, содержащие крахмал и сахара. Подвергнутую облучению биомассу используют для получения этанола и бутанола посредством ферментации.

В WO 2019084518 A1 и US 2019233751 A1 раскрыт способ получения целлюлозного этанола, имеющего 100% содержание биогенного углерода, как определено посредством ASTM 6866-18, который включает обработку молотых кукурузных початков излучением электронного пучка и осахаривание подвергнутых облучению молотых кукурузных початков с получением сахаров. Способ также включает ферментацию сахаров микроорганизмом. В описаниях описан несмешанный бензин, полученный из целлюлозной биомассы с октановым числом по исследовательскому методу выше примерно 87, определенным посредством ASTM D2699. В то же время указано, что несмешанный бензин получают в результате каталитической обработки этанола, полученного из целлюлозной биомассы. Кроме того, раскрыто реактивное топливо, полученное из целлюлозной биомассы, включающее примерно 25% ароматических углеводородов, примерно 2,5% алкенов, примерно 41% алкенов и примерно 8,5% кислородсодержащих соединений (мас./мас.).

В US 2012271081 A1 раскрыт способ получения C₁₀₊ углеводородов из органических соединений с гетероатомами. Изобретения относятся к способу получения C₁₀₊ углеводородов из органических соединений с гетероатомами, включающих по меньшей мере один гетероатом, выбранный из кислорода, серы и галогена, по отдельности или в сочетании. Способ получения дистиллята из органических исходных материалов, содержащих по меньшей мере один гетероатом, включает первую стадию конверсии исходных органических соединений в олефины. На второй стадии конверсии олефины олигомеризуют в присутствии по меньшей мере 0,5 мас.% кислородсодержащих соединений. Пособием присутствия кислородсодержащих соединений в течение олигомеризации этот способ позволяет повысить выход дистиллята.

Кроме того, в US 2012271085 A1 раскрыт способ получения дистиллята из углеводородного сырья, включающая конденсацию спиртов. Изобретение относится к олигомеризации C₃-C₁₀ олефинов с получением дистиллята, содержащего C₁₀₊ молекулы. Согласно описанию, олигомеризацию C₃-C₁₀ олефинов обеспечивают в присутствии по меньшей мере одного спирта, содержащего по меньшей мере два атома углерода, для получения C₁₀₊ углеводородов.

В US 9790444 раскрыт способ получения топлива. Изобретение в общем относится к получению топлива, и более конкретно, к каталитической конверсии спиртов в углеводородные кетоны, подходящие для использования в качестве компонентов топлива. Более конкретно, изобретение относится к каталитической конверсии смеси изопропанол + бутанол + этанол (ИБЭ) или ацетон + бутанол + этанол (АБЭ) в кетоны, подходящие для использования в качестве топлива. Смеси АБЭ или ИБЭ можно получить ферментацией биомассы или сахаров. Способ получения смеси углеводородных кетонов, включающий приведение ацетона и по меньшей мере двух или более первичных спиртов в контакт с катализатором и возможно основанием с получением смеси углеводородных кетонов, где катализатор содержит: (i) один или более металлов и (ii) гидроталькит (ГТ), оксид лантана (La₂O₃), диоксид титана (TiO₂) или оксид магния (MgO), или любое их сочетание.

В US 9914672 B2 раскрыт способ конверсии спиртов в дистиллятное топливо. Раскрыт способ получения реактивного и других видов тяжелого топлива из спиртов и смесей спиртов. Способ может включать приведение в реакционной зоне по меньшей мере одного C₂-C₁₁ спирта в контакт с твердым

катализатором, имеющим активность для одновременной дегидратации спиртов с образованием олефинов, изомеризации олефинов с образованием внутренних олефинов и олигомеризации полученных *in situ* олефинов посредством дегидратации с образованием выходящего потока, содержащего моноолефиновые углеводороды. Предпочтительно спиртовая подача представляет собой смесь спиртов, таких как C₂-C₇ спирты или C₄-C₆ спирты, обеспечивающую получение смеси разветвленных углеводородов, которую можно непосредственно использовать в качестве реактивного топлива без смешивания. Раскрытый способ получения реактивного и других видов тяжелого топлива включает: (i) в реакционной зоне приведение смеси двух или более C₂-C₁₁ спиртов, включающей по меньшей мере один вторичный спирт, в контакт с твердым катализатором, имеющим активность для дегидратации спиртов с получением олефинов и воды, (ii) олигомеризацию олефинов, полученных *in situ* из реакции дегидратации, и (iii) изомеризацию полученных олефиновых олигомеров и олефинов с получением внутренних олефинов, чтобы получить моноолефиновые углеводороды. Кроме того, указано, что C₂-C₁₁ спирты получают посредством ферментации биомассы или газификации биомассы с получением синтез-газа, за которой следует модифицированный синтез Фишера-Тропша.

В US 9688590 B2 раскрыто производство реактивного и других видов тяжелого топлива из изобутанола.

В US 8329970 B2 раскрыт способ деоксигенации материалов биологического происхождения. Изобретение относится к способу деоксигенации материалов биологического происхождения, и в частности, к удалению кислорода из органических соединений, полученных из биомассы с помощью монооксида углерода с получением линейных и разветвленных углеводородов, подходящих в качестве биотоплива или компонента для составления смеси, или компонентов биотоплива, такого как газ, бензин, дизельное топливо, авиационное топливо, а также в качестве растворителей. Способ включает приведение сырья в контакт с монооксидом углерода в присутствии катализатора, содержащего металл, выбираемого из группы, состоящей из рутения, марганца, родия, рения, осмия, иридия, молибдена, меди, цинка, палладия, платины и кобальта, в присутствии воды, в щелочных условиях при температуре от 150 до 350°C и давлении от 10 кПа до 15 МПа (от 0,1 до 150 бар), с получением углеводородов.

В WO 2020093127 A1 раскрыт способ получения возобновляемого изопарафинового соединения и применение возобновляемого изопарафинового соединения. Заявленное изобретение относится к способу получения возобновляемого изопарафинового соединения с высоким октановым числом, включающий стадию реакции Гурбе между исходной загрузкой C₅ спирта, полученного из возобновляемого исходного материала, и метанолом с получением разветвленного возобновляемого C₆ спирта; дегидратацию разветвленного возобновляемого C₆ спирта с получением C₆ олефина и гидрирование C₆ олефина с получением возобновляемого изопарафина. Также описано возобновляемое изопарафиновое соединение с высоким октановым числом, содержащее по меньшей мере 50% углерода возобновляемого природного происхождения в своем составе, и применение указанного возобновляемого парафина в бензинах общего назначения и в специальных бензинах с высокими эксплуатационными характеристиками, таких как авиационный бензин.

Помимо вышеотмеченных документов, следующие документы, отмеченные ниже, имеют отношение к заявленному изобретению.

Существует ряд патентов, связанных с гидроформилированием легких олефинов, включающих этилен и пропилен.

В GB 1086100 раскрыт способ получения альдегидов посредством гидроформилирования олефинов: проводят реакцию этилена или пропилена со смесью монооксида углерода и водорода, а также инертного газа в присутствии катализатора, содержащего кобальт, при давлении, не превышающем 20 МПа и температуре 135°C.

Содержание водорода в общем количестве газа в реакторе составляет от 30 до 45 мол.%, а инертный газ составляет от 5 до 15 мол.%. В качестве инертного газа можно использовать метан, этан или азот. В раскрытом способе гидроформилирования можно использовать стандартные кобальтсодержащие катализаторы гидроформилирования, такие как ацетат кобальта, оксид кобальта, нафтенат кобальта, формиат кобальта, карбонил или гидрокарбонил кобальта, олеат кобальта и карбонат кобальта.

В JP2006160746 раскрыт способ гидроформилирования, характеризующийся добавлением альдегида на стадии синтеза. Выполнение гидроформилирования с использованием не модифицированного кобальтового комплекса в качестве катализатора, так же как и присутствие альдегидов в сырье, повышает селективность образования целевого продукта в диапазоне от 0,5 до 20 мол.%. Способ относится к гидроформилированию олефинов, имеющих от 7 до 25 атомов углерода.

В CN1168129 раскрыт способ, обеспечивающий гидроформилирование углеводородного потока, включающего поток, содержащий от 27,5 до 75 мас.% этилена и общее количество олефина вплоть до 80 мас.%, исходя из общего содержания углеводородов. Затем в присутствии родийсодержащего катализатора его приводят в контакт с синтез-газом и извлекают продукт гидроформилирования. Катализатор получали в автоклаве емкостью 500 мл, снабженном системой непрерывной подачи газа с контролем обратного давления. 201 г тетраглима, 15,6 г трифенилфосфина и 0,70 мг родия смешивали в азоте. Рас-

твор катализатора переносили в автоклав в азоте, и автоклав продували азотом, а затем поток газа вводили в бойлер, как указано в табл. 1. Затем давление устанавливали на 1000 кПа (абсолютное давление) и включали контроль обратного давления, после чего автоклав и его содержимое нагревали вплоть до 100°C. При содержании катализатора 85 частей на миллион степень конверсии олефинов в реакции гидроформилирования достигала 65%.

В CN 101768062 А раскрыт способ гидроформилирования с использованием водорастворимого комплекса на основе фосфина родия. Способ осуществляют в реакторе со статическим перемешиванием, и он включает одновременное образование пропаналя и бутаналя. Изобретение представляет собой непрерывный способ, водный раствор катализатора рециркулируют посредством насоса, объемная скорость водного раствора катализатора в реакторе со статическим перемешиванием составляет от 0,2 до 1,2 м/с. Время пребывания реакционной жидкости в циркуляционном баке составляет 10-20 секунд. Молярное отношение олефина к газообразному водороду и монооксиду углерода в подаваемой смеси составляет 1:(1,0-1,1):(1,0-1,1). Реакционное давление гидроформилирования составляет от 1,4 МПа до 2,5 МПа, и температура реакции составляет от 70 до 110°C. Поскольку гидроформилирование является сильно экзотермической реакцией, предполагается отвод тепла из реактора. Степень конверсии олефинов согласно заявленному способу гидроформилирования составляет 96,2%, а селективность составляет 95%.

В CN102115433 раскрыт способ синтеза пропаналя на катализаторе, который представляет собой трифенилфосфинродий. В этом катализаторе концентрация родия составляла 100 частей на миллион, а концентрация трифенилфосфина составляла 2,0%. Синтез пропаналя осуществляли при давлении 1,5 МПа и температуре 80°C. Выход пропаналя достигал 99,6%.

В RU 2354642 C2 раскрыт способ гидроформилирования C₂-C₂₀ олефинов, характеризующийся тем, что олефины подвергают гидроформилированию в присутствии каталитической системы, содержащей родий, полифосфитный лиганд и промотирующий лиганд, содержащий фосфор. Приведены формулы полифосфитного лиганда и промотирующего лиганда.

В RU2561171 C1 раскрыт способ непрерывного двухстадийного гидроформилирования C₃-C₄ олефинов и технологическую установку для получения C₄-C₅ альдегидов. Гидроформилирование олефинов осуществляют с использованием рециркулирующего раствора катализатора, содержащего комплекс родия, фосфорорганические лиганды, полученные альдегиды и тяжелые побочные продукты.

Более того, в RU2585285 C1 раскрыт способ непрерывного гидроформилирования C₂-C₈ олефинов с использованием отделения наночастиц тяжелых продуктов от рециркулирующего раствора катализатора, содержащего комплекс родия с фосфитным лигандом. Раскрытый способ позволяет снизить потери каталитически активного комплекса родия и фосфорорганического лиганда при удалении тяжелых продуктов конденсации альдегидов.

Также, в RU2602239 C1 раскрыт способ гидроформилирования C₆-C₉ олефинов с получением C₇-C₁₀ спиртов. При гидроформилировании C₆-C₉ олефинов используют каталитическую систему, состоящую из соединения кобальта при концентрации от 0,15 до 0,40 мас.% и фосфорорганический лиганд, который представляет собой трифенилфосфин в молярном отношении к кобальту от 1 до 1,2. Спирты получали при температуре от 170 до 190°C и давлении синтез-газа от 5 до 10 МПа. Степень конверсии C₆-C₉ олефинов составляет вплоть до 99%, а выход C₇-C₁₀ спиртов составляет по меньшей мере 90%.

В RU 2051734 C1 раскрыт катализатор конверсии этанола с получением ацетона и диоксида углерода с использованием катализатора, содержащего 96,5-97,9% оксида цинка ZnO и 2,1-3,42% оксида церия CeO₂.

В RU 0002619951 раскрыт двухстадийный способ получения пропионового альдегида. Способ включает стадию гидрирования диоксида углерода с получением синтез-газа в присутствии катализатора, содержащего металлический кобальт, нанесенный на металлоорганическую каркасную структуру. В качестве катализатора гидроформилирования использовали металлический родий, нанесенный на носитель. Способ осуществляли в двухполочном проточном реакторе при давлении от 2 до 4 МПа (от 20 до 40 атм.) путем приведения стационарного слоя катализатора, содержащего кобальт, размещенного на верхней полке реактора и нагретого до температуры 500°C, со смесью исходных материалов H₂ и CO₂ при объемном расходе подаваемого газа 500-1000 ч⁻¹. После этого полученные реакционные газы, нагретые до температуры от 500 до 520°C, содержащие смесь CO+H₂+CO₂, смешивали с холодным этиленом, подаваемым в пространство между полками. Полученную газовую смесь в отношении CO:H₂:C₂H₄=1:(1-2):1 подавали на нижнюю полку реактора при температуре от 170 до 230°C для взаимодействия с родий-содержащим катализатором, размещенным там. Предложенные способы обеспечивают увеличение селективности образования целевого продукта вплоть до 58,1% и выхода вплоть до 20,1%, гарантируя утилизацию парникового газа CO₂.

Следует отметить, что наиболее крупномасштабным и наиболее промышленно развитым способом переработки биомассы в спирты в настоящее время является способ получения этанола.

Этанол в настоящее время используют в бензине, как отдельно, так и в форме простых эфиров для увеличения октанового числа. Однако более широкое применение этанола в бензине ограничено пределом содержания кислорода, которое регулируют соответствующими стандартами.

В то же время известно, что этанол, так же как и C_3 - C_5 спирты, можно получить посредством биосинтеза и переработать в моторное топливо, не содержащее кислород, см., например, "Конверсии смесей C_2 - C_8 олефинов в реактивное топливо и/или дизельное топливо при высоком выходе из спиртов на биоснове" WO 2018071905 A1, US2020010767 A1. Способ состоит в получении C_8 - C_{16} парафинов посредством обработки C_2 - C_5 спиртов, полученных ферментацией углеводов, экстрагированных из биомассы. Таким образом полученные парафины можно использовать для получения моторного топлива. Способ демонстрирует возможность получения углеводородов, которые можно использовать в качестве компонентов моторного топлива. Более того, указанный способ прямо указывает на потребность использования C_2 - C_5 спиртов, полученных из биомассы, в получении моторного топлива. Также в документе предложено использовать олигомеризацию C_2 - C_8 олефинов для получения высших олефинов C_{12} - C_{16} . Также в указанном документе предложено использовать гидрирование C_8 - C_{16} олефинов для получения C_8 - C_{16} парафинов.

Цели изобретения

Задачи, решаемые настоящим изобретением являются следующими:

- разработка способа конверсии этилового спирта в высшие спирты, включая C_3 - C_8 спирты;
- разработка способов получения C_3 - C_8 спиртов, в первую очередь, разветвленных спиртов;
- улучшение технологии гидроформилирования C_2 - C_3 олефинов, включая цель увеличения выхода C_4 - C_8 разветвленных альдегидов;
- разработка технологии олигомеризации низших олефинов с получением высших олефинов, обеспечивая получение фракций высших разветвленных олефинов с содержанием линейных молекул не выше 5% и не содержащих ароматических и циклических соединений;
- разработка способов получения C_6 - C_{24} разветвленных парафинов, в которых количество ряда различных соединений составляет не менее 50 и предпочтительно более 100, и содержание линейных молекул не превышает 5%, и они не содержат ароматических и циклических соединений;
- разработка способов получения C_7 - C_{16} простых эфиров разветвленной структуры;
- разработка способов получения и композиций с октановым числом по исследовательскому методу (RON) по меньшей мере 95 и не содержащих ароматических соединений;
- разработка способов получения и композиций керосиновых углеводородных фракций, главным образом разветвленной структуры, не содержащих ароматических соединений;
- разработка способов получения и композиций керосина, содержащего углеводородные фракции, главным образом разветвленной структуры, и имеющих содержание ароматических соединений от 8 об.% до 25 об.%;
- разработка способов получения дизельного топлива и композиций дизельного топлива, которые не содержат ароматических соединений;
- разработка технологии получения бензина, керосина и дизельного топлива с использованием исходных материалов биологического происхождения.

Краткое описание изобретения

Чтобы достичь одной или более из вышеуказанных целей обеспечивают следующий способ получения из этанола моторного топлива, выбираемого из бензина, керосина и дизельного топлива, который включает следующие взаимосвязанные стадии:

- стадия 1.1: конверсия смеси этанола и воды с получением: изопропанола и C_5 спиртов; ацетальдегида; смеси C_1 - C_4 парафинов и C_2 - C_4 олефинов; смеси диоксида углерода и водорода;
- стадия 1.2: конверсия смеси диоксида углерода и водорода, полученной на стадии 1.1, дополнительного количества водорода и смеси C_1 - C_4 парафинов с получением синтез-газа;
- стадия 1.3: конверсия этанола и C_3 - C_8 спиртов, включающих C_5 спирты, полученные на стадии 1.1, с получением: C_2 - C_8 олефинов, включающих этилен и пропилен;
- стадия 1.4: конверсия смеси непрореагировавшего этанола со стадии 1.1, изопропанола, полученного на стадии 1.1, этилена, полученного на стадии 1.3, с использованием реакции теломеризации, с получением вторичного бутанола и третичных C_5 - C_8 спиртов, причем третичные C_5 и C_7 спирты получают из изопропанола, а третичные C_6 и C_8 спирты получают из этанола, при этом получаемый вторичный бутанол направляют на стадию 1.3;
- стадия 1.5: конверсия третичных C_5 - C_8 спиртов, полученных на стадии 1.4, посредством дегидратации в C_5 - C_8 олефины;
- стадия 1.6: конверсия первой части C_5 - C_8 олефинов, полученных на стадии 1.5, посредством олигомеризации в C_{10} - C_{24} олефины;
- стадия 1.7: конверсия C_{10} - C_{24} олефинов, полученных на стадии 1.6, посредством гидрирования с использованием водорода, полученного со стадии 1.1, в C_{10} - C_{24} парафины;
- стадия 1.8: конверсия синтез-газа, полученного на стадии 1.2, этилена, полученного на стадии 1.3, пропилена, полученного на стадии 1.3, и ацетальдегида, полученного на стадии 1.1, посредством гидроформилирования и альдольной конденсации с получением смеси C_3 - C_4 альдегидов и C_5 - C_8 альдолов, после этого указанную смесь C_3 - C_4 альдегидов и C_5 - C_8 альдолов гидрируют с получением C_3 - C_8 спиртов, которые направляют на стадию 1.3 для получения C_3 - C_8 олефинов, где ацетальдегид образует C_5 спирт,

этилен со стадии 1.3 образует C_3 и C_6 спирты, и пропилен со стадии 1.3 образует C_4 и C_8 спирты, и этилен и пропилен со стадии 1.3 образуют C_7 спирт;

стадия 1.9: конверсия C_2 - C_8 олефинов со стадии 1.3, посредством олигомеризации в C_6 - C_{24} олефины;

стадия 1.10: конверсия C_6 - C_{24} олефинов, полученных на стадии 1.9, и водорода посредством гидрирования в C_6 - C_{24} парафины;

стадия 1.11: конверсия непрореагировавших C_2 - C_5 олефинов со стадии 1.9 и смеси C_2 - C_4 олефинов и C_1 - C_4 парафинов, полученных на стадии 1.1, посредством ароматизации, с получением C_7 - C_{12} ароматических углеводородов, водорода и смеси C_1 - C_4 парафинов, где первую часть полученного водорода направляют на стадию 1.10, а оставшуюся вторую часть полученного водорода и смесь C_1 - C_4 парафинов направляют на стадию 1.2;

стадия 1.12: конверсия оставшейся второй части смеси C_5 - C_8 олефинов, полученной на стадии 1.5, и части C_2 - C_8 спиртов со стадии 1.3 в C_7 - C_{16} простые эфиры, и

стадия 1.13: конверсия C_{10} - C_{24} парафинов, полученных на стадии 1.7, и C_6 - C_{24} парафинов, полученных на стадии 1.10, с получением C_6 - C_{10} бензиновой, C_{11} - C_{18} керосиновой и C_{19} - C_{24} дизельной фракций моторного топлива; конверсия C_7 - C_{12} ароматических углеводородов, полученных на стадии 1.11, с получением C_7 - C_8 бензиновой и C_9 - C_{12} керосиновой фракций моторного топлива, и конверсия C_7 - C_{16} простых эфиров, полученных на стадии 1.12, с получением C_7 - C_{10} бензиновой и C_{11} - C_{16} дизельной фракций моторного топлива, а также смешивание их выбранных фракций с получением моторного топлива, выбираемого из бензина, керосина и дизельного топлива.

Был разработан способ получения моторного топлива из этанола, в котором технологический процесс конверсии этанола в моторное топливо осуществляют следующим образом.

Этанол подвергают конверсии в C_3 - C_8 спирты по двум различным маршрутам.

В одном маршруте смесь этанола и воды при 500-515°C приводят в контакт с гетерогенным катализатором, состоящим из следующих оксидов металлов: от 60 до 63 мас.% ZnO; от 1 до 6 мас.% CeO₂; от 12 до 18 мас.% MgO; от 13 до 23 мас.% Al₂O₃, где доли рассчитаны в пересчете на оксид металла, с получением жидкой реакционной среды, состоящей главным образом из воды и ацетона, а также ацетальдегида и диэтилкетона. Кроме того, получают газовую реакционную смесь, состоящую главным образом из диоксида углерода и водорода, а также C_2 - C_4 олефинов и C_1 - C_4 парафинов. Ацетон и диэтилкетон затем гидрируют с получением изопропанола и 3-пентанола. Ацетальдегид затем используют в альдольной конденсации с пропаналем с получением 2-метилбутенала, который гидрируют с получением 2-метилбутилового спирта. Смесь C_2 - C_4 олефинов и C_1 - C_4 парафинов используют в процессе ароматизации для получения ароматических соединений. Диоксид углерода и водорода преобразуют в синтез-газ в присутствии Cu или Ni катализаторов.

После этого этанол и изопропанол в присутствии ди-трет-амилпероксида взаимодействуют с этиленом с образованием втор-бутанола, а также третичных C_5 - C_8 спиртов.

В другом маршруте C_3 - C_8 спирты получают посредством гидроформилирования этилена или пропилена, полученных посредством дегидратации этанола или пропанола в присутствии катализатора гамма Al₂O₃, синтез-газом, полученным из диоксида углерода и водорода. Гидроформилирование этилена или пропилена осуществляют в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого родиевого катализатора. В этом случае концентрация родия в водной фазе составляет от 30 до 50 частей на миллион. В качестве лиганда используют натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты: от натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты до тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3"-трисульфоновой кислоты. Способ получения пропионового альдегида или бутилальдегида осуществляют при температуре от 45 до 90°C и давлении от 1,0 до 3,0 МПа. Полученные ацетальдегид, пропионовый альдегид и н-бутилальдегид обрабатывают посредством перекрестной альдольной конденсации в присутствии гетерогенного гранулированного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0% при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа. Полученную смесь альдегидов и C_3 - C_8 альдолей затем гидрируют с получением C_3 - C_8 спиртов.

Более того, было обнаружено, что гидроформилирование этилена или пропилена, полученных посредством дегидратации этанола или пропанола, синтез-газом, полученным из диоксида углерода и водорода, можно выполнять в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого кобальтового катализатора. При использовании кобальтового катализатора концентрация металла в водной фазе составляет от 0,1% до 1,0%. В этом случае в качестве лиганда используют натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты: от натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты до тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3"-трисульфоновой кислоты.

Гидроформилирование этилена или пропилена осуществляют при температуре от 120 до 145°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Было продемонстрировано, что помимо образования пропионового альдегида или бутилальдегида, в реакционной среде происходит конденсация указанных альдегидов с получением 2-метилпентенала или 2-этилгексенала. Гидрирование полученной смеси альдегидов и альдолей обеспечивает получение смесей C_3 - C_8 спиртов.

C₂-C₈ олефины, полученные дегидратацией первичных и вторичных C₂-C₈ спиртов подвергают олигомеризации в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Се в количестве от 0,1 до 1,5%, при температуре 250-350°C и давлении от 2,0 до 5,0 МПа с получением C₆-C₂₄ олефинов. Непрореагировавшие C₂-C₅ олефины из реакции олигомеризации используют в качестве исходного материала для получения ароматических C₇-C₁₂ соединений в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,5 до 5,0 МПа.

C₅-C₈ олефины, полученные посредством дегидратации третичных C₅-C₈ спиртов, подвергают олигомеризации в присутствии гетерогенного катализатора, который представляет собой ионообменную смолу в форме катионита, например, Amberlite15, при температуре 70-120°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа с получением C₁₀-C₂₄ олефинов. Непрореагировавшие C₅-C₈ олефины из реакции олигомеризации и пропорциональную часть первичных и вторичных C₅-C₈ спиртов используют в качестве источника материала для получения C₇-C₁₆ простых эфиров в присутствии ионообменной смолы, например, в форме катионита, Amberlite15, при температуре от 70 до 120°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа.

C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ олефины подвергают гидрированию в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего оксиды NiO, Cu и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, при температуре от 150 до 200°C и давлении 4,5 до 5,0 МПа с получением C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ парафинов. После этого C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ парафины направляют на ректификацию для получения C₆-C₁₀ бензиновой, C₁₁-C₁₈ керосиновой и C₁₉-C₂₄ дизельной фракций. Выделенную бензиновую фракцию C₆-C₁₀ парафинов смешивают с C₇-C₁₀ простыми эфирами и/или C₇-C₈ ароматическими углеводородами с получением бензина, соответствующего текущему стандарту EN228, однако, с октановым числом RON, составляющим по меньшей мере 100, и октановым числом, рассчитанным по моторному методу (MON), составляющим по меньшей мере 93. Отделенную керосиновую фракцию C₁₁-C₁₈ парафинов смешивают с C₉-C₁₂ ароматическими углеводородами с получением керосина, соответствующего текущему стандарту для Jet A-1. Выделенную дизельную фракцию C₁₉-C₂₄ парафинов смешивают с C₁-C₁₆ простыми эфирами с получением дизельного топлива, соответствующего текущим стандартам.

Способ, разработанный для получения моторного топлива из этанола, так же как и предложенная схема технологического процесса конверсии этанола, позволяет обеспечить промышленное производство экологически безопасного керосина, а также бензина и дизельного топлива.

Краткое описание приложенных чертежей

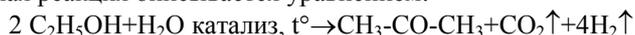
На чертеже показана блок-схема способа по изобретению.

Подробное описание изобретения

На чертеже представлена схема по изобретению, разработанная для конверсии этанола в моторные топлива, и в частности, в керосин.

Сырьем для получения керосина и других моторных топлив по изобретению является этанол. Предпочтительный этанол способа производства моторных топлив по изобретению получают из древесины или отходов жизнедеятельности человека. Для повышения экономической эффективности предлагаемого способа конверсии этанола в моторное топливо в качестве дополнительного сырья наряду с диоксидом углерода и метаном, полученными при производстве этанола, можно использовать сивушные масла. Также согласно изобретению рекомендуется использовать электроэнергию, полученную из экологически чистых источников и отходов растительной биомассы, в качестве энергоресурса для способа конверсии этанола в моторное топливо по настоящему изобретению.

Из уровня техники известно, что ацетон можно получить из этилового спирта с высоким выходом, т.е. 95% от теоретического. Пары этилового спирта в смеси с водяным паром направляют при температуре 400-425°C через катализатор, содержащий 54% оксидов железа и хрома, 8% оксида меди и 38% карбоната кальция. Суммарная реакция описывается уравнением:



Как указано в одном из приведенных выше источников, RU 2051734 C1, ацетон является практически единственным жидким продуктом реакции в присутствии катализатора, состоящего из ZnO в количестве 96,5-97,9%, и СеO₂ в количестве 2,1-3,42%.

На стадии 1.1 заявленного способа получения моторного топлива водный раствор этанола превращают в смесь ацетона, ацетальдегида, диэтилкетона и спиртов C₃-C₅ в присутствии специально разработанного катализатора при температуре от 500 до 515°C и давлении от 0,9 до 1,1 МПа. Состав катализатора является следующим: 60-63 мас.% ZnO; от 1 до 6 мас.% СеO₂; от 12 до 18 мас.% MgO; 13-23 мас.% Al₂O₃. Кроме того, часть этанола в этих условиях превращается в диоксид углерода, водород и смесь C₂-C₄ олефинов и C₁-C₄ парафинов.

Конверсия этанола с получением смеси вышеперечисленных продуктов в присутствии используемого катализатора является неожиданной и открывает новые возможности для получения углеводородов, которые можно использовать в керосине.

В предпочтительном воплощении заявляемого способа смесь этанола и воды, содержание которой составляет от 25% до 35% от общего объема смеси, приводят в контакт при давлении 0,5-1,5 МПа и температуре 500-515°C с гетерогенным катализатором, состоящим из следующих оксидов металлов: 60-63 мас.% ZnO, 1-6 мас.% CeO₂, 12-18 мас.% MgO, 13-23 мас.% Al₂O₃, с долями в расчете на оксид металла, при этом на катализатор подают смесь этанола с водой из расчета 0,5-0,9 л на 1 л катализатора в час. Ацетон и диэтилкетон, полученные в процессе, выделяют из реакционной смеси, гидрируют при температуре 100-150°C и давлении 0,5-0,9 МПа в присутствии катализатора, содержащего оксиды Cu и Cr₂O₃ в молярном отношении 1:1, водородом, который также получают из смеси этанола и воды. Это приводит к получению изопропанола и 3-пентанола. Смесь C₃-C₅ спиртов используют для получения соответствующих олефинов путем дегидратации в присутствии катализатора гамма Al₂O₃. Изопропанол, выделенный из реакционной среды, используют для получения третичных C₅-C₇ и C₇₊ спиртов. Кроме того, контакт катализатора, состоящего из следующих оксидов металлов: 60-63 мас.% ZnO, 1-6 мас.% CeO₂, 12-18 мас.% MgO, 13-23 мас.% Al₂O₃, с долями в расчете на оксид металла, со смесью этанола и воды приводит к образованию ацетальдегида, который выделяют из реакционной среды и используют в альдольной конденсации с пропаналем для получения 2-метилбутенала. Затем 2-метилбутеналь гидрируют с получением 2-метилбутанола. Особенно важным для заявляемого способа является возможность конверсии смеси этанола и воды с получением углекислого газа и водорода при контакте с катализатором, состоящим из следующих оксидов металлов: 60-63 мас.% ZnO, 1-6 мас.% CeO₂, 12-18 мас.% MgO, 13-23 мас.% Al₂O₃, с долями в расчете на оксид металла. На стадии 1.2 способа по изобретению указанные диоксид углерода и водород превращают в воду и монооксид углерода в присутствии катализатора, содержащего 5-10% Cu, нанесенного на Al₂O₃, при температуре 550-600°C и давлении P=1,0-5,0 МПа, либо с помощью катализатора, содержащего оксиды NiO, Cu и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, превращают при температуре 900-1000°C и давлении P=0,1-0,5 МПа в смесь монооксида углерода и водорода. Монооксид углерода и водород используют на стадии 1.2 способа по изобретению для получения синтез-газа.

Дегидратацию этанола проводят на стадии 1.3 способа по изобретению для получения олефинов в присутствии катализатора гамма Al₂O₃ в проточном реакторе непрерывного действия при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,5 до 3,5 МПа.

В реакторе дегидратации образуются этилен и вода. Реакционная смесь из реактора дегидратации поступает в ректификационную колонну, где от полученной воды отделяют этилен. Воду направляют на получение водного раствора этанола в процессе производства ацетона.

Этилен, полученный дегидратацией этанола, направляют на стадию 1.4 способа по изобретению для проведения реакции теломеризации или на стадию 1.8 способа по изобретению для проведения реакции гидроформилирования.

Пропилен, полученный дегидратацией n-пропанола или изопропанола, направляют на стадию 1.8 способа по изобретению для проведения реакции гидроформилирования. C₃-C₈ спирты, полученные в способе получения моторного топлива по изобретению, перерабатывают на стадии 1.3 способа по изобретению в соответствующие C₃-C₈ олефины аналогичным образом с использованием гамма Al₂O₃ в качестве катализатора. C₂-C₈ олефины, полученные на стадии 1.3 способа по изобретению, направляют на стадию 1.9 способа по изобретению для проведения реакции олигомеризации с получением C₆-C₂₄ олефинов.

Гидроформилирование этилена, полученного при дегидратации этанола на стадии 1.3 способа по изобретению, проводят на стадии 1.8 способа по изобретению в присутствии либо родиевого, либо кобальтового катализатора. Процесс гидроформилирования этилена проводят в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого катализатора. При использовании родиевого катализатора концентрация металла по отношению к жидкой фазе составляет от 30 до 50 частей на миллион. В качестве лиганда при этом используют натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты: от натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты до тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3"-трисульфоновой кислоты в отношении 30:1 к металлическому родию. Процесс проводят в реакторе с мешалкой при температуре от 45 до 90°C и давлении от 1,0 до 3,0 МПа. Молярное соотношение исходных газов C₂H₄:CO:H₂=(от 1 до 1,1):1:1 поддерживается расходомерами.

В предпочтительном воплощении способа по изобретению для снижения потерь катализатора органическую фазу, полученную в процессе гидроформилирования этилена, отделяют от водной фазы, содержащей растворенный Rh-катализатор, с помощью высокопроизводительного центробежного сепаратора.

Полученная реакционная масса поступает в высокопроизводительный центробежный сепаратор, где разделяется на три фазы: газовую фазу, содержащую непрореагировавший этилен, монооксид углерода и водород; жидкую органическую фазу, содержащую в основном пропаналь, и жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый родиевый катализатор. Газовую фазу и жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования с помощью дозирующих устройств.

Жидкую органическую фазу, состоящую в основном из пропанола, направляют в реактор, запол-

ненный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Се в количестве от 0,1 до 1,5%, где пропаналь превращают в 2-метилпентаналь при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа.

Жидкую органическую фазу, содержащую в основном 2-метилпентаналь, а также пропаналь, направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, Cu и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, где 2-метилпентаналь и пропаналь при температуре от 150 до 200°C и давлении от 4,5 до 5,0 МПа превращают в 2-метилпентанол и пропанол.

Далее пропаналь, полученный гидроформилированием, смешивают с ацетальдегидом, полученным по способу конверсии этанола в ацетон по изобретению, и используют для получения 2-метилбутенала. Для этого смесь ацетальдегида и пропаналя в молярном отношении 1:1 направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Се в количестве от 0,1 до 1,5%, где смесь исходных альдегидов при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа подвергают конверсии в 2-метилбутеналь. Реакционную массу, содержащую 2-метилбутеналь, направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, Cu и Cr₂O₃ в молярном отношении 1:1:1, где 2-метилбутеналь превращают в 2-метилбутанол при температуре от 100 до 200°C и давлении от 5,0 до 9,0 МПа.

Гидроформилирование пропилена, полученного на стадии 1.3 способа по изобретению дегидратацией n-пропанола или изопропанола в присутствии родиевого катализатора, предпочтительно проводят следующим образом. Пропанол, полученный гидрированием пропаналя, или изопропанол, полученный гидрированием ацетона, подвергают дегидратации. Дегидратацию пропиловых спиртов проводят с использованием гетерогенного катализатора гамма Al₂O₃ при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,1 до 1,0 МПа. Пропилен, полученный дегидратацией пропилового или изопропилового спиртов, отделяют от воды и направляют на гидроформилирование.

Гидроформилирование пропилена проводят в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого родиевого катализатора. При использовании родиевого катализатора гидроформилирования пропилена концентрация металла по отношению к жидкой фазе составляет от 30 до 50 частей на миллион. В этом случае в качестве лиганда используют натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты: от натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты до тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3"-трисульфоновой кислоты в отношении 30:1 с металлическим родием. Процесс проводят в реакторе с мешалкой при температуре от 70 до 90°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Молярное соотношение исходных газов C₃H₆:CO:H₂=(1-1,1):1:1 поддерживают расходомерами.

Для увеличения скорости реакции гидроформилирования пропилена и увеличения выхода изобутанала к водорастворимому Rh катализатору добавляют C₂-C₃ спирты в объемном отношении H₂O:(C₂-C₃)=(0,95-0,65):(0,05-0,35).

Кроме того, для снижения потерь катализатора органическую фазу, полученную при гидроформилировании пропилена, отделяют от водной фазы, содержащей растворенный Rh катализатор, с помощью высокоэффективного центробежного сепаратора.

Полученную реакционную массу направляют в высокоэффективный центробежный сепаратор для разделения реакционной массы на три фазы: (i) газовую фазу, содержащую непрореагировавший пропилен, монооксид углерода и водород, (ii) жидкую органическую фазу, содержащую в основном бутаны, и (iii) жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый родиевый катализатор. Газовую фазу и жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования с помощью дозирующих устройств.

Жидкую органическую фазу, содержащую n-бутаналь и изобутаналь в массовом отношении (2-3):1, подают в реактор, заполненный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Се в количестве от 0,1 до 1,5%, где при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа бутаналь превращают в 2-этилгексеналь.

Жидкую органическую фазу, содержащую в основном 2-этилгексеналь, а также изобутаналь, направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, Cu и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, где при температуре от 100 до 200°C и давлении от 5 до 10 МПа 2-этилгексеналь и изобутаналь превращают в 2-этилгексанол и изобутанол.

Боле того, способ по изобретению в предпочтительном воплощении предусматривает получение C₅-C₈ спиртов перекрестной альдольной конденсацией n-бутанала, ацетальдегида и пропаналя в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-7,0% Zn, или гранулированного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се. Полученные 2-метилбутеналь, 2-метилпентаналь, 2-

метилгексеналь и 2-этилгексеналь затем гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1 при температуре 150-200°C и давлении P=4,5-5,0 МПа с получением 2-метилбутанола, 2-метилпентанола, 2-метилгексанола и 2-этилгексанола.

Тот факт, что водорастворимый кобальтовый катализатор можно использовать для гидроформилирования низших C₂-C₃ олефинов, оказался неожиданным. При использовании кобальтового катализатора концентрация металла по отношению к жидкой фазе составляет от 0,1% до 1,0%. В качестве лиганда используют натриевые соли трифенилфосфина-3-сульфоноой кислоты: от натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты до тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3"-трисульфоновой кислоты в отношении (1-30):1 к металлическому кобальту. Гидроформилирование этилена проводят в реакторе с мешалкой при температуре от 120 до 140°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Соотношение исходных газов в молях: C₂H₄:CO:H₂ составляет от 1:1:1 до 1:1,5:2,5 и поддерживается расходомерами.

С целью снижения потерь катализатора органическую фазу, образующуюся при гидроформилировании этилена, отделяют от водной фазы, в которой растворен Co катализатор, с помощью высокопроизводительного центробежного сепаратора. Полученную реакционную массу направляют в высокопроизводительный центробежный сепаратор для разделения на три фазы: газовую фазу, содержащую непрореагировавший этилен, монооксид углерода и водород; жидкую органическую фазу, содержащую в основном пропаналь, 2-метилпентаналь, а также 2-метилпентаналь, и жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый кобальтовый катализатор. Газовую фазу и жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования дозирующими устройствами.

Тот факт, что 2-метилпентаналь и 2-метилпентаналь были получены непосредственно на стадии гидроформилирования, оказался неожиданным.

Жидкую органическую фазу, содержащую в основном пропаналь, а также 2-метилпентаналь и 2-метилпентаналь, подают в реактор, заполненный гранулированным катализатором, содержащим оксиды NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, где при температуре от 150 до 200°C и давлении от 4,5 до 5,0 МПа смесь альдегидов превращают в смесь соответствующих спиртов, которые представляют собой н-пропанол и 2-метилпентанол.

Гидроформилирование пропилена проводят в реакторе с мешалкой при температуре от 135 до 140°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. молярное соотношение исходных газов C₃H₆:CO:H₂ составляет от 1:1:1 до 1:1,5:2,5 и поддерживается расходомерами. В водорастворимый кобальтовый катализатор добавляют C₂-C₃ спирты в объемном отношении H₂O:(C₂-C₃)=(0,95-0,5):(0,05-0,5) для увеличения скорости реакции гидроформилирования пропилена и увеличения выхода изобутанола. Для снижения потерь катализатора органическую фазу, образующуюся при гидроформилировании пропилена, отделяют от водной фазы, в которой растворен Co катализатор, с помощью высокоэффективного центробежного сепаратора. Полученную реакционную массу направляют в высокопроизводительный центробежный сепаратор для разделения на три фазы: газовую фазу, содержащую непрореагировавший пропилен, монооксид углерода и водород; жидкую органическую фазу, содержащую н-бутаналь, изобутаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь, а также некоторое количество соответствующих спиртов, и жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый кобальтовый катализатор. Газовую фазу и жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования с помощью дозирующих устройств. Неожиданным оказалось получение 2-этилгексанола и 2-этилгексанола, а также бутиловых спиртов и 2-этилгексанола непосредственно на стадии гидроформилирования.

Смесь н-бутанола и изобутанола отделяют ректификацией от жидкой органической фазы, содержащей н-бутаналь и изобутаналь в массовом отношении (2-3):1, а также 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь.

Смесь н-бутанола и изобутанола направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%, где при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа н-бутаналь превращают в 2-этилгексеналь.

Полученные таким образом альдегиды затем объединяют в общую смесь, содержащую изобутаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь. Эту смесь альдегидов направляют в реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, где при температуре от 150 до 200°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа изобутаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь превращают в смесь соответствующих спиртов, а именно: изобутанола и 2-этилгексанола.

Более того, в предпочтительном воплощении способ по изобретению обеспечивает получение C₃-C₆ спиртов следующим образом. Для получения C₅ спирта, а именно, 2-метилбутанола, вместе с газообразным сырьем подают ацетальдегид при температуре 120-140°C и давлении P=2,0-5,0 МПа при молярном отношении (C₂H₄:CO:H₂):(C₂H₄O)=1:0,5 к водорастворимому Co катализатору при реакции гидроформилирования этилена синтез-газом. При этом образуются пропаналь, 2-метилпентаналь и 2-метилпентаналь, а также 2-метилбутаналь, образующийся в результате перекрестной альдольной конденсации ацетальдегида с пропаналем. Затем полученную смесь пропанола и C₅-C₆ альдолей гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотно-

шении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении $P=4,5-5,0$ МПа для получения смеси C_3-C_6 спиртов, содержащей 2-метилбутанол.

Аналогичным образом для получения C_7 спиртов, а именно 2-метилгексанола и 2-этилпентанола, пропаналь вместе с газообразным сырьем подают в ходе реакции гидроформилирования пропилена синтез-газом при температуре 135-140°C и давлении $P=2,0-5,0$ МПа при молярном отношении $(C_3H_6:CO:H_2):(C_3H_6O)=1:(0,5-1)$ к водорастворимому Со катализатору. При этом образуются изобутаналь, 2-метилпентаналь, 2-метилпентаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь, а также 2-метилгексеналь и 2-этилпентаналь, образующиеся в результате перекрестной альдольной конденсации н-бутанала с пропаналем. Затем полученную смесь изобутанала и C_6-C_8 альдолов гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении $P=4,5-5,0$ МПа с получением смеси C_4-C_8 спиртов, содержащей, среди прочего, 2-метилгексанол и 2-этилпентанол.

При гидроформилировании этилена и пропилена используют синтез-газ, полученный посредством технологии по изобретению. Для получения синтез-газа используют диоксид углерода и водород, полученные при конверсии этанола в ацетон на стадии 1.1 способа согласно изобретению. Процесс получения синтез-газа осуществляют двумя способами. По первому способу в реактор, заполненный гранулированным катализатором, содержащим от 5 до 10% Cu, нанесенной на Al_2O_3 , подают смесь диоксида углерода и водорода в молярном отношении $CO_2:H_2=1:1$ при температуре от 550 до 600°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Полученный таким образом монооксид углерода охлаждают, отделяют от воды и направляют на стадию 1.8 способа по изобретению, в реактор гидроформилирования. Одновременно с монооксидом углерода в реактор гидроформилирования подают водород в молярном отношении $CO:H_2=1:1$.

Во втором способе в реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, подают смесь диоксида углерода и водорода в молярном отношении $CO_2:H_2=1:(2-3)$ при температуре от 950 до 1000°C и давлении от 0,1 до 0,5 МПа. Полученную таким образом смесь монооксида углерода и водорода охлаждают, отделяют от воды, диоксида углерода и метана, а затем направляют в сборную емкость для синтез-газа для корректировки состава. Одновременно со смесью монооксида углерода и водорода в сборную емкость для синтез-газа подают водород для доведения молярного отношения $CO:H_2$ до 1:1. Из сборной емкости для синтез-газа смесь монооксида углерода и водорода направляют в реактор гидроформилирования на стадии 1.8 способа согласно изобретению с помощью компрессора под давлением 3,0-5,0 МПа.

C_2-C_8 спирты, синтезированные способами согласно изобретению, могут быть превращены в моторное топливо как по отдельности, так и в виде смесей. Основной путь конверсии C_2-C_8 спиртов в высшие парафины основан на олигомеризации C_2-C_8 олефинов, которые, в свою очередь, получают дегидратацией соответствующих спиртов.

Согласно изобретению рекомендуется использовать цеолиты, модифицированные Zn и Ce, т.е. цеолитсодержащий катализатор, содержащий по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или цеолитсодержащий катализатор, содержащий по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,5% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%, в качестве катализаторов олигомеризации C_2-C_8 олефинов. Также в качестве катализаторов олигомеризации C_2-C_8 олефинов рекомендуется использовать цеолиты, модифицированные цинком и церием.

Способ получения моторного топлива по изобретению предусматривает использование в качестве исходного сырья смеси первичных и вторичных C_2-C_5 спиртов, в состав которых входят C_3-C_5 спирты, синтезированные из этанола. Для этого проводят дегидратацию первичных и вторичных C_2-C_5 спиртов с использованием катализатора гамма Al_2O_3 в проточном реакторе непрерывного действия при температуре 350-450°C и давлении 0,5-3,5 МПа с получением C_2-C_5 олефинов. Полученные таким образом C_2-C_5 олефины затем олигомеризуют в присутствии гетерогенного гранулированного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного 3,5-7,0% Zn, или гранулированного катализатора, содержащего не менее 95% ZSM-5, модифицированного 3,5-5,5% Zn и 0,1-1,5% Ce, при температуре 250-350°C и давлении $P=2,5-5,0$ МПа.

Образовавшиеся в процессе олигомеризации C_6-C_{20} олефины гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении $P=4,5-5,0$ МПа для получения смеси C_6-C_{20} парафинов, пригодных для выделения, в частности, бензиновой и керосиновой фракций моторного топлива.

Олигомеризация отдельных олефинов в присутствии цеолитсодержащего катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или цеолитсодержащего катализатора, содержащего по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5-5,5% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%, значительно отличается от процесса, в котором используют Amberlite15. Например, когда катализатор, содержащий по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, используют при олигомеризации пропилена, полученного из пропилового спирта, получают олефины в диапазоне C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, и так далее до $C_{24}H_{48}$. Гидрирование образующихся продуктов олигомеризации приводит к получению соответствующих

парафинов.

Смесь первичных и вторичных C_2-C_8 спиртов, полученную на стадии 1.3 способа по изобретению, направляют на дегидратацию с получением соответствующей смеси ненасыщенных C_2-C_8 углеводородов. В свою очередь, ненасыщенные C_2-C_8 углеводороды используют на стадии 1.9 способа по изобретению в качестве сырья для процесса олигомеризации с получением высших ненасыщенных C_6-C_{24} углеводородов или для процесса ароматизации с получением C_7-C_{12} ароматических углеводородов. Кроме того, смесь первичных и вторичных C_2-C_8 спиртов со стадии 1.3 способа по изобретению подают на стадию 1.12 способа по изобретению для получения C_7-C_{16} простых эфиров.

Дегидратацию первичных и вторичных C_2-C_8 спиртов проводят в присутствии гетерогенного катализатора $\gamma-Al_2O_3$, в проточном реакторе непрерывного действия при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,5 до 3,5 МПа.

В реакторе дегидратации образуются ненасыщенные C_2-C_8 углеводороды и вода. Реакционную смесь из реактора подают в сепаратор для отделения ненасыщенных C_2-C_8 углеводородов от образовавшейся воды. Воду направляют на утилизацию, а ненасыщенные C_2-C_8 углеводороды собирают в сборной емкости для дальнейшей переработки. Затем смесь ненасыщенных C_2-C_8 углеводородов из сборной емкости направляют на стадию олигомеризации.

Ненасыщенные C_2-C_8 углеводороды, полученные на третьей стадии способа по изобретению путем дегидратации соответствующих C_2-C_8 спиртов, направляют в реактор олигомеризации на девятой стадии способа по изобретению. Олигомеризацию ненасыщенных углеводородов проводят при температуре от 250 до 350°C и давлении от 2,0 до 5,0 МПа в присутствии гетерогенного цеолитсодержащего катализатора, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или цеолитсодержащего катализатора, содержащего по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,5% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%.

После лабораторных испытаний было установлено, что выбранный гетерогенный цеолитсодержащий катализатор, содержащий по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или цеолитсодержащий катализатор, содержащий по меньшей мере 95% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,5% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%, наиболее активны в процессах олигомеризации C_2-C_8 олефинов, полученных из первичных и вторичных C_2-C_8 спиртов. В процессе олигомеризации ненасыщенные C_2-C_8 углеводороды превращают в ненасыщенные C_6-C_{24} углеводороды.

Затем ненасыщенные C_6-C_{24} углеводороды гидрируют в присутствии катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 , в молярном соотношении 1:1:1, при температуре от 150 до 200°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа с получением смеси C_6-C_{24} парафинов. C_6-C_{24} парафины, полученные на стадии 1.9 способа по изобретению, являются исходным сырьем для получения на стадии 1.13 способа по изобретению моторного топлива, в первую очередь керосина, а также бензина и дизельного топлива.

Следует отметить, что керосин, полученный способом по изобретению, обладает рядом уникальных свойств. Исследования, проведенные автором изобретения, включая масс-спектроскопию, показывают, что состав керосина, полученного исключительно из пропилена, содержит более 150 различных C_8-C_{16} изомеров, а содержание линейных углеводородов составляет менее 5,0 мас.%. Такой керосин, полученный исключительно из пропилена, не замерзает при температуре минус 85°C, а также имеет высоту не коптящего пламени более 30 миллиметров.

Непрореагировавшие на стадии 1.9 ненасыщенные C_2-C_5 углеводороды используют в качестве сырья на стадии 1.11 способа по изобретению в процессе ароматизации с получением C_7-C_{12} ароматических соединений.

Ненасыщенные C_2-C_5 углеводороды, полученные ректификацией ненасыщенных C_6-C_{24} углеводородов, подают на стадию 1.11 способа по изобретению в реактор ароматизации. Ароматизацию ненасыщенных C_2-C_5 углеводородов проводят при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,5 до 2,0 МПа в присутствии гетерогенного цеолитсодержащего катализатора, содержащего по меньшей мере 93% из ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, в проточном реакторе непрерывного действия. Лабораторными испытаниями установлено, что выбранный катализатор наиболее активен в ароматизации первичных C_4-C_5 олефинов. В процессе ароматизации ненасыщенные C_2-C_5 углеводороды превращают в C_7-C_{12} ароматические углеводороды.

C_7-C_{12} ароматические углеводороды стадии 1.11 направляют на стадию 1.13 способа получения моторного топлива по изобретению. Кроме того, в процессе ароматизации ненасыщенных C_2-C_5 углеводородов образуется смесь газообразных продуктов. Эту смесь газообразных продуктов, состоящую из водорода и C_1-C_4 парафинов, отделяют от жидкой фазы и направляют на стадию 1.2 способа получения синтез-газа по изобретению.

Еще один способ конверсии этанола в моторное топливо по изобретению заключается в использовании реакции теломеризации для получения вторичных и третичных C_3-C_8 спиртов. Основным сырьем для этого процесса является этанол наряду со вторичными спиртами, такими как изопропанол или вторбутанол, полученный из этанола. Этанол и изопропанол подают со стадии 1.1 способа по изобретению на стадию 1.4 для теломеризации. Кроме того, в этом способе в качестве сырья используют этилен, полу-

ченный дегидратацией этанола на стадии 1.3 способа по изобретению.

Катализаторами, используемыми в реакции теломеризации, являются пероксиды третичных спиртов, в том числе трет-бутилового или трет-амилового спиртов. Массовое отношение катализатора: пероксид трет-бутилового или трет-амилового спирта к этанолу или вторичным спиртам (от 1 до 2) мас.% трет-бутил- или трет-амилпероксида к (98-99)% этанола или вторичного спирта.

Процесс проводят при перемешивании жидкой смеси пероксида трет-бутилового или трет-амилового спирта и этанола или изопропанола или смеси этих спиртов под давлением газообразного этилена $P=1,0-5,0$ МПа при температуре 100-130°C. В этих условиях изопропанол превращается в третичные C_5-C_9 спирты, а этанол - во втор-бутанол и третичные C_6-C_{10} спирты. Конверсия этанола в третичные спирты в этом процессе была неожиданной.

Полученные третичные C_5-C_8 спирты выделяют из реакционной смеси ректификацией. В процессе ректификации выделяют отдельные третичные спирты или фракции третичных спиртов. Выход третичных C_5-C_8 спиртов в пересчете на прореагировавший исходный спирт достигал более 98% при степени конверсии исходного спирта более 60%. Выход полученных третичных C_{8+} спиртов не превышал 2 мас.%.

Непрореагировавшие исходные спирты теломеризации отделяли на стадии ректификации и возвращали в процесс теломеризации или использовали в процессе получения простых эфиров. Образующиеся третичные C_{8+} спирты можно использовать в качестве кислородсодержащих присадок при производстве бензина или дизельного топлива.

Смесь третичных C_5-C_8 спиртов, полученную в описанных выше процессах, направляют на стадию 1.5 способа по изобретению на дегидратацию с получением соответствующей смеси ненасыщенных C_5-C_8 углеводородов. Дегидратацию третичных C_5-C_8 спиртов проводят в присутствии свежего или регенерированного гетерогенного катализатора гамма Al_2O_3 при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,5 МПа до достижения выхода C_5-C_8 олефинов по меньшей мере 99% исходных C_5-C_8 спиртов. Затем температуру повышают до 350-450°C и проводят дегидратацию первичных и/или вторичных C_2-C_8 спиртов, при этом процесс продолжают в присутствии того же катализатора при температуре не превышающей 450°C до достижения выхода C_2-C_8 олефинов по меньшей мере 99% исходных первичных и/или вторичных C_2-C_8 спиртов.

По завершении дегидратации первичных и/или вторичных C_2-C_8 спиртов катализатор регенерируют.

В реакторе дегидратации получают ненасыщенные C_5-C_8 углеводороды и воду. Реакционную смесь из реактора направляют в сепаратор для отделения смеси ненасыщенных C_5-C_8 углеводородов от полученной воды. Воду направляют на утилизацию, а ненасыщенные C_5-C_8 углеводороды собирают в сборной емкости для дальнейшей обработки. Далее смесь ненасыщенных C_5-C_8 углеводородов из сборной емкости направляют на стадию 1.6 способа по изобретению на олигомеризацию.

В качестве катализаторов олигомеризации C_3-C_8 олефинов рекомендуется использовать ионообменные смолы в форме катионитов, например, Amberlite15. Проведенные исследования установили, что использование Amberlite15 в качестве катализатора в процессе олигомеризации позволяет получать высшие ненасыщенные соединения путем конденсации исходного олефина в виде димеров, тримеров и т.д. То есть появляются высшие олефины с молекулярной массой, кратной этой величине исходного ненасыщенного соединения. Например, олигомеризация пропилена в присутствии катионита Amberlite15 приводит к получению олефинов C_6H_{12} , C_9H_{18} , $C_{12}H_{24}$ и т.д., вплоть до $C_{24}H_{48}$. Гидрирование полученных продуктов олигомеризации дает соответствующие парафины.

В то же время, использование Amberlite15 на стадии олигомеризации вместе со смесью по меньшей мере двух олефинов: пропилена и изобутилена, полученных из соответствующих спиртов, приводит к получению смеси высших олефинов.

Гидрирование указанной смеси высших олефинов приводит к получению смеси высших парафинов в диапазоне C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ и т.д., вплоть до $C_{24}H_{50}$.

Кроме того, ненасыщенные C_5-C_8 углеводороды, полученные на стадии 1.5 дегидратацией третичных C_5-C_8 спиртов, используют на стадии 1.6 способа по изобретению в качестве сырья в реакции олигомеризации с получением ненасыщенных $C_{10}-C_{24}$ углеводородов.

Олигомеризацию ненасыщенных C_5-C_8 углеводородов проводят в присутствии катализатора, ионообменных смол в форме катионитов, например, Amberlite15, в проточном реакторе непрерывного действия при температуре 70-120°C и давлении 1-2 МПа. Олигомеризация ненасыщенных Amberlite15 углеводородов приводит к получению смеси высших ненасыщенных углеводородов $C_{10}-C_{24}$.

Затем ненасыщенные $C_{10}-C_{24}$ углеводороды со стадии 1.6 способа по изобретению гидрируют на стадии 1.7 в присутствии катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре от 150 до 200°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа, с получением смеси $C_{10}-C_{24}$ парафинов.

$C_{10}-C_{24}$ парафины, полученные на стадии 1.7, являются исходным сырьем для производства моторного топлива, в первую очередь керосина, а также бензина и дизельного топлива на стадии 1.13 способа по изобретению. Изомерная структура этих углеводородов позволяет получать керосин и дизельное топливо с уникальными характеристиками, а также бензин без ароматических соединений с октановым чис-

лом по меньшей мере 95 RON и 91 MON. Проведенные исследования, в том числе хромато-масс-спектроскопия, показывают, что в состав керосина, полученного из трет-амилового спирта, входит более 60 различных C_{10} - C_{15} изомеров и отсутствуют линейные углеводороды. Этот керосин, полученный из трет-амилового спирта, не замерзает при температуре минус 85°C , а также имеет высоту некоптящего пламени более 30 мм.

Способ получения моторного топлива по изобретению предусматривает использование в качестве исходного сырья третичных C_5 - C_8 спиртов, синтезированных на основе этанола. Для этого C_5 - C_6 олефины выделяют ректификацией из смеси C_5 - C_8 олефинов со стадии 1.5, полученных дегидратацией третичных C_5 - C_8 спиртов, и олигомеризуют на стадии 1.6 способа по изобретению при температуре 70 - 120°C и давлении $P=1,5$ - $2,0$ МПа в присутствии катализатора, ионообменных смол в форме катионитов, например Amberlite15.

C_{10} - C_{18} олефины, полученные в процессе олигомеризации, гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150 - 200°C и давлении $P=4,5$ - $5,0$ МПа для получения смеси C_{10} - C_{18} парафинов, которая практически полностью представляет собой керосиновую фракцию моторного топлива.

Кроме того, C_7 - C_8 олефины, выделенные из смеси C_5 - C_8 олефинов, полученных дегидратацией третичных C_5 - C_8 спиртов, подвергают олигомеризации при температуре 70 - 120°C и давлении $P=1,5$ - $2,0$ МПа с использованием в качестве катализатора ионообменных смол в форме катионитов, например, Amberlite15.

C_{14} - C_{24} олефины, полученные в результате олигомеризации, гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150 - 200°C и давлении $P=4,5$ - $5,0$ МПа с получением C_{14} - C_{24} парафинов. Далее из указанной углеводородной смеси ректификацией выделяют керосиновую и дизельную фракции моторного топлива.

Способ получения моторных топлив из этанола по изобретению позволяет получать и использовать кислородсодержащие присадки, которые при использовании в бензиновых и дизельных композициях значительно улучшают качество указанных композиций. Основными кислородсодержащими присадками, которые предложено здесь использовать для улучшения свойств бензина и дизельного топлива, являются простые эфиры.

Эти простые эфиры предложено получать с использованием первичных или вторичных C_2 - C_8 спиртов, полученных способом получения моторного топлива по изобретению. Кроме того, для получения указанных простых эфиров можно использовать ненасыщенные C_5 - C_8 углеводороды, полученные дегидратацией C_5 - C_8 третичных спиртов.

Процесс получения простых эфиров осуществляют на стадии 1.12 способа по изобретению в присутствии катализатора, ионообменных смол в форме катионитов, например, Amberlite15, в проточном реакторе при температуре 50 до 100°C и давлении от $0,5$ до $1,5$ МПа. Первичные и вторичные C_2 - C_8 спирты со стадии 1.3 способа по изобретению, подаваемые на стадию 1.12, взаимодействуют с C_2 - C_8 олефинами со стадии 1.5 способа по изобретению, подаваемыми на стадию 1.12, с образованием смеси C_7 - C_{16} простых эфиров. Смесь C_7 - C_{16} простых эфиров направляют на стадию 1.13 способа получения моторного топлива по изобретению.

Как указано выше в подробном описании способа конверсии этанола в моторное топливо по изобретению, технология по изобретению предусматривает получение смесей парафинов в диапазоне C_6 - C_{24} , состоящих в основном из разветвленных углеводородов. Эти парафиновые смеси ректификацией разделяют на фракции C_6 - C_{10} , C_{11} - C_{18} и C_{19} - C_{24} , пригодные для производства бензина, керосина и дизельного топлива. Кроме того, технология производства ароматических соединений из этанола по изобретению предусматривает получение смесей ароматических углеводородов в диапазоне C_7 - C_{12} . Эти смеси ароматических углеводородов разделяют ректификацией на фракции C_7 - C_8 и C_9 - C_{12} , пригодные для получения бензина и керосина. Смешивание бензиновой фракции C_6 - C_{10} парафинов с бензиновой фракцией C_7 - C_8 ароматических углеводородов позволяет получить бензин, отвечающий всем требованиям стандарта EN 228. Смешивание керосиновой фракции C_{11} - C_{18} парафинов с керосиновой фракцией C_9 - C_{12} ароматических углеводородов позволяет получить керосин, отвечающий всем требованиям стандарта Jet A-1.

В то же время технология получения простых эфиров из этанола по изобретению предусматривает получение смесей простых эфиров в диапазоне C_7 - C_{16} . Эти смеси C_7 - C_{16} простых эфиров ректификацией разделяют на фракции C_7 - C_{10} и C_{11} - C_{16} , пригодные для получения бензина и дизельного топлива. Смешивание бензиновой фракции C_6 - C_{10} парафинов с бензиновой фракцией C_7 - C_{10} простых эфиров позволяет получить бензины, отвечающие требованиям стандарта EN 228 и не содержащие ароматических соединений, с октановыми числами RON по меньшей мере 100 и MON по меньшей мере 93. Смешивание дизельной фракции C_{19} - C_{24} парафинов с дизельной фракцией C_{11} - C_{16} простых эфиров позволяет получить дизельное топливо, отвечающее требованиям стандарта EN 590 и полностью не содержащее ароматических углеводородов.

C_6 - C_{24} парафины, полученные из первичных и вторичных C_2 - C_8 спиртов на стадиях 1.8, 1.9 и 1.10

способа конверсии этанола в моторное топливо по изобретению, и C_{10} - C_{24} парафины, полученные из третичных C_5 - C_8 спиртов на стадиях 1.5, 1.6 и 1.7 способа по изобретению, подают на стадию 1.13 для ректификации с получением C_6 - C_{10} бензиновой, C_{11} - C_{18} керосиновой и C_{19} - C_{24} дизельной фракций моторного топлива. При этом C_7 - C_{12} ароматические углеводороды, полученные из первичных и вторичных C_2 - C_5 спиртов на стадиях 1.3, 1.9 и 1.11 способа по изобретению, направляют на стадию 1.13 для ректификации с получением C_7 - C_8 бензиновой и C_9 - C_{12} керосиновой фракций моторного топлива. C_7 - C_8 ароматические углеводороды используют для производства бензина, соответствующего всем требованиям стандарта EN 228. C_9 - C_{12} ароматические углеводороды используют для производства керосина, соответствующего всем требованиям стандарта Jet A-1.

Также C_7 - C_{16} простые эфиры, полученные на стадиях 1.3, 1.4, 1.5 и 1.12 из первичных и вторичных C_2 - C_8 спиртов, и C_5 - C_8 олефины, полученные из третичных C_5 - C_8 спиртов, направляют на стадию 1.13 для ректификации и разделяют на смесь C_7 - C_{10} простых эфиров и смесь C_{11} - C_{16} простых эфиров. C_7 - C_{10} простые эфиры используют для получения высококачественного бензина, тогда как C_{11} - C_{16} простые эфиры используют для получения высококачественного дизельного топлива.

Использование простых эфиров, полученных в способе по изобретению, в составе бензинов позволяет исключить ароматические соединения из составов бензинов и снизить вредное воздействие продуктов сгорания бензинов на окружающую среду. По действующим нормам в бензине допускается содержание до 22 об.% простых эфиров. Однако необходимо соблюдать предел содержания кислорода, который для различных стандартов может быть не выше 2,7 мас.% или 3,2 мас.%.

Полученные по изобретению составы бензинов с содержанием простых эфиров не более 20 об.% обеспечивают достижение показателей RON по меньшей мере 100 и MON по меньшей мере 93, не нарушая вышеуказанных требований по содержанию кислорода.

Отличительной особенностью способа получения моторного топлива из C_6 - C_{24} парафинов, синтезированных из этанола, по изобретению, является то, что для получения бензина, полностью отвечающего требованиям действующего стандарта EN 228, C_6 - C_{10} парафиновую фракцию, выделенную из смеси C_6 - C_{24} парафинов, смешивают с фракцией C_7 - C_{10} простых эфиров, выделенных из смеси C_7 - C_{16} простых эфиров, синтезированных из этанола, и/или с фракцией C_7 - C_8 ароматических углеводородов, выделенных из смеси C_7 - C_{16} ароматических углеводородов, которые также синтезируют из этанола. При этом необходимые для смешивания C_7 - C_{16} простые эфиры получают путем этерификации первичных или вторичных C_2 - C_8 спиртов с C_5 - C_8 олефинами, полученными из третичных C_5 - C_8 спиртов.

Процесс этерификации проводят в присутствии катализатора, представляющего собой ионообменную смолу в форме катионита, например, Amberlite15, при температуре 70-120°C и давлении $P=1,5-2,0$ МПа. Для получения C_7 - C_{16} простых эфиров используют первичные или вторичные C_2 - C_8 спирты, полученные из третичных C_5 - C_8 спиртов, и C_5 - C_8 олефины, причем все сырье для производства C_7 - C_{16} простых эфиров получают из этанола.

По одному предпочтительному воплощению способа по изобретению для получения моторного топлива из C_6 - C_{24} парафинов, синтезированных из этанола, с целью получения дизельного топлива, отвечающего всем требованиям действующего стандарта EN 590, выделяют C_{19} - C_{24} парафиновую фракцию из смеси C_6 - C_{24} парафинов, смешивают с фракцией C_{11} - C_{16} простых эфиров, выделенной из смеси C_7 - C_{16} простых эфиров, при этом указанные C_7 - C_{16} простые эфиры также синтезируют из этанола. При этом необходимые для смешивания C_7 - C_{16} простые эфиры получают путем этерификации первичных или вторичных C_2 - C_8 спиртов с C_5 - C_8 олефинами, полученными из третичных C_5 - C_8 спиртов.

Этерификацию проводят в присутствии катализаторов, ионообменных смол в форме катионитов, например, Amberlite15, при температуре 70-120°C и давлении $P=1,5-2,0$ МПа. Для получения C_7 - C_{16} простых эфиров используют первичные или вторичные C_2 - C_8 спирты, полученные из третичных C_5 - C_8 спиртов, и C_5 - C_8 олефины, причем все сырье для производства C_7 - C_{16} простых эфиров получают из этанола.

Согласно предпочтительному воплощению способа по изобретению, для получения керосина, отвечающего всем требованиям существующего стандарта Jet A-1, из C_6 - C_{24} парафинов (полученных на стадиях: 1.3, 1.8, 1.9 и 1.10 из первичных и вторичных C_2 - C_8 спиртов), из C_{10} - C_{24} парафинов (полученных на стадиях: 1.4, 1.5, 1.6 и 1.7 из третичных C_5 - C_8 спиртов) и из ароматических C_7 - C_{12} углеводородов (полученных на стадиях: 1.3, 1.9 и 1.11 из первичных и вторичных C_2 - C_5 спиртов), C_{11} - C_{18} парафины, необходимые в составе керосина, полученные на стадии 1.10 и выделенные из смеси парафинов C_6 - C_{24} на стадии 1.13, C_{11} - C_{18} парафины, полученные на стадии 1.7 и выделенные из смеси C_{10} - C_{24} парафинов на стадии 1.13, и ароматические C_9 - C_{12} углеводороды, полученные на стадии 1.11 и выделенные из смеси ароматических C_7 - C_{12} углеводородов, смешивают так, чтобы концентрация ароматических соединений C_9 - C_{12} составляла 8-25 об.%, и полученная керосиновая композиция содержит по меньшей мере 100 различных углеводородов, а предпочтительно 150 различных углеводородов, и имеет минимальную высоту некопящего пламени не менее 30 мм и максимальную температуру замерзания минус 80°C.

Следует отметить, что способ получения моторного топлива по изобретению предусматривает использование не только этанола, содержащего значительное количество воды, но и этанола, содержащего большое количество сивушных масел. Также в способе конверсии этанола в моторное топливо по изо-

бретению можно использовать в качестве дополнительного сырья углекислый газ и метан, получаемые при производстве этанола.

При этом способ по изобретению не ограничивается только отраслью производства моторных топлив. Способ по изобретению превращения этанола в C_3 - C_8 содержащие альдегиды, кетоны, спирты: первичные, вторичные и третичные, олефины, а также C_6 - C_{24} содержащие олефины и разветвленные парафины может быть востребован в химической и косметической промышленности.

Реализацию заявляемого способа получения моторных топлив демонстрируют на следующих примерах.

Пример 1. Конверсия этанола с получением смеси высших спиртов и углеводородов, а также синтез-газа.

Способ конверсии этанола с получением смеси высших спиртов и углеводородов, а также синтез-газа в каскаде реакторов, заполненных соответствующими гетерогенными катализаторами. На первой стадии способа водный раствор этанола подавали в проточный реактор непрерывного действия объемом 1 л, куда загружали катализатор. Катализатор состоит из следующих оксидов металлов: от 60 до 63 мас.% ZnO; от 1 до 6 мас.% SeO_2 ; от 12 до 18 мас.% MgO; 13-23 мас.% Al_2O_3 в пересчете на оксид металла. Технологические параметры процесса варьировали в следующих пределах: температура от 500 до 515°C, давление от 0,9 до 1,1 МПа, концентрация этанола в воде от 59 до 63 мас.%, загрузка от 0,45 до 0,77 кг раствора этанола в воде на 1 л катализатора. Газообразную реакционную массу, полученную в результате взаимодействия этанола с водой, направляли на стадию 1.2 способа, а жидкую реакционную массу направляли на стадию 1.3 способа.

Газообразную реакционную массу, представляющую собой смесь водорода, диоксида углерода, насыщенных C_1 - C_4 и ненасыщенных C_2 - C_4 углеводородов, подавали на стадию 1.2 способа. Эту газообразную реакционную массу направляли в проточный реактор непрерывного действия объемом один литр, заполненный гетерогенным цеолитсодержащим катализатором, включающим по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0% катализатора. Технологические параметры процесса варьировали в следующих пределах: температура от 350 до 450°C, давление от 0,5 до 1,0 МПа. В этих условиях C_2 - C_4 олефины, содержащиеся в газообразной реакционной массе, превращались в ароматические соединения, а полученную газовую смесь направляли в абсорбер для извлечения диоксида углерода. Газовую смесь, не содержащую диоксида углерода, с содержанием водорода более 95% направляли на стадию 1.3 способа. На стадии 1.3 способа из жидкой реакционной массы, полученной на стадии 1.1 способа, выделяли ацетальдегид. После этого оставшуюся жидкую реакционную массу разделяли на органическую и водную фазы. Водную фазу, содержащую непрореагировавший этанол, возвращали в процесс для получения водного раствора этанола. Органическую фазу, представляющую собой смесь C_3 и C_5 кетонов и C_3 и C_5 спиртов, направляли на стадию гидрирования. Для этого смесь кислородсодержащих продуктов конверсии этанола подавали в проточный реактор непрерывного действия объемом 1 л, снабженный катализатором, состоящим из оксидов CuO и Cr_2O_3 в молярном отношении 1:1. Технологические параметры процесса варьировали в следующих пределах: температура от 100 до 150°C, давление от 0,5 до 0,9 МПа. Газовую смесь, полученную на второй стадии этого способа, подавали в реактор, загруженный катализатором, состоящим из оксидов CuO и Cr_2O_3 в молярном отношении 1:1, вместе со смесью жидких кислородсодержащих продуктов конверсии этанола. В этих условиях C_3 и C_5 кетоны, содержащиеся в жидкой органической смеси, превращались в соответствующие C_3 и C_5 спирты. Остаточные ненасыщенные соединения удаляли из газовой смеси, полученной в присутствии катализатора, состоящего из оксидов CuO и Cr_2O_3 в молярном отношении 1:1, гидрированием. Эта газовая смесь является прекрасным сырьем для производства синтез-газа. В табл. 1 представлены результаты нескольких экспериментов, проведенных в соответствии с описанным технологическим процессом конверсии смеси этанола и воды с получением смеси спиртов, ароматических углеводородов, а также синтез-газа.

Таблица 1

Результаты экспериментов по конверсии смеси этанола и воды в присутствии катализатора, состоящего из следующих оксидов металлов: 60-63 мас.% ZnO; от 1 до 6 мас.% CeO₂; от 12 до 18 мас.% MgO; от 23 до 13 мас.% Al₂O₃, при пропорциях, рассчитанных в пересчете на оксид металла

№ эксперимента	Длительность эксперимента в часах	Концентрация спирта, об.%	Температура реакции, °С (Давление, МПа)	Скорость подачи раствора этанола, мл/мин	Загрузка на 1 л катализатора, л/час раствора этанола
20193005	24	71,0	510 (1±0,1)	32,8	0,788
Подача	Этанол, кг	Углерод в этаноле, кг	Вода, кг		
	26,480	13,816	15,286		
Степень конверсии, %	Этанол, кг (%)	91,125 %			
	24,130 (91,125)	12,590			
Потребление	Ацетальдегид и изопропанол, кг (углерод в ацетальдегиде и изопропаноле, кг)	C ₁ -C ₄ углеводороды, кг (включая углерод, кг)	C ₅ спирты, кг (включая углерод, кг)	C ₇ -C ₁₁ ароматические соединения, кг (включая углерод, кг)	Синтез-газ, кг (Углерод в диоксиде углерода, кг)
	10,759 (6,452)	1,089 (0,891)	2,346 (1,663)	0,211 (0,190)	8,920 (3,329)
Выход %, *)	51,25	7,08	13,21	1,51	26,44
20190206	24	70,8	515 (1±0,1)	37,4	0,898
Подача	Этанол, кг	Углерод в этаноле, кг	Вода, кг		
	30,106	15,707	17,380		
Степень конверсии, %	Этанол, кг (%)	84,18 %			
	25,344 (84,18)	13,223			
Потребление	Ацетальдегид и изопропанол, кг (углерод в ацетальдегиде и изопропаноле, кг)	C ₁ -C ₄ углеводороды, кг (включая углерод, кг)	C ₅ спирты, кг (включая углерод, кг)	C ₇ -C ₁₁ ароматические соединения, кг (включая углерод, кг)	Синтез-газ, кг (Углерод в диоксиде углерода, кг)
	11,056 (6,750)	1,068 (0,878)	2,114 (1,787)	0,222 (0,200)	9,568 (3,587)
Выход %, *) примечания	51,05	6,64	13,51	1,51	27,13
№ эксперимента	Длительность эксперимента в часах	Концентрация спирта, об.%	Температура реакции, °С (Давление, МПа)	Скорость подачи раствора этанола, мл/мин	Загрузка на 1 л катализатора, л/час раствора этанола
20192903	24	65,8	500 (1±0,1)	22,1	0,518
Подача	Этанол, кг	Углерод в этаноле, кг	Вода, кг		
	16,501	8,609	11,419		
Степень конверсии, %	Этанол, кг (%)	99,01 %			
	16,337 (99,01)	8,523			
Потребление	Ацетальдегид и изопропанол, кг (углерод в ацетальдегиде и изопропаноле, кг)	C ₁ -C ₄ углеводороды, кг (включая углерод, кг)	C ₅ спирты, кг (включая углерод, кг)	C ₇ -C ₁₁ ароматические соединения, кг (включая углерод, кг)	Синтез-газ, кг (Углерод в диоксиде углерода, кг)
	6,633 (4,013)	0,677 (0,549)	1,480 (1,045)	0,819 (0,737)	5,592 (2,097)
Выход %, *) примечания	47,08	6,44	12,26	8,65	24,6

Примечание *) выход конечных продуктов рассчитан по углероду, содержащемуся в этаноле, преобразовавшемся с водой по конверсии.

Пример 2. Образование синтез-газа в присутствии медного и никелевого катализаторов.

Синтез-газ, полученный на основе технологии по изобретению, используют в способе гидроформилирования этилена и пропилена по изобретению.

Для получения синтез-газа используют углекислый газ и водород, получаемые при конверсии этанола в ацетон. Углекислый газ отгоняют от жидкой реакционной массы в процессе дистилляции ацетальдегида. Кроме того, из раствора абсорбента, полученного при очистке водорода, выделяют углекислый газ, который подают на стадию гидрирования ацетона и других кислородсодержащих соединений. Газовая смесь, выходящая со стадии гидрирования, содержит более 90% водорода и является отличным сырьем для получения синтез-газа посредством технологии по изобретению. Полученный синтез-газ используют в процессе гидроформилирования этилена и пропилена.

Производство синтез-газа посредством технологии по изобретению осуществляют двумя способами.

В первом способе диоксид углерода и смесь с 90% водорода в молярном отношении $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:(1,1-1,5)$ подают в проточный реактор, заполненный гранулированным катализатором с Cu в количестве от 5 до 10%, нанесенной на Al_2O_3 при температуре от 550 до 600°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Полученный в этом процессе монооксид углерода охлаждают и отделяют от воды и смеси $\text{C}_1\text{-C}_4$ парафинов. монооксид углерода, не содержащий воды, и смесь $\text{C}_1\text{-C}_4$ парафинов направляют в реактор гидроформилирования. Одновременно с монооксидом углерода в реактор гидроформилирования подают водород в молярном отношении $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$.

Во втором способе диоксид углерода и водород в молярном отношении $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:(2-3)$ подают в проточный реактор, заполненный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1, при температуре от 950 до 1000°C и давлении от 0,1 до 0,5 МПа. Смесь монооксида углерода и водорода, полученную в этом процессе, охлаждают, отделяют от воды, диоксида углерода и метана, а затем направляют в сборную емкость для синтез-газа для корректировки состава. Одновременно со смесью монооксида углерода и водорода в сборную емкость для синтез-газа подают водород для установления молярного отношения $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$. Из сборной емкости для синтез-газа смесь монооксида углерода и водорода в молярном отношении $\text{CO}:\text{H}_2=1:1$ направляют в реактор гидроформилирования с помощью компрессора под давлением от 3,0 до 5,0 МПа.

Пример 3. Получение ди-трет-амилпероксида.

К 70% водному раствору серной кислоты, охлажденному до температуры от 0 до 5°C, при интенсивном перемешивании добавляют трет-амиловый спирт в молярном отношении $\text{H}_2\text{SO}_4:(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3=1:1$. После добавления всего количества трет-амилового спирта полученную реакционную массу перемешивают при температуре от 0 до 5°C в течение от 10 до 15 минут.

Затем к полученному трет-амилсульфату добавляют 27% водный раствор пероксида водорода при температуре от 0 до 5°C, при интенсивном перемешивании, в молярном отношении трет-амилсульфата к пероксиду водорода:

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{H}_8\text{O}_4)\text{CH}_2\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O}_2=1:0,5$. После добавления всего количества 27% пероксида водорода реакционную смесь дополнительно перемешивают при температуре от 5 до 20°C в течение 60 минут.

После окончания перемешивания реакционная масса разделена на два слоя. Верхний слой, содержащий образовавшийся ди-трет-амилпероксид, отделяют от водного кислого слоя и промывают при перемешивании 10% водным раствором карбоната калия, а затем водой до pH, составляющего 7. Неочищенный ди-трет-амилпероксид, отмытый от кислоты и щелочи до нейтральной реакции, перегоняют под вакуумом, при давлении от 1,33 кПа до 2,0 кПа (10-15 мм рт.ст.), чтобы собрать фракцию, кипящую при температуре от 40 до 45°C. Выход ди-трет-амилпероксида после перегонки составляет не менее 65%.

Пример 4. Радикальное присоединение этилена к изопропанолу.

В реактор объемом 2000 мл, стальной автоклав типа "PARR", помещали 470 мл изопропилового спирта (369 г, 6,15 моль) и 4 г ди-трет-амилпероксида. Реактор продували 3 раза азотом при 0,5 МПа (5 атм.) и 2 раза этиленом при 0,5 МПа (5 атм.) После продувки в реактор подавали от 12 до 15 литров этилена и повышали внутреннюю температуру до температуры от 130 до 135°C. При этой температуре начинается абсорбция этилена. По мере абсорбции этилена подавали дополнительное количество этилена со скоростью 0,1-0,2 л/мин для поддержания давления в системе на уровне от 1,2 до 1,4 МПа (от 12 до 14 атм.). За 4 часа реакции было поглощено от 30 до 32 литров этилена. После охлаждения реактора снова добавляли 4 г ди-трет-амилпероксида.

Автоклав повторно нагревали до температуры от 130 до 135°C, поддерживая давление в системе на уровне от 1,2 до 1,4 МПа (от 12 до 14 атм.) путем подачи этилена. За 4 часа реакции было поглощено дополнительно от 20 до 22 л этилена. После охлаждения реактора снова добавляли 4 г ди-трет-амилпероксида и повторяли эксперимент. За весь опыт израсходовано 84 л (105 г) этилена и получено 600 мл (480 г) продукта.

Смесь спиртов в количестве 600 мл, полученную таким образом в результате реакции теломеризации, подвергали перегонке. После перегонки при атмосферном давлении и температуре от 80 до 90°C

получали 250 мл изопропилового спирта. Последующая перегонка приводила к получению 340 мл третичных спиртов, кипящих при температуре от 100 до 250°C, и 10 мл третичных спиртов, кипящих при более высокой температуре, которые остались в нижних продуктах. Выход третичных спиртов, полученных из прореагировавших изопропилового спирта, этилена и трет-амилпероксида, составил более 99%.

Выход третичных C₅-C₇ спиртов составил примерно 80%, а выход третичных C₉-C₁₁ спиртов составил примерно 17,1%. По данным ГЖХ анализа было получено: 57,4% трет-амилового спирта; 22,6% трет-гептилового спирта; 11,4% трет-нонилового спирта; 5,7% трет-ундецилового спирта и 2,9% трет-C₁₁₊ спиртов. Конверсия изопропилового спирта достигала примерно 50%. Эти эксперименты проводились при "дефиците" этилена во избежание образования более тяжелых продуктов теломеризации.

Пример 5. Радикальное присоединение этилена к этиловому спирту.

408 мл (322 г, 7,0 моль) этилового спирта и 45 мл (37 г, 0,21 моль) ди-трет-амилпероксида помещали в реактор объемом 2000 мл, стальной автоклав типа "PARR". Реактор продували 3 раза азотом 0,5 МПа (5 атм.) и 2 раза этиленом 0,5 МПа (5 атм.). Затем в реактор подавали 12 литров (0,5 моль) этилена и повышали внутреннюю температуру до температуры от 130 до 135°C. При этой температуре начинается абсорбция этилена. При абсорбции этилена при температуре от 130 до 135°C подавали дополнительное количество этилена со скоростью 0,1-0,3 л/мин для поддержания давления в системе от 1,2 МПа до 1,4 МПа (от 12 до 14 атм.). За 8 часов реакции было поглощено примерно 95 литров (119 г, 4,25 моль) этилена. Затем реактор охлаждали, реакционную смесь выгружали и перемещали на перегонку. Описанный выше эксперимент был повторен дважды. Всего на проведение реакции теломеризации израсходовано 1224 мл (966 г, 21 моль) этилового спирта и 135 мл (111 г, 0,64 моль) ди-трет-амилпероксида, при этом поглощено 285 л (356 г, 12,71 моль) этилена. Всего было получено 1793 мл (1433 г) спиртовой смеси.

Полученную в результате реакции теломеризации смесь спиртов в количестве 1793 мл подвергали перегонке. Перегонкой при атмосферном давлении и температуре 80°C получали 776 мл (612 г, 13,3 моль) этилового спирта. Дальнейшая перегонка при атмосферном давлении и температуре 98°C приводила к получению 450 мл (364 г, 4,95 моль) втор-бутилового спирта. Дальнейшая перегонка при атмосферном давлении дополнительно приводила к получению 528 мл (425 г) третичных C₅-C₈ спиртов, кипящих при температуре от 102 до 180°C, и 30 мл (25 г) третичных спиртов, кипящих при более высоких температурах, которые оставались в нижних продуктах.

Выход вторичного бутилового спирта и третичных спиртов, полученных из прореагировавших этилового спирта, этилена и ди-трет-амилпероксида, составил более 99%. Выход вторичного бутилового спирта составил 44,3%. Выход третичных C₅-C₈ спиртов составил 51,8%, а выход третичных C₁₀-C₁₂ спиртов составил примерно 3,0%. Степень конверсии этилового спирта составила примерно 37%.

Пример 6. Гидроформилирование в присутствии родиевого катализатора.

Процесс гидроформилирования этилена проводят в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого родиевого катализатора.

При гидроформилировании этилена в присутствии родиевого катализатора концентрация металла по отношению к водной фазе составляет от 30 до 50 частей на миллион. В качестве лиганда используют натриевую соль трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты в отношении 30:1 к металлическому родию.

Способ получения пропионового альдегида проводят при температуре от 45 до 90°C и давлении от 1,0 до 2,5 МПа. Соотношение исходных газов: C₂H₄:CO:H₂=(0,9-1):1:1 поддерживают расходомерами. Полученную реакционную массу направляют в высокоэффективный сепаратор, где ее разделяют на три фазы: газовую фазу, содержащую непрореагировавший этилен, монооксид углерода и водород, жидкую органическую фазу, содержащую в основном пропаналь, и жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый родиевый катализатор. Газовую фазу и жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования с помощью дозирующих устройств.

Водный раствор катализатора загружали в реактор объемом 2000 мл с высокоэффективным перемешивающим устройством. Затем катализатор активировали следующим образом. В реактор подавали синтез-газ в отношении CO:H₂=1:1 при перемешивании раствора катализатора до достижения давления 1,0 МПа, после чего включали нагрев и повышали температуру до температуры от 60 до 70°C. Раствор катализатора перемешивали в течение часа при этой температуре. По окончании активации катализатора на щитке приборов включали автоматический режим контроля предела температуры и давления реакции, что прекращало подачу реакционных газов в реактор. Для предотвращения нагрева реакционной смеси до температуры, критической для работы катализатора, реактор снабжен холодильником, обеспечивающим отвод избыточного тепла. В качестве охлаждающего агента используют воду. На расходомерах, установленных на линиях подачи газа в реактор устанавливали расходы газа по этилену, монооксиду углерода и водороду, после чего включали подачу газа в реактор. После достижения в реакторе необходимого объема жидкой реакционной массы включали насос, обеспечивающий непрерывную откачку избыточной реакционной массы в сепаратор. Сепаратор разделял паровую и жидкую фазы, а также разделял жидкую фазу на органическую фазу, содержащую пропионовый альдегид, и водную фазу, содержащую растворенный катализатор.

Оптимальная температура для проведения процесса гидроформилирования составляет от 45 до 90°C при давлении от 1,0 до 2,5 МПа. При снижении температуры ниже 45°C во всех экспериментах наблюдалось значительное снижение выхода целевого альдегида. При повышении температуры выше 90°C также наблюдалось снижение степени конверсии, однако оно было менее значительным. Эксперименты проводили в диапазоне давлений от 1,0 до 2,5 МПа. Следует отметить, что все эксперименты проводили с использованием одного и того же образца катализатора, разработанного автором изобретения. В ходе исследования катализатор неоднократно отделяли от продуктов реакции и возвращали в процесс. Общий срок службы превысил 9000 часов. Катализатор показал высокую селективность в экспериментах по гидроформилированию этилена. Степень конверсии реакционных газов при оптимальных технологических параметрах превышала 99,0%, селективность по альдегиду была выше 99,5%.

Пример 7. Альдольная конденсация пропаналя и получение пропилового и 2-метилпропилового спиртов.

Пропаналь, полученный при гидроформилировании этилена синтез-газом в присутствии родиевого катализатора, подавали при температуре от 100 до 150°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа в проточный реактор емкостью 1 л, загруженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%. Эти условия обеспечивают протекание альдольной конденсации пропаналя с получением 2-метилпентенала и C₆₊ продуктов конденсации пропаналя. Реакционную массу, полученную в процессе альдольной конденсации, подавали на гидрирование в проточный реактор, куда загружали катализатор, содержащий оксиды NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с реакционной массой процесса альдольной конденсации в указанный реактор, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, также подают водород при температуре от 90 до 130°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа.

Путем гидрирования 2-метилпентеналь, а также непрореагировавший пропаналь и образующиеся C₆₊ продукты конденсации превращаются в 2-метилпентанол, пропиловый спирт и C₆₊ спирты, соответственно.

Степень конверсии пропаналя в 2-метилпентаналь в процессе альдольной конденсации составляла по меньшей мере 50%. Общий выход соответствующих спиртов, пропилового, 2-метилпентилового и C₆₊ спиртов, при гидрировании смеси пропаналя, 2-метилпентенала и C₆₊ продуктов конденсации пропаналя превышало 99%.

Пример 8. Гидроформилирование этилена с использованием кобальтового катализатора.

Гидроформилирование этилена проводят в гетерогенной реакционной среде в присутствии водорастворимого кобальтового катализатора.

При гидроформилировании этилена в присутствии кобальтового катализатора концентрация металла по отношению к водной фазе составляет от 0,1% до 0,15%. В качестве лиганда используют тринатриевую соль трифенилфосфина-3,3',3''-трисульфоновой кислоты в массовом отношении 10:1 к металлическому кобальту.

Способ получения пропилового альдегида проводят при температуре от 120 до 140°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Соотношение исходных газов: C₂H₄:CO:H₂=(0,9-1):1:1 поддерживают расходомерами. Полученную реакционную массу направляют в высокоэффективный сепаратор для разделения на три фазы: газовую фазу, содержащую непрореагировавший этилен, монооксид углерода и водород, жидкую органическую фазу, содержащую образовавшиеся продукты химических превращений, пропаналь, 2-метилпентеналь, 2-метилпентаналь и C₆₊ продукты конденсации пропаналя, и жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый кобальтовый катализатор. Жидкую водную фазу возвращают в реактор гидроформилирования посредством дозирующего насоса. Газовую фазу направляют на стадию получения синтез-газа.

Жидкую органическую фазу из сепаратора направляют в ректификационную колонну для выделения продуктов реакции: пропаналя, 2-метилпентенала, 2-метилпентанала и C₆₊ продуктов конденсации пропаналя, а также растворенной в этой органической фазе воды.

Органические продукты, выделенные в ректификационной колонне, направляли на гидрирование с получением соответствующих спиртов. Выделенная в ректификационной колонне вода, растворенная в органическом веществе, скапливается на дне колонны, и ее периодически перекачивают в реактор гидроформилирования с помощью насоса.

Водный раствор катализатора помещали в реактор объемом 2000 мл с высокоэффективным перемешивающим устройством. Затем катализатор активировали. Активацию выполняли следующим образом. Синтез-газ подавали в реактор в отношении CO:H₂=1:1 при перемешивании раствора катализатора до достижения давления 2,0 МПа. Затем включали нагрев и повышали температуру до температуры от 120 до 130°C. Раствор катализатора перемешивали при этой температуре в течение двух часов. По окончании активации катализатора на щитке приборов включали автоматический режим контроля предела температуры и давления реакции, что прекращало подачу реакционных газов в реактор. Для предотвращения нагрева реакционной смеси до критической температуры работы катализатора реактор оборудован холодильником для отвода избыточного тепла. В качестве охлаждающего агента используют воду.

На расходомерах, установленных на линиях подачи газа в реактор, устанавливали расходы газа по этилену, монооксиду углерода и водороду, после чего включали подачу газа в реактор. После достижения в реакторе требуемого объема жидкой реакционной массы включали насос, обеспечивающий непрерывную откачку избыточной реакционной массы в сепаратор. Сепаратор разделял паровую и жидкую фазы, а также разделял жидкую фазу на органическую фазу, содержащую пропаналь, 2-метилпентаналь, 2-метилпентаналь и C_{6+} продукты конденсации пропанала, и воду, в которой растворен катализатор.

Оптимальная температура для процесса гидроформилирования составляет от 120 до 130°C. Снижение температуры ниже 120°C приводит к значительному снижению выхода целевых продуктов во всех экспериментах. Повышение температуры выше 130°C также приводит к снижению степени конверсии, хотя и менее значительному. Эксперименты проводили в диапазоне давлений от 3,0 до 5,0 МПа. Следует отметить, что все эксперименты проводились на одном и том же образце катализатора по изобретению. В ходе исследования катализатор неоднократно отделяли от продуктов реакции и возвращали обратно в процесс. Его общий срок службы превысил 1200 часов. Катализатор показал высокую селективность в экспериментах по гидроформилированию этилена. Степень конверсии реакционных газов при оптимальных технологических параметрах была выше 98,0%, селективность по пропаналу достигала 99,0%, а селективность по совокупности продуктов альдольной конденсации пропанала, т.е. 2-метилпентанолу, 2-метилпентанолу и C_{6+} продуктам конденсации пропанала достигала 50%.

Пример 9. Получение пропилового, 2-метилпентилового и C_{6+} спиртов.

Пропаналь, 2-метилпентаналь, 2-метилпентаналь и C_{6+} продукты конденсации пропанала, полученные при гидроформилировании этилена синтез-газом в присутствии кобальтового катализатора, подавали при температуре от 150 до 200°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия объемом 1 л, куда загружен гранулированный катализатор, состоящий из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с пропаналем, 2-метилпентаналем, 2-метилпентаналем и C_{6+} продуктами конденсации пропанала в реактор также подают водород. Путем гидрирования пропаналь, 2-метилпентаналь, 2-метилпентаналь и C_{6+} продукты конденсации пропанала превращают в пропиловый, 2-метилпентиловый и C_{6+} спирты, соответственно. Суммарный выход соответствующих спиртов: пропанола, 2-метилпентанола и C_{6+} спиртов в процессе гидрирования смеси пропанала, 2-метилпентанала, 2-метилпентанала и C_{6+} продуктов конденсации пропанала превысил 99%.

Пример 10. Гидроформилирование пропилена в присутствии кобальтового катализатора.

Процесс гидроформилирования пропилена проводят в гетерогенной реакционной среде с использованием водорастворимого кобальтового катализатора. При гидроформилировании пропилена в присутствии кобальтового катализатора концентрация металла по отношению к водной фазе составляет от 0,25 мас.% до 0,5 мас.%. В качестве лиганда используют натриевую соль трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты в массовом отношении 7:1 к металлическому кобальту. Для увеличения скорости гидроформилирования пропилена, а также для увеличения выхода изобутанала, к водорастворимому кобальтовому катализатору добавляют этанол в объемном отношении $H_2O:C_2H_5OH=(0,75-0,65):(0,25-0,35)$.

Способ получения масляных альдегидов проводят при температуре от 135°C до 140°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа. Соотношение исходных газов: $C_3H_6:CO:H_2=(0,9:1):1:1$ поддерживают расходомерами. Полученную реакционную массу направляют в высокоэффективный сепаратор, где ее разделяют на три фазы: паровую, жидкую органическую и жидкую водную фазы. Паровую фазу, содержащую непрореагировавший пропилен, монооксид углерода и водород, направляют на стадию получения синтез-газа.

Полученную при химической конверсии жидкую органическую фазу, содержащую бутаналь, изобутаналь, 2-этилгексеналь, 2-этилгексеналь и C_{8+} продукты конденсации бутанала, подают из сепаратора в ректификационную колонну. Ректификационную колонну используют для разделения следующих продуктов реакции: бутанала, изобутанала, 2-этилгексенала, 2-этилгексенала, C_{8+} продуктов конденсации бутанала и воды, растворенной в этой органической фазе.

Жидкую водную фазу, содержащую водорастворимый кобальтовый катализатор, возвращают обратно в реактор гидроформилирования посредством дозирующего насоса.

Органические продукты, выделенные ректификацией, направляли на гидрирование с получением соответствующих спиртов. Выделенная в ректификационной колонне вода, растворенная в органическом веществе, накапливалась в нижней части колонны, и ее периодически подавали в реактор гидроформилирования с помощью насоса.

Эксперименты проводили следующим образом. Водный раствор катализатора загружали в реактор объемом 2000 мл со встроенным высокоэффективным перемешивающим устройством. Затем катализатор активировали следующим образом. В реактор подавали синтез-газ в отношении $CO:H_2=1:1$ при перемешивании раствора катализатора до достижения давления 2,0 МПа, после чего включали нагрев и повышали температуру до 140°C. Раствор катализатора перемешивали в течение двух часов при этой температуре. По окончании активации катализатора на щитке приборов включали автоматический режим контроля предела температуры реакции и давления, что прекращало подачу реакционных газов в реактор. Для предотвращения нагрева реакционной смеси до критической температуры работы катализатора реактор снабжен холодильником для отвода избыточного тепла. В качестве охла-

ждающего агента используют воду. На расходомерах, установленных на линиях подачи газа в реактор, устанавливали расход газа по пропилену, оксиду углерода и водороду и включали подачу газа. После достижения в реакторе необходимого объема жидкой реакционной массы включали насос, обеспечивающий непрерывную откачку избыточной реакционной массы в сепаратор. Сепаратор разделял паровую и жидкую фазы, а также разделял жидкую фазу на органическую фазу, содержащую бутаналь, изобутаналь, 2-этилгексеналь, 2-этилгексаналь и C_{8+} продукты конденсации 2-этилгексаналя, и водную фазу, содержащую растворенный катализатор. Следует отметить, что отношение бутанала и изобутанала, образующихся в реакционной массе в течение всего эксперимента, находилось в пределах отношения $(n-C_4H_8O):(изо-C_4H_8O)=(2-3):1$.

Оптимальная температура для процесса гидроформилирования составляет от 138 до 140°C. Эксперименты проводили в диапазоне давлений от 3,0 до 5,0 МПа. Следует отметить, что все эксперименты проводили с использованием одного и того же образца разработанного катализатора. В ходе исследований, проведенных изобретателем, катализатор неоднократно отделяли от продуктов реакции и возвращали обратно в процесс. Его общий срок службы превысил 240 часов. Катализатор показал высокую селективность в экспериментах по гидроформилированию пропилена. Степень конверсии реакционных газов при оптимальных технологических параметрах была выше 98,0%, селективность по масляным альдегидам достигала 99,0%. При этом селективность по совокупности продуктов альдольной конденсации *n*-бутанала: 2-этилгексеналу, 2-этилгексаналу и C_{8+} продуктам конденсации 2-этилгексаналя превышала 60%.

Пример 11. Получение бутилового, изобутилового и 2-этилгексилового спирта.

Из реакционной смеси ректификацией выделяли бутаналь, изобутаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь, полученные при гидроформилировании пропилена синтез-газом в присутствии кобальтового катализатора. Полученную смесь кислородсодержащих продуктов при температуре от 90 до 130°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа подавали в однолитровый проточный реактор, куда загружали гранулированный катализатор, содержащий оксиды NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Также в реактор подавали водород одновременно с бутаналем, изобутаналем, 2-этилгексеналем и 2-этилгексаналем. В ходе гидрирования бутаналь, изобутаналь, 2-этилгексеналь и 2-этилгексаналь превращаются в бутиловый, изобутиловый и 2-этилгексильный спирты, соответственно. Общий выход соответствующих спиртов, бутилового, изобутилового и 2-этилгексильного, превышал 99%.

Пример 12. Получение керосина из пропилового спирта.

Дегидратацию пропилового спирта проводят в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре от 350 до 400°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученный пропилен (C_3H_6) отделяют от воды и направляют при температуре 250-350°C и давлении 3,0-5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%, или гранулированный катализатор, содержащий по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 5,0% и Ce в количестве от 0,1 до 1,5%. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пропилена с получением C_6-C_{24} олефинов. Непрореагировавший пропилен отделяют перегонкой от реакционной массы процесса олигомеризации и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходного пропилена, направляют на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации на гидрирование подают водород при 120-150°C и давлении 4,0-5,0 МПа. Процесс гидрирования предусматривает конверсию ненасыщенных C_6-C_{24} соединений, полученных на стадии олигомеризации, в C_6-C_{24} парафины. Реакционная масса, полученная на стадии гидрирования, поступает на ректификацию для разделения на керосиновую, а также бензиновую и дизельную фракции.

В табл. 2 показаны основные свойства керосиновой фракции ароматических соединений.

Характеристики реактивного топлива по примеру 12

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результаты для реактивного топлива по примеру 12
Кислотное число	ASTM D 3242	мг КОН/г	макс. 0,015	0,003
Плотность при 15°C	ASTM D 4052	кг/м ³	775 - 840	762,5
Содержание моноароматических соединений	ASTM D 6379	об. %	мин. 8 макс. 25	< 0,1
Олефины	ASTM D 1319	об. %		0,3
IBP перегонки	ASTM D 86	°C		161,7
Температура при 10% отгонки	ASTM D 86	°C	макс. 205	177,0
Температура при 50% отгонки	ASTM D 86	°C		183,8
Температура при 90% отгонки	ASTM D 86	°C		234,2
FBP перегонки	ASTM D 86	°C	макс. 300	250,9
Остаток	ASTM D 86	об. %	макс. 1,5	1,2
Потери	ASTM D 86	об. %	макс. 1,5	0,2
Содержание серы	ASTM D 5453	мг/кг	макс. 0,3	< 0.1
Температура воспламенения по Абелю	IP 170	°C	мин. 38	50,0
Температура замерзания	ASTM D 2386	°C	макс. минус 47	< минус 81
Содержание фактических смол	ASTM D 381	мг/100 мл	макс. 7	< 1
Высота некопящего пламени	ASTM D 1322	мм	мин. 25	33
Водная реакция	ASTM D 1094			1b
Показатель водоотделения (микросепаратор (MSEP))	ASTM D 3948		мин. 85	98
Лаб. тест на загрязнение частицами	ASTM D 5452	мг/л	макс. 10	0,43
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	2 ч/100°C	класс 1	1A
Цвет (Сейболт)	ASTM D 156		мин. 25	30
Проводимость (без антистатика)	ASTM D 2624	пСм/м	макс. 600	< 1
Тест на термическое окисление реактивного топлива (JFTOT)	ASTM D 3241	2,5 ч 260°C, мм рт. ст.	макс. 25	< 1
JFTOT	ASTM D 3241	Категория	макс. 85	23
JFTOT	ASTM D 3241	мл		465
JFTOT	ASTM D 3241	°C	мин. 325	325
Смазывающая способность на аппарате шар-цилиндр (BOCLE)	ASTM D 5001	WSD (диаметр пятна износа?) мм	макс. 0,85	0,84
Удельная энергия	ASTM D 3338	МДж/кг	мин. 42,8	44,06
Вязкость при -20°C	ASTM D 445	мм ² /с	макс. 8,0	4,895

Проведенное исследование с помощью хромато-масс-спектрологии, показывает, что в состав керосина, полученного исключительно из пропилена, входит более 160 различных изомеров C_8-C_{16} , при этом 4,7 мас.% из них являются линейными углеводородами.

Пример 13. Получение керосина из изобутилового спирта.

Изобутиловый спирт, полученный гидроформилированием пропилена и последующим гидрированием полученного изомаляного альдегида, обезвоживают в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре от 350 до 400°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученный изобутилен (C_4H_8) отделяют от воды и подают при температуре от 250 до 350°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се. Эти условия обеспечивают олигомеризацию изобутилена с образованием C_8-C_{20} олефинов. Из полученной олигомеризацией реакционной массы отгоняют непрореагировавший изобутилен и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходного изобутилена, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с олефинами, полученными олигомеризацией, в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. Путем гидрирования ненасыщенные C_8-C_{20} соединения, полученные на стадии олигомеризации, превращают в C_8-C_{20} парафины. Полученную на стадии гидрирования реакционную массу направляют на ректификацию для разделения на керосиновую, а также бензиновую и дизельную фракции.

Пример 14. Получение керосина из трет-амилового спирта.

Трет-амиловый спирт (2-метил-2-бутанол) дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученные пентены (C_5H_{10}) отделяют от воды и подают при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пентенов с образованием $C_{10}-C_{20}$ олефинов. Непрореагировавшие пентены отгоняют от полученной олигомеризацией реакционной массы и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных пентенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. Полученные на стадии олигомеризации ненасыщенные $C_{10}-C_{20}$ соединения гидрируют с получением $C_{10}-C_{20}$ парафинов. Выход $C_{10}-C_{20}$ парафинов в пересчете на олигомеризованные пентены составляет более 98%. Полученную на стадии гидрирования реакционную массу затем ректификацией разделяют на керосиновую, а также бензиновую и дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений. Изомерная структура $C_{10}-C_{20}$ парафинов позволяет получать керосин и дизельное топливо, обладающие уникальными свойствами, а также бензин с октановым числом RON по меньшей мере 95 и октановым числом MON по меньшей мере 91. Результаты исследований методом хромато-масс-спектрологии показывают, что керосин, полученный из трет-амилового спирта, содержит 45 различных изомеров $C_{10}-C_{15}$ и не содержит линейных углеводородов. Керосин, полученный из трет-амилового спирта, не замерзает при минус 85°C и имеет высоту некопящего пламени 33 миллиметра.

Пример 15. Получение керосина из 2-метил-1-пентанола.

Дегидратацию 2-метилпентилового спирта проводят в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре от 350 до 450°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Гексены (C_6H_{12}), полученные дегидратацией спирта, отделяют от воды и подают при температуре от 250 до 350°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, содержащим по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се. Олигомеризацию исходных гексенов с образованием $C_{12}-C_{24}$ олефинов проводят в присутствии указанного катализатора при заданных параметрах процесса. Непрореагировавшие гексены отгоняют из реакционной смеси и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных гексенов, направляют на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с $C_{12}-C_{24}$ олефинами в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. $C_{12}-C_{24}$ олефины, полученные на стадии олигомеризации, превращают в $C_{12}-C_{24}$ парафины. Выход $C_{12}-C_{24}$ парафинов в пересчете на олигомеризованные гексены составляет более 98%. Реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, направляют на ректификацию, где ее разделяют на керосиновую и дизельную фракции.

Пример 16. Получение керосина из трет-гексилового спирта.

Трет-гексиловый спирт (3-метил-3-пентанол) дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Образовавшиеся гексены (C_6H_{12}) отделяют от воды и подают при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Олигомеризацию исходных гексенов с образованием $C_{12}-C_{18}$ олефинов проводят в присут-

ствии ионообменной смолы в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора при конкретных параметрах процесса. Непрореагировавшие гексены отгоняют от полученной олигомеризацией реакционной массы и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных гексенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с C₁₂-C₁₈ олефинами в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. C₁₂-C₁₈ олефины, полученные на стадии олигомеризации, гидрируют с получением C₁₂-C₁₈ парафинов. Полученная смесь C₁₂-C₁₈ парафинов представляет собой керосиновую фракцию, не содержащую ароматических соединений. Выход C₁₂-C₁₈ парафинов в пересчете на олигомеризованные гексены превышает 98%. Результаты исследований, проведенных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из трет-гексилового спирта, содержит 48 различных изомеров C₁₂-C₁₈ и не содержит линейных углеводородов.

Пример 17. Получение керосина из 3-этил-3-пентанола.

3-этил-3-пентанол дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al₂O₃ при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученные гептены (C₇H₁₄) отделяют от воды и подают при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Олигомеризацию исходных гептенов проводят в присутствии катализатора ионообменной смолы в форме катионита Amberlite 15 при конкретных параметрах процесса с получением C₁₄-C₂₁ олефинов. Непрореагировавшие гептены отгоняют от реакционной массы, полученной олигомеризацией, и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных гептенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с C₁₄-C₂₁ олефинами в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. C₁₄-C₂₁ олефины, полученные на стадии олигомеризации, гидрируют с получением C₁₄-C₂₁ парафинов. Реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, направляют на ректификацию и разделяют на керосиновую и дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений. Выход C₁₂-C₁₈ парафинов в пересчете на олигомеризованные гексены превышает 98%. Результаты исследований, выполненных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из трет-гексилового спирта, содержит 48 различных изомеров C₁₂-C₁₈ и не содержит линейных углеводородов.

Пример 18. Получение керосина из трет-гептилового спирта

2-Метил-гексанол-2 (диметилбутилкарбинол) дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al₂O₃ при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученные гептены (C₇H₁₄) отделяют от воды и подают при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором ионообменной смолы в форме катионита Amberlite15. Эти условия обеспечивают олигомеризацию гептена с образованием C₁₄-C₂₁ олефинов. Непрореагировавшие гептены отгоняют от реакционной массы, полученной в процессе олигомеризации, и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных гептенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации, то есть C₁₄-C₂₁ олефинами, в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. C₁₄-C₂₁ олефины, полученные на стадии олигомеризации, превращают в C₁₄-C₂₁ парафины. Реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, направляют на ректификацию и разделяют на керосиновую и дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений. Выход C₁₄-C₂₁ парафинов в пересчете на олигомеризованные гептены превышает 95%. Результаты исследований, выполненных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из трет-гептилового спирта, содержит 28 различных изомеров C₁₄-C₁₈ и не содержит линейных углеводородов.

Пример 19. Получение керосина из 2-этил-гексилового спирта.

2-этилгексильный спирт (2-этилгексанол-1) дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al₂O₃ при температуре от 350 до 400°C и давлении от 0,5 до 2,0 МПа с получением октенов. Октены (C₈H₁₆) отделяют от воды и подают при температуре от 150 до 200°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5% Zn и 0,1-1,5% Se. Эти условия обеспечивают олигомеризацию октенов с образованием C₁₆-C₂₄ олефинов. Непрореагировавшие октены отгоняют от реакционной массы, полученной олигомеризацией, и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных октенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с C₁₆-C₂₄ олефинами в реактор гидрирования подают водород при температуре от 250 до 350°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. C₁₆-C₂₄ олефины, полученные на стадии олигомеризации, гидрируют с получением C₁₆-C₂₄ парафинов. Выход C₁₆-C₂₄ парафинов в пересчете на олигомеризованные октены превышает 95%. Затем полученную на стадии гидрирования реакционную массу разделяют ректифика-

цией на керосиновую и дизельную фракции. Содержание ароматических соединений в этих фракциях не превышает 5,0 мас. %.

Пример 20. Получение керосина из смеси трет-амилового и трет-гексилового спиртов.

Смесь трет-амилового и трет-гексилового спиртов в молярном отношении 1:1 дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученную смесь олефинов ($C_5H_{10}+C_6H_{12}$) отделяют от воды и подают при температуре от 100 до 150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пентенов и гексенов с образованием $C_{10}-C_{24}$ олефинов. Из полученной олигомеризацией реакционной массы отгоняют непрореагировавшие пентены и гексены и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных пентенов и гексенов, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном отношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. Полученные на стадии олигомеризации ненасыщенные $C_{10}-C_{24}$ соединения гидрируют с получением $C_{10}-C_{24}$ парафинов. После этого полученную на стадии гидрирования реакционную массу разделяют ректификацией на керосиновую, а также бензиновую и дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений.

Выход $C_{10}-C_{24}$ парафинов в пересчете на олигомеризованные пентены и гексены превышает 99%. Результаты исследований, выполненных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из трет-амилового и трет-гексилового спиртов, содержит 78 различных изомеров $C_{10}-C_{20}$ и не содержит линейных углеводородов.

Пример 21. Получение керосина из смеси трет-амилового, трет-гексилового и трет-гептилового спиртов.

Смесь трет-амилового, трет-гексилового и трет-гептилового спиртов в молярном соотношении 1:1:1 дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученную смесь олефинов ($C_5H_{10}+C_6H_{12}+C_7H_{14}$) отделяют от воды и подают при температуре от 100 до 150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пентенов, гексенов и гептенов с образованием $C_{10}-C_{24}$ олефинов. Непрореагировавшие пентены, гексены и гептены отгоняют из реакционной массы, полученной олигомеризацией, и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных пентенов, гексенов и гептенов, направляют на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. Полученные на стадии олигомеризации ненасыщенные $C_{10}-C_{24}$ соединения гидрируют с получением $C_{10}-C_{24}$ парафинов. После этого реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, разделяют ректификацией на $C_{11}-C_{18}$ керосиновую и $C_{19}-C_{24}$ дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений. Выход $C_{10}-C_{24}$ парафинов в пересчете на олигомеризованные C_5-C_7 олефины превышает 99%. Результаты исследований, проведенных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из трет-амилового, трет-гексилового и трет-гептилового спиртов, содержит 101 различных изомер $C_{10}-C_{20}$ и не содержит линейных углеводородов.

Пример 22. Получение керосина из смеси пропилового и 2-метилпентилового спиртов.

Смесь пропилового и 2-метилпентилового спиртов в молярном отношении (1,0-1,5):1 дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре от 350 до 450°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученную смесь олефинов ($C_3H_6+C_6H_{12}$) отделяют от воды и подают при температуре от 250 до 350°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Se. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пропилена и гексенов с образованием C_6-C_{24} олефинов. Из полученной олигомеризацией реакционной массы отгоняют непрореагировавший пропилен и гексены и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, свободную от исходных пропилена и гексенов, подают на гидрирование в проточный реактор, снабженный катализатором, состоящим из NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре 120-150°C и давлении 4,0-5,0 МПа. Полученные на стадии олигомеризации ненасыщенные C_6-C_{24} соединения гидрируют с получением C_6-C_{24} парафинов. Реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, затем разделяют ректификацией на $C_{11}-C_{18}$ керосин, а также C_6-C_{10} бензиновую и $C_{19}-C_{24}$ дизельную фракции с содержанием ароматических соединений не более 5,0 мас. %.

Пример 23. Получение керосина из смеси пропилового, изобутилового, 2-метилпентилового и 2-этилгексилового спиртов.

Смесь пропилового, изобутилового, 2-метилпентилового и 2-этилгексилового спиртов в молярном соотношении (1,0-1,5):1:1:(1,0-1,5) дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре

от 350 до 450°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученную смесь олефинов ($C_3H_6+C_4H_8+C_6H_{12}+C_8H_{16}$) отделяют от воды и направляют при температуре от 250 до 350°C и давлении от 3,0 до 5,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный гранулированным катализатором, содержащим по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се. Эти условия обеспечивают олигомеризацию пропилена, изобутилена, изогексенов и изооктенов с образованием C_6-C_{24} олефинов. Из полученной олигомеризацией реакционной массы отгоняют непрореагировавший пропилен и изобутилен и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, свободную от исходных пропилена и изобутилена, подают на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, снабженный катализатором, состоящим из оксидов NiO, CuO и Cr_2O_3 в молярном соотношении 1:1:1. Одновременно с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 200°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. Полученные на стадии олигомеризации ненасыщенные C_6-C_{24} соединения гидрируют с получением C_6-C_{24} парафинов. Указанные C_6-C_{24} парафины разделяют ректификацией на $C_{11}-C_{18}$ керосиновую, C_6-C_{10} бензиновую и $C_{19}-C_{24}$ дизельную фракции. В таблицах 3, 4 и 5 показаны свойства углеводородных фракций, полученных способом по изобретению и имеющих содержание ароматических соединений не более 5 мас.%. Выход C_6-C_{24} парафинов в пересчете на олигомеризованные C_3-C_8 олефины превышает 99%.

Результаты исследований, проведенных методом хромато-масс-спектрологии, показывают, что керосин, полученный из пропилового, изобутилового, 2-метилпентилового и 2-этилгексилового спиртов, содержит 134 различных изомера C_8-C_{18} , из которых 4,2 мас.% являются линейными.

Таблица 3

Свойства бензина по примеру 23

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для бензина по примеру 23
Октановое число по исследовательскому методу RON	EN ISO 5164		Min 95	96,5
Октановое число по моторному методу MON	EN ISO 5163		Min 85	92,3
Перегонка:				
Начальная температура кипения IBP	EN ISO 3405	°C	мин. 30	30,6
об.%, извлечено при 70°C	EN ISO 3405	об.%	20 - 52	22,6
об.%, извлечено при 100°C	EN ISO 3405	об.%	46 - 72	46,8
об.%, извлечено при 150°C	EN ISO 3405	об.%	мин. 75	85,7
Конечная температура кипения FBP	EN ISO 3405	°C	макс. 210	180,8
Остаток	EN ISO 3405	об.%	макс. 2,0	1,2
Давление насыщенного пара	EN 13016	кПа	мин. 45 макс. 100	56,7
Плотность при 15°C	EN ISO 3675	кг/м ³	720 - 775	731,6
Олефины	EN ISO 22854	об.%	макс. 18,0	< 0,3
Бензол	EN ISO 22854	об.%	макс. 1,0	< 0,1
Ароматический углеводород	EN ISO 22854	об.%	макс. 35	< 0,5
Кислород	EN ISO 22854	масс.%	макс. 3,7	< 0,1
Коррозия медной полосы	EN ISO 2160	категория	класс 1	1A
Сера	EN ISO 20846	мг/кг	макс. 10,0	< 0,1
Содержание фактических смол без промывки	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	1,5
Содержание фактических смол после промывки растворителем	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	< 1,0

Свойства реактивного топлива по примеру 23

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для реактивного топлива по примеру 23
Кислотное число	ASTM D 3242	мг КОН/к	макс. 0,015	0,004
Плотность при 15°C	ASTM D 4052	кг/м ³	775 - 840	780,6
Содержание моноароматических соединений	ASTM D 6379	об. %	мин 8 макс. 25	< 1,0
Содержание полиароматических соединений	EN 12916	% масс./масс.		< 0,1
Олефины	ASTM D 1319	об. %		1,0
IBP перегонки	ASTM D 86	°C		168,5
Температура при 10% отгонки	ASTM D 86	°C	макс. 205	179,6
Температура при 20% отгонки	ASTM D 86	°C		192,4
Температура при 50% отгонки	ASTM D 86	°C		203,9
Температура при 90% отгонки	ASTM D 86	°C		234,4
FBP перегонки	ASTM D 86	°C	макс. 300	241,4
Остаток	ASTM D 86	об. %	макс. 1,5	1,1
Потери	ASTM D 86	об. %	макс. 1,5	0,6
Содержание серы	ASTM D 5453	мг/кг	макс. 0,3	< 0,1
Температура воспламенения по Абелю	IP 170	°C	мин. 38	53,5
Температура замерзания	ASTM D 2386	°C	макс. минус 47	< минус 85
Содержание фактических смол	ASTM D 381	мг/100 мл	макс. 7	< 0,1
Высота некопящего пламени	ASTM D 1322	мм	макс. 25	32,0
Водная реакция	ASTM D 1094			1b
Показатель водоотделения (MSEP)	ASTM D 3948		мин. 85	92
Лаб. тест на загрязнение частицами	ASTM D 5452	мг/л	макс. 10	0,72
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	2 ч/100°C	класс 1	1A

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для реактивного топлива по примеру 23
Цвет (Сефболт)	ASTM D 156		мин 25	30
Проводимость (без антистатика)	ASTM D 2624	пСм/м	макс. 600	<1
JFTOT 260°C, 2,5 ч	ASTM D 3241	мм рт. ст.	макс. 25	<1
JFTOT	ASTM D 3241	категория	макс. 85	41
JFTOT	ASTM D 3241	мл		460
JFTOT	ASTM D 3241	°C	мин. 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD мм	макс. 0,85	0.67
Удельная энергия	ASTM D 3338	МДж/кг	мин. 42,8	43,86
Вязкость при -20°C	ASTM D 445	мм ² /с	макс. 8,0	5,631

Таблица 5

Свойства дизельного топлива по примеру 23

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для дизельного топлива по примеру 23
Цетановое число	EN ISO 4264		мин. 51	59,2
Цетановый индекс (расчетный)	ISO 6245		мин. 46	64,6
Плотность при 15°C	ISO 12185	кг/м ³	800 - 845	814,1
Содержание моноароматических соединений	SS-EN 12916	об.%	макс. 8,0	4,7
Содержание полиароматических соединений	SS-EN 12916	об.%	макс. 8,0	< 0,02
Фракционный состав:	ISO 3405			
извлечено при 180°C,	ISO 3405	об.%	макс. 10	< 0,1
извлечено при 250°C,	ISO 3405	об.%	макс. 65	19,7
извлечено при 340°C,	ISO 3405	об.%	макс. 95	> 98,0
95 об% извлечено при температуре	ISO 3405	°C	макс. 360	291,6

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для дизельного топлива по примеру 23
Содержание серы	ISO 20846	мг/кг	макс. 10	3
Температура воспламенения	EN ISO 2719	°C	мин. 55	88.0
Зольность	ISO 6245	масс. %	макс. 0,010	0,001
Содержание воды	EN ISO 12937	масс. %	макс. 0,020	0,0028
Содержание частиц	EN 12662	мг/кг	макс. 24	6,5
Коррозия медной полосы	ASTM D	категория	класс 1	1A
Точка закупорки холодного фильтра	EN 116	°C	макс. минус 44	минус 48
Температура помутнения	EN 23015	°C	макс. минус 34	< минус 52
Вязкость при 40°C,	ISO 3104	мм ² /с	1,500 - 4,000	3,000
Стойкость к окислению 20 ч	ISO 12205	г/м ³	макс. 25	2
HFRR (высокочастотная возвратно-поступательная установка) след износа (смазывающая способность)	ISO 12156	мкм	макс. 460	443

Пример 24. Получение трет-этиламинового эфира из трет-амилового и этилового спиртов.

Трет-амиловый спирт (2-метил-2-бутанол), полученный по технологии согласно изобретению, дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al_2O_3 при температуре 100-150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученные пентены (C_5H_{10}) отделяют от воды, смешивают с этиловым спиртом (C_2H_5OH) в молярном соотношении 1:(1,1-1,5) и подают при температуре от 50 до 100°C и давлении 0,5-1,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite 15 в качестве катализатора. Загрузка на катализатор составляет от 0,5 до 1,0 л раствора пентенов в этиловом спирте на 1,0 л катализатора, время контакта раствора пентенов в этиловом спирте с ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора составляет от 30 до 60 минут. Реакционную массу, полученную на стадии этерификации, направляют на ректификацию, где этиловый спирт отделяют от трет-амилэтилового эфира. Степень конверсии пентенов в трет-амилэтиловый эфир превышает 99%. Непрореагировавший этиловый спирт возвращают обратно в процесс на стадию смешивания с пентенами. Трет-амилэтиловый эфир используют для получения стандартного бензина, не содержащего ароматических углеводородов.

Пример 25. Получение стандартного бензина, содержащего простые эфиры.

Для получения стандартного бензина, не содержащего ароматических соединений, использовали бензиновую фракцию парафинов, полученную по технологии согласно изобретению, и трет-амилэтиловый эфир, полученный по методике предыдущего примера. Бензиновую фракцию парафинов, содержащую C_3 - C_{10} углеводороды, смешивают с трет-амилэтиловым эфиром в любом объемном соотношении, не нарушающим норм содержания кислорода в бензине, установленных соответствующими стандартами. Для бензинов, получаемых посредством технологии по изобретению, предпочтительными являются концентрации 15-22 об.% трет-амилэтилового эфира в конечной смеси с C_3 - C_{10} парафинами. В табл. 6 приведены основные свойства бензина, не содержащего ароматических соединений. Бензин, приготовленный из бензиновой фракции парафинов и трет-амилэтилового эфира, полученных по технологии согласно изобретению, характеризуется высокими октановыми числами. Содержание 20,0 об.% трет-амилэтилового эфира и 80,0 об.% бензиновой фракции, как показано в примере 23, обеспечивает октановое число RON=100,9, MON=93,8. Содержание кислорода в таком бензине составляет менее 3,0 мас. %.

Таблица 6

Свойства бензина по примеру 25

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для бензина по примеру 25
Октановое число по исследовательскому методу, RON	EN ISO 5164		мин. 95	100,9
Октановое число по моторному методу, MON	EN ISO 5163		мин. 85	93,8
Перегонка:				
Начальная температура кипения, ИВР	EN ISO 3405	°C	мин. 30	32,4
об.% отгонки при 70°C	EN ISO 3405	об.%	10 - 50	25,4
Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для бензина по примеру 25
об. % отгонки при 100°C	EN ISO 3405	об.%	35 - 71	37,8
об. % отгонки при 150°C	EN ISO 3405	об.%	мин. 60	83,3
Конечная температура кипения, FBP	EN ISO 3405	°C	макс. 210	177,5
Остаток	EN ISO 3405	об.%	макс. 2,0	1,1
Давление насыщенного пара	EN 13016	кПа	мин. 45 макс. 100	59,0
Плотность при 15°C	EN ISO 3675	кг/м ³	720 - 775	737,3
Олефины	EN ISO 22854	об.%	макс. 18,0	< 0,1
Бензол	EN ISO 22854	об.%	макс. 1,0	< 0,1
Ароматический углеводород	EN ISO 22854	об.%	макс. 35	< 0,5
Кислород	EN ISO 22854	масс.%	макс. 3,7	2,99
Коррозия медной полосы	EN ISO 2160	категория	класс 1	1A
Сера	EN ISO 20846	мг/кг	макс. 10,0	< 0,1
Содержание фактических смол без промывки	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	0,6
Содержание фактических смол после промывки растворителем	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	< 0,5

Пример 26. Получение простых эфиров из третичных C₅-C₆ спиртов и этанола.

Смесь третичных C₅-C₈ спиртов, полученных теломеризацией, направляли на ректификацию для выделения третичных C₅-C₆ спиртов. Затем третичные C₅-C₆ спирты дегидратировали с получением соответствующих C₅-C₆ олефинов. Полученные C₅-C₆ олефины охлаждали и подавали при температуре от 50 до 100°C и давлении 0,5-1,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, снабженный ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора. Наряду с олефинами в реактор подавали этиловый спирт в молярном отношении (C₅H₁₀+C₆H₁₂):C₂H₅OH=1:(1,0-1,1). Время контакта раствора C₅-C₆ олефинов в этиловом спирте с ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора составляет от 30 до 60 минут. Реакционную массу, полученную на стадии этерификации, направляют на ректификацию для отделения непрореагировавшего этилового спирта от трет-амилэтилового и трет-гексилэтилового эфиров. Степень конверсии C₅-C₆ олефинов в трет-амилэтиловый и трет-гексилэтиловый эфиры превышает 99%. Непрореагировавший в реакции этерификации этиловый спирт возвращают обратно в процесс на стадию смешивания с C₅-C₆ олефинами. Трет-амилэтиловый и трет-гексилэтиловый эфиры применяют для получения бензина с октановым числом по меньшей мере 100.

Пример 27. Получение бензина с октановым числом по меньшей мере 100 и содержанием кислорода не более 2,7 мас.%.

Для получения бензина с октановым числом по меньшей мере 100 и содержанием кислорода не более 2,7 мас.% необходимо использовать C₃-C₁₀ бензиновые фракции парафинов, полученные посредством технологии по изобретению, а также трет-амилэтиловый и трет-гексилэтиловый эфиры, полученные как описано в предыдущем примере. Кроме того, для получения бензина с октановым числом по меньшей мере 100 и содержанием кислорода не более 2,7 мас.% необходимо использовать C₇-C₉ ароматические соединения, полученные посредством технологии по изобретению. Бензиновую фракцию парафи-

нов, содержащую C_3 - C_{10} углеводороды, смешивают с трет-амилэтиловым и трет-гексилэтиловым эфирами в любом объемном соотношении, не нарушающем норм по содержанию кислорода в бензине, предусмотренных соответствующим стандартом EN228. Предпочтительные объемные концентрации для бензинов с октановым числом по меньшей мере 100 составляют 15-25% трет-амилэтилового и трет-гексилэтилового эфиров в конечной композиции с C_3 - C_{10} парафинами и C_7 - C_9 ароматическими соединениями.

В табл. 7 показаны основные свойства бензина с октановым числом по меньшей мере 100 и содержанием кислорода не более 2,7 мас. %.

Таблица 7

Свойства бензина по примеру 27

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для бензина по примеру 27
Октановое число по исследовательскому методу, RON	EN ISO 5164		мин. 95	100,1
Октановое число по моторному методу, MON	EN ISO 5163		мин.85	93,6
Перегонка:				
Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для бензина по примеру 27
Начальная температура кипения, IBP	EN ISO 3405	°C	мин. 30	36,4
об.% отгонки при 70°C	EN ISO 3405	об.%	10 - 50	17,9
об. % отгонки при 100°C	EN ISO 3405	об.%	35 - 71	42,7
об. % отгонки при 150°C	EN ISO 3405	об.%	мин. 60	84,1
Конечная температура кипения, FBP	EN ISO 3405	°C	макс. 210	178,4
Остаток	EN ISO 3405	об.%	макс. 2,0	1,2
Давление насыщенного пара	EN 13016	кПа	45 - 100	58,0
Плотность при 15°C	EN ISO 3675	кг/м ³	720 - 775	757,6
Олефины	EN ISO 22854	об.%	макс. 18,0	< 0,1
Бензол	EN ISO 22854	об.%	макс. 1,0	< 0,1
Ароматический углеводород	EN ISO 22854	об.%	макс. 35	7,5
Кислород	EN ISO 22854	масс.%	макс. 2,7	2,65
Коррозия медной полосы	EN ISO 2160	категория	класс 1	1A
Сера	EN ISO 20846	мг/кг		< 0,1
Содержание фактических смол без промывки	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	0,6
Содержание фактических смол после промывки растворителем	EN ISO 6246	мг/100 мл	макс. 5	< 0,5

Пример 28. Получение простых эфиров из третичных C_7 - C_8 спиртов и н-бутиловых спиртов.

Смесь третичных C_5 - C_8 спиртов, полученных теломеризацией, направляли на ректификацию для выделения третичных C_7 - C_8 спиртов. Затем третичные спирты дегидратировали с получением соответствующих C_7 - C_8 олефинов. Полученные C_7 - C_8 олефины охлаждали и подавали при температуре от 50 до 100°C и давлении 0,5-1,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, куда в качестве катализатора была загружена ионообменная смола в форме катионита Amberlite 15. Наряду с C_7 - C_8 олефинами в реактор подавали н-бутиловый спирт, полученный посредством технологии по изобретению, в молярном отношении ($C_7H_{14}+C_8H_{16}$): $C_4H_9OH=1:(1,0-1,1)$. Время контакта раствора C_7 - C_8 олефинов в н-бутиловом спирте с ионообменной смолой в форме катионита Amberlite15 в качестве катализатора составляет от 30 до 60 минут. Реакционную массу, полученную в процессе этерификации, направляли на ректификацию, где н-бутиловый спирт отделяли от трет-гептилбутилового и трет-октилбутилового эфиров. Степень конверсии C_7 - C_8 олефинов в трет-гептилбутиловый и трет-октилбутиловый эфиры превышает 99%. Непрореагировавший в реакции этерификации бутиловый спирт отделяют ректификацией в ректификаци-

онной колонне и возвращают обратно в процесс на стадию смешивания с C_7 - C_8 олефинами. Трет-гептилбутиловый и трет-октилбутиловый эфиры используют для получения дизельного топлива, содержащего кислородсодержащие углеводороды.

Пример 29. Получение стандартного дизельного топлива, содержащего кислородсодержащие углеводороды.

Для получения стандартного дизельного топлива, включающего кислородсодержащие углеводороды, необходимо использовать дизельную фракцию C_{19} - C_{24} парафинов, полученную посредством технологии по изобретению. Кроме того, в качестве кислородсодержащих углеводородов этого дизельного топлива следует использовать трет-гептилбутиловый и трет-октилбутиловый эфиры. Способ получения трет-гептилбутилового и трет-октилбутилового эфиров описан в предыдущем примере. Дизельную фракцию C_{19} - C_{24} парафинов, содержащую углеводороды, смешивали с трет-гептилбутиловым и трет-октилбутиловым эфирами в любом соотношении, не нарушающем требований соответствующих стандартов на дизельные топлива. Предпочтительная концентрация дизельных топлив, получаемых посредством технологии по изобретению, составляет от 5 до 15 об.% от общего количества трет-гептилбутилового и трет-октилбутилового эфиров в конечной смеси с C_{19} - C_{24} парафинами. В табл. 8 приведены основные свойства дизельного топлива, содержащего смесь трет-гептилбутилового и трет-октилбутилового эфиров в количестве 10 об.% конечной смеси с C_{19} - C_{24} парафинами.

Таблица 8

Свойства дизельного топлива по примеру 29

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для дизельного топлива по примеру 29
Цетановое число	EN ISO 4264		мин. 51	54,6
Цетановый индекс (расчетный)	ISO 6245		мин. 46	61,7
Плотность при 15°C	ISO 12185	об.%	800 - 845	817,0
Содержание моноароматических соединений	SS-EN 12916	об.%	макс. 8,0	3,5
Содержание полиароматических соединений	SS-EN 12916	об.%	макс. 8,0	< 0,01
Фракционный состав:	ISO 3405			
извлечено при 180°C,	ISO 3405	об.%	макс. 10	< 0,1
извлечено при 250°C,	ISO 3405	об.%	макс. 65	29,9
извлечено при 340°C,	ISO 3405	об.%	мин. 95	> 98
95 об.% извлечено при температуре	ISO 3405	°C	макс. 360	314,3
Содержание серы	ISO 20846	мг/кг	макс. 10	< 2
Температура воспламенения	EN ISO 2719	°C	мин. 55	88,5
Зольность	ISO 6245	масс.%	макс. 0,01	< 0,001
Содержание воды	EN ISO 12937	масс.%	макс. 0,020	0,0102
Содержание частиц	EN 12662	мг/кг	макс. 24	0,76
Коррозия медной полосы	ASTM D	категория	класс 1	1A
Точка закупорки холодного фильтра	EN 23015	°C	макс. минус 32	минус 33
Температура помутнения	EN 116	°C	макс. минус 22	минус 31
Вязкость при 40°C,	ISO 3104	мм ² /с	1,500 - 4,000	2,852
Стойкость к окислению 20 ч	ISO 12205	г/м ³	макс. 25	18
HFRR след износа (смазывающая способность)	ISO 12156	мкм	макс. 460	396

Пример 30. Получение простых эфиров из третичных C_7 - C_8 спиртов и 2-этилгексилового спирта.

Смесь третичных C_5 - C_8 спиртов, полученных теломеризацией, направляли на ректификацию для выделения третичных C_7 - C_8 спиртов. Затем выделенные спирты дегидратировали с получением соответствующих C_7 - C_8 олефинов. Полученные C_7 - C_8 олефины охлаждали и подавали при температуре от 50 до 100°C и давлении от 0,5 до 1,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, куда был загружен катализатор, представляющий собой ионообменную смолу, в данном случае катионит Amberlite15. Наряду с C_7 - C_8 олефинами в реактор подавали 2-этилгексильный спирт, полученный посредством технологии по изобретению, в молярном отношении $(C_7H_{14}+C_8H_{16}):C_8H_{17}OH=1:(1,1-1,5)$. Время контакта раствора

C₇-C₈ олефинов в 2-этилгексиле спирте с катализатором, которым является ионообменная смола, в данном случае катионит, составляет 45-60 минут. Реакционную массу, полученную на стадии этерификации, направляли на ректификацию, где от полученных трет-гептил-2-этилгексильного и трет-октил-2-этилгексильного эфиров отделяли 2-этилгексильный спирт. Степень конверсии C₇-C₈ олефинов в трет-гептил-2-этилгексильный и трет-октил-2-этилгексильный эфиры превышает 90%. Смесь 2-этилгексильного спирта и непрореагировавших C₇-C₈ олефинов выделяли в ректификационной колонне и возвращали обратно в процесс на стадию этерификации. Трет-гептил-2-этилгексильный и трет-октил-2-этилгексильный эфиры используют для получения дизельного топлива, включающего в составе кислородсодержащие углеводороды в количестве не менее 20 об. %.

Пример 31. Получение дизельного топлива, включающего в своем составе кислородсодержащие углеводороды в количестве не менее 20 об. %.

Для получения дизельного топлива, содержащего в своем составе кислородсодержащие углеводороды в количестве не менее 20 об. %, необходимо использовать фракцию C₁₉-C₂₄ парафинов, полученную посредством технологии по изобретению. Кроме того, для получения указанного дизельного топлива необходимо использовать трет-гептилбутиловый и трет-октилбутиловый эфиры, а также трет-гептил-2-этилгексильный и трет-октил-2-этилгексильный эфиры. Способы получения указанных простых эфиров описаны в примерах 28 и 30.

Парафиновую фракцию, содержащую C₁₉-C₂₄ углеводороды, смешивали с трет-гептилбутиловым и трет-октилбутиловым эфирами, а также с трет-гептил-2-этилгексильным и трет-октил-2-этилгексильным эфирами. Смешивание осуществляли способом, обеспечивающим соответствие свойств получаемых углеводородных смесей требованиям действующих стандартов на дизельное моторное топливо. Предпочтительная концентрация дизельного топлива, полученного посредством технологии по изобретению и содержащих указанные эфиры, составляет от 10 до 20 об. % от общего количества всех эфиров в конечной смеси с C₁₉-C₂₄ парафинами. В табл. 9 приведены основные свойства дизельного топлива, содержащего не менее 20 об. % кислородсодержащих углеводородов.

Таблица 9

Свойства дизельного топлива по примеру 31

Свойство	Метод	Единица измерения	Предел	Результат для дизельного топлива по примеру 31
Цетановое число	EN ISO 5165		мин. 51	59,8
Цетановый индекс (расчетный)	EN ISO 4264		мин. 46	66,2
Плотность при 15°C	EN ISO 12185	кг/м ³	820 - 845	820,8
Содержание моноароматических соединений	SS-EN 12916	об. %	макс. 8,0	< 0,1
Углеродный остаток микро (10%)	ISO 10370	масс. %	макс. 0,30	< 0,02
Фракционный состав:	EN ISO 3405			
извлечено при 250°C,	EN ISO 3405	об. %	макс. 65	33,3
извлечено при 350°C,	EN ISO 3405	об. %	мин. 85	> 98,5
95 об. % извлечено при температуре	EN ISO 3405	°C	макс. 360	314,8
Содержание серы	EN ISO 20846	mg/kg	макс. 10	< 2
Температура воспламенения	EN ISO 2719	°C	мин. 55	88,0
Зольность	EN ISO 6245	масс. %	макс. 0,010	< 0,001
Содержание воды	EN ISO 12937	масс. %	макс. 0,020	11
Содержание частиц	EN 12662	мг/кг	макс. 24	16
Коррозия медной полосы	EN ISO 2160	категория	класс 1	1A
Точка заупорки холодного фильтра	EN 23015	°C	макс. минус 38	минус 40
Температура помутнения	EN 116	°C	макс. минус 28	минус 39
Вязкость при 40°C,	EN ISO 3104	мм ² /с	1,500 -	2,988

Свойство	Метод	Единица измерения	Предел	Результат для дизельного топлива по примеру 31
			4,000	
Стойкость к окислению 20 ч	EN ISO 12205	г/м ³	Max 25	22
HFRR след износа (смазывающая способность)	ISO 12156	мкм	Max 460	419

Пример 32. Получение 100% биологического керосина из этанола, полностью соответствующего всем требованиям текущего стандарта Jet A1.

Смесь трет-амилового, трет-гексилового, трет-гептилового и трет-октилового спиртов в молярном соотношении 1:1:1:1 дегидратируют в контакте с катализатором гамма Al₂O₃ при температуре от 100 до 150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа. Полученную смесь олефинов (C₅H₁₀+C₆H₁₂+C₇H₁₄+C₈H₁₆) отделяют от воды и подают при температуре от 100 до 150°C и давлении от 1,0 до 2,0 МПа в проточный реактор непрерывного действия, куда загружают катализатор, представляющий собой ионообменную смолу, в данном случае катионит Amberlite15. В этих условиях пентены, гексены, гептены и октены олигомеризуются с образованием C₁₀-C₂₄ олефинов. Непрореагировавшие пентены, гексены, гептены и октены отгоняют из полученной олигомеризацией реакционной массы и возвращают обратно в процесс. Реакционную массу, не содержащую исходных пентенов, гексенов, гептенов и октенов, направляют на гидрирование в проточный реактор непрерывного действия, куда загружают катализатор, состоящий из оксидов NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1. Вместе с продуктами олигомеризации в реактор гидрирования подают водород при температуре от 120 до 150°C и давлении от 4,0 до 5,0 МПа. В процессе гидрирования ненасыщенные C₁₀-C₂₄ соединения, полученные на стадии олигомеризации, превращаются в C₁₀-C₂₄ парафины. Реакционную массу, полученную на стадии гидрирования, направляют на ректификацию, где ее разделяют на керосиновую и дизельную фракции, не содержащие ароматических соединений.

Ненасыщенные C₂-C₅ углеводороды, полученные на стадии дегидратации соответствующих C₂-C₅ спиртов, подают в реактор ароматизации. Ароматизацию ненасыщенных углеводородов проводят при температуре от 350 до 450°C и давлении от 0,5 до 2,0 МПа в реакторе непрерывного действия в присутствии гетерогенного цеолитсодержащего катализатора по изобретению, содержащего по меньшей мере 93% ZSM-5, модифицированного Zn в количестве от 3,5 до 7,0%. В процессе ароматизации ненасыщенные C₂-C₅ углеводороды превращаются в C₇-C₁₂ ароматические соединения. Полученную на стадии ароматизации реакционную массу выделяют из газообразных продуктов, представляющих собой смесь водорода и C₁-C₄ парафинов, и направляют на ректификацию, где разделяют на две фракции: C₇-C₈ ароматические углеводороды и C₉-C₁₂ ароматические углеводороды. C₇-C₈ ароматические углеводороды используют для производства бензина, а C₉-C₁₂ ароматические углеводороды используют для производства керосина. Фракцию C₁₁-C₁₈ парафинов керосина, выделенную из C₁₀-C₂₄ парафинов, смешивают с ароматическими соединениями таким образом, чтобы концентрация ароматических углеводородов в конечном составе керосина составляла от 8 об.% до 25 об.%. В табл. 10 представлены основные свойства 100% биологического керосина, произведенного из этанола, который полностью соответствует всем требованиям действующего стандарта Jet A1.

Таблица 10

Свойства реактивного топлива по примеру 32

Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для реактивного топлива по примеру 32
Кислотное число	ASTM D 3242	мг КОН/г	макс. 0,015	0,007
Плотность 15°C	ASTM D 4052	kg/m ³	775 - 840	789,5
Содержание моноароматических соединений	ASTM D 1319	об.%	мин. 8 макс. 25	9,8
Содержание полиароматических соединений	EN12916	% масс./масс.		< 0,1
Олефины	ASTM D 1319	об.%		1,8
IBP перегонки	ASTM D 86	°C		169,9
Температура при 10% отгонки	ASTM D 86	°C	макс. 205	183,1
Температура при 20% отгонки	ASTM D 86	°C		187,2
Температура при 50% отгонки	ASTM D 86	°C		201,4
Температура при 90% отгонки	ASTM D 86	°C		223,0
FBP перегонки	ASTM D 86	°C	макс. 300	235,3
Остаток	ASTM D 86	об.%	макс. 1,5	1,5
Свойство	Метод	Единицы измерения	Предел	Результат для реактивного топлива по примеру 32
Потери	ASTM D 86	об.%	макс. 1,5	0,2
Содержание серы	ASTM D 5453	мг/кг	макс. 0,3	< 0,1
Температура воспламенения по Абелю	ASTM D 56	°C	мин. 38	51,0
Температура замерзания	ASTM D 2386	°C	макс. минус 47	< минус 85
Содержание фактических смол	ASTM D 381	мг/100 мл	макс. 7	< 1
Высота некопящего пламени	ASTM D 1322	мм	мин. 25	35
Водная реакция	ASTM D 1094			1b
Показатель водоотделения (MSEP)	ASTM D 3948		мин. 85	97
Лаб. тест на загрязнение частицами	ASTM D 5452	мг/л	Мах 10	0,36
Коррозия медной полосы	ASTM D 130	2 ч/100°C	класс1	1A
Цвет (Сейболт)	ASTM D 156		мин. 25	30
Проводимость (без антистатика)	ASTM D 2624	пСм/м	макс. 600	<1
JFTOT 2,5 ч 260°C	ASTM D 3241	мм рт. ст.	макс. 25	<1
JFTOT оценка	ASTM D 3241	нм	макс. 85	9
JFTOT	ASTM D 3241	мл		447
JFTOT	ASTM D 3241	°C	мин.325	325
BOCLE	ASTM D 5001	Пятно износа, мм	макс. 0,85	0,69
Удельная энергия	ASTM D 3338	МДж/кг	мин. 42,8	43,75
Вязкость при -20°C	ASTM D 445	мм ² /с	макс. 8,0	4,893

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения из этанола моторного топлива, выбираемого из бензина, керосина и дизельного топлива, который включает следующие взаимосвязанные стадии:

стадия 1.1: конверсия смеси этанола и воды с получением:

изопропанола и C_5 спиртов;

ацетальдегида;

смеси C_1 - C_4 парафинов и C_2 - C_4 олефинов;

смеси диоксида углерода и водорода;

стадия 1.2: конверсия смеси диоксида углерода и водорода, полученной на стадии 1.1, дополнительного количества водорода и смеси C_1 - C_4 парафинов с получением синтез-газа;

стадия 1.3: конверсия этанола, C_3 - C_8 спиртов, C_5 спиртов, полученных на стадии 1.1, с получением:

C_2 - C_8 олефинов, включающих этилен и пропилен;

стадия 1.4: конверсия смеси непрореагировавшего этанола со стадии 1.1, изопропанола, полученного на стадии 1.1, этилена, полученного на стадии 1.3, с использованием реакции теломеризации, с получением вторичного бутанола и третичных C_5 - C_8 спиртов, причем третичные C_5 и C_7 спирты получают из изопропанола, а третичные C_6 и C_8 спирты получают из этанола, при этом получаемый вторичный бутанол направляют на стадию 1.3;

стадия 1.5: конверсия третичных C_5 - C_8 спиртов, полученных на стадии 1.4, посредством дегидратации в C_5 - C_8 олефины;

стадия 1.6: конверсия первой части C_5 - C_8 олефинов, полученных на стадии 1.5, посредством олигомеризации в C_{10} - C_{24} олефины;

стадия 1.7: конверсия C_{10} - C_{24} олефинов, полученных на стадии 1.6, посредством гидрирования с использованием водорода, полученного со стадии 1.1, в C_{10} - C_{24} парафины;

стадия 1.8: конверсия синтез-газа, полученного на стадии 1.2, этилена, полученного на стадии 1.3, пропилена, полученного на стадии 1.3, и ацетальдегида, полученного на стадии 1.1, посредством гидроформилирования и альдольной конденсации с получением смеси C_3 - C_4 альдегидов и C_5 - C_8 альдолей, после этого указанную смесь C_3 - C_4 альдегидов и C_5 - C_8 альдолей гидрируют с получением C_3 - C_8 спиртов, которые направляют на стадию 1.3 для получения C_3 - C_8 олефинов, где ацетальдегид образует C_5 спирт, этилен со стадии 1.3 образует C_3 и C_6 спирты, и пропилен со стадии 1.3 образует C_4 и C_8 спирты, и этилен и пропилен со стадии 1.3 образуют C_7 спирт;

стадия 1.9: конверсия C_2 - C_8 олефинов со стадии 1.3, посредством олигомеризации в C_6 - C_{24} олефины;

стадия 1.10: конверсия C_6 - C_{24} олефинов, полученных на стадии 1.9, и водорода посредством гидрирования в C_6 - C_{24} парафины;

стадия 1.11: конверсия непрореагировавших C_2 - C_5 олефинов со стадии 1.9 и смеси C_2 - C_4 олефинов и C_1 - C_4 парафинов, полученных на стадии 1.1, посредством ароматизации, с получением C_7 - C_{12} ароматических углеводородов, водорода и смеси C_1 - C_4 парафинов, где первую часть полученного водорода направляют на стадию 1.10, а оставшуюся вторую часть полученного водорода и смесь C_1 - C_4 парафинов направляют на стадию 1.2;

стадия 1.12: конверсия оставшейся второй части смеси C_5 - C_8 олефинов, полученной на стадии 1.5, и части C_2 - C_8 спиртов со стадии 1.3 в C_7 - C_{16} простые эфиры, и

стадия 1.13: конверсия C_{10} - C_{24} парафинов, полученных на стадии 1.7, и C_6 - C_{24} парафинов, полученных на стадии 1.10, с получением C_6 - C_{10} бензиновой, C_{11} - C_{18} керосиновой и C_{19} - C_{24} дизельной фракций моторного топлива, конверсия C_7 - C_{12} ароматических углеводородов, полученных на стадии 1.11, с получением C_7 - C_8 бензиновой и C_9 - C_{12} керосиновой фракций моторного топлива, и конверсия C_7 - C_{16} простых эфиров, полученных на стадии 1.12, с получением C_7 - C_{10} бензиновой и C_{11} - C_{16} дизельной фракций моторного топлива, а также смешивание этих полученных фракций с получением моторного топлива, выбираемого из бензина, керосина и дизельного топлива.

2. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.1 смесь этанола и воды, имеющую содержание воды 25-35% от общего объема смеси, приводят в контакт при давлении 0,5-1,5 МПа и температуре 500-515°C с гетерогенным катализатором, состоящим из оксидов металлов, включающих от 60 до 63 мас.% ZnO; от 1 до 6 мас.% SeO₂; от 12 до 18 мас.% MgO и от 13 до 23 мас.% Al₂O₃, где доли рассчитаны в пересчете на оксид металла, при этом смесь этанола и воды подают на катализатор с объемной скоростью 0,5-0,9 ч⁻¹, посредством чего получают ацетон; полученный ацетон выделяют из реакционной смеси и гидрируют при температуре 100-150°C и давлении 0,5-0,9 МПа в присутствии катализатора, состоящего из CuO и Cr₂O₃ в молярном отношении 1:1, водородом, полученным из смеси этанола и воды, в результате чего получают изопропанол.

3. Способ получения моторного топлива из этанола по п.2, в котором на стадии 1.4 изопропанол реагирует в присутствии ди-трет-амилпероксида при давлении 1,0-5,0 МПа и температуре 100-130°C с этиленом и посредством этого происходит конверсия в третичные C_5 и C_7 спирты.

4. Способ получения моторного топлива из этанола по п.2, в котором на стадии 1.4 непрореагировавший этанол со стадии 1.1 реагирует в присутствии ди-трет-бутилпероксида или ди-трет-

амилпероксида под давлением 1,0-5,0 МПа и при температуре 100-130°C с этиленом с получением вторичного бутанола, который затем взаимодействует с этиленом с получением третичных C₆ и C₈ спиртов.

5. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.8 этилен или пропилен превращают при гидроформилировании в присутствии водорастворимого Rh катализатора с концентрацией металла по отношению к водной фазе от 30 частей на миллион до 50 частей на миллион, при температуре 70-90°C и давлении 1,0-5,0 МПа в пропаналь или н-бутаналь и изобутаналь, а затем смесь пропанала, н-бутанала и ацетальдегида, полученного на стадии 1.1, подвергают перекрестной альдольной конденсации в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-7,0% Zn, или гранулированного катализатора, содержащего по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Ce, с получением смеси C₃-C₄ альдегидов и C₅-C₈ альдолей, после чего смесь C₃-C₄ альдегидов и C₅-C₈ альдолей гидрируют в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении 4,5-5,0 МПа с получением смеси C₃-C₈ спиртов.

6. Способ получения моторного топлива из этанола по п.5, в котором натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты, выбранные из натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты и тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3''-трисульфоновой кислоты в массовом отношении (10-30):1 к металлическому Rh используют в качестве лиганда на стадии 1.8 при гидроформилировании этилена или пропилена для получения водорастворимого катализатора.

7. Способ получения моторного топлива из этанола по п.6, в котором для увеличения скорости реакции и выхода изобутанала на стадии 1.8 гидроформилирование пропилена синтез-газом проводят в присутствии водорастворимого Rh катализатора, где к указанному катализатору добавляют C₂-C₃ спирты в объемном отношении H₂O:(C₂-C₃)=(0,95-0,65):(0,05-0,35), а соотношение бутанала и изобутанала, содержащихся в реакционной среде, составляет (н-C₄H₈O):(изо-C₄H₈O)=(2-3):1.

8. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.8 этилен или пропилен превращают в реакции гидроформилирования в присутствии водорастворимого Co катализатора с концентрацией металлического Co по отношению к водной фазе от 0,1% до 1,0%, при температуре 120-140°C и давлении 2,0-5,0 МПа, в пропаналь, 2-метилпентаналь и 2-метилпентаналь или в н-бутаналь, 2-этилгексеналь, 2-этилгексаналь и изобутаналь, а затем смесь C₃-C₄ альдегидов и C₆-C₈ альдолей в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении 4,5-5,0 МПа гидрируют с получением смеси C₃-C₈ спиртов.

9. Способ получения моторного топлива из этанола по п.8, в котором на стадии 1.8 натриевые соли трифенилфосфина-сульфоновой кислоты, выбранные из натриевой соли трифенилфосфина-3-сульфоновой кислоты и тринатриевой соли трифенилфосфина-3,3',3''-трисульфоновой кислоты используют в качестве лиганда в массовом отношении (1-30):1 к металлическому Co при гидроформилировании этилена или пропилена для получения водорастворимого Co катализатора.

10. Способ получения моторного топлива из этанола по п.9, в котором для увеличения скорости реакции и выхода изобутанала на стадии 1.8 при гидроформилировании пропилена добавляют C₂-C₃ спирты к катализатору в объемном отношении H₂O:(C₂-C₃)=(0,95-0,5):(0,05-0,5), при этом соотношение бутанала и изобутанала, получаемых в реакционной среде составляет (н-C₄H₈O):(изо-C₄H₈O)=(2-3):1.

11. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.9 проводят олигомеризацию C₂-C₈ олефинов в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-7,0% Zn, или гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 95% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Ce, при температуре 250-350°C и давлении 4,5-5,0 МПа с получением C₆-C₂₄ олефинов, где непрореагировавшие C₂-C₅ олефины отделяют ректификацией от C₆-C₂₄ олефинов и направляют на стадию 1.11;

при этом на стадии 1.10 так же проводят гидрирование C₆-C₂₄ олефинов в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из NiO, CuO и Cr₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении 4,5-5,0 МПа с получением C₆-C₂₄ парафинов, и

на стадии 1.13 C₆-C₂₄ парафины подвергают ректификации для выделения бензиновой фракции C₆-C₁₀ парафинов, керосиновой фракции C₁₁-C₁₈ парафинов и дизельной фракции C₁₉-C₂₄ парафинов моторного топлива.

12. Способ получения моторного топлива из этанола по п.11, в котором на стадии 1.11 непрореагировавшие C₂-C₅ олефины подвергают ароматизации совместно в смеси с C₂-C₄ олефинами и C₁-C₄ парафинами в присутствии гетерогенного катализатора, содержащего по меньшей мере 93% цеолита ZSM-5, модифицированного 3,5-7,0% Zn, при температуре 350-450°C и давлении 0,5-2,0 МПа с получением C₇-C₁₂ ароматических соединений, и

на стадии 1.13 проводят ректификацию C₇-C₁₂ ароматических соединений с выделением бензиновой фракции C₇-C₈ ароматических соединений и керосиновой фракции C₉-C₁₂ ароматических соединений моторного топлива.

13. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.6 проводят олигомеризацию C₅-C₈ олефинов с использованием ионообменной смолы в форме катионита, предпочти-

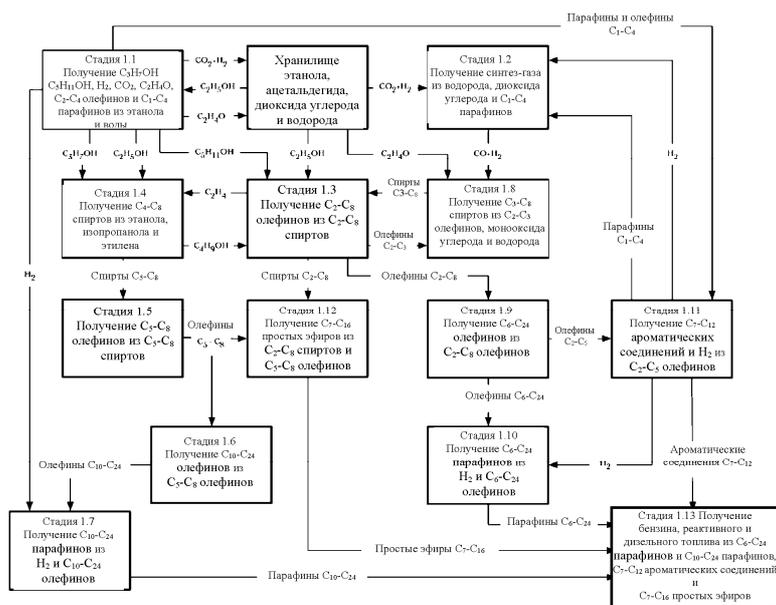
тельно Amberlite15, в качестве катализатора при температуре 70-120°C и давлении 1,0-2,0 МПа, и на стадии 1.7 проводят гидрирование C₁₀-C₂₄ олефинов в присутствии гетерогенного катализатора, состоящего из NiO, CuO и Ti₂O₃ в молярном соотношении 1:1:1, при температуре 150-200°C и давлении 4,5-5,0 МПа с получением смеси C₁₀-C₂₄ парафинов, и

на стадии 1.13 C₁₀-C₂₄ парафины подвергают ректификации для выделения керосиновой фракции C₁₁-C₁₈ парафинов и дизельной фракции C₁₉-C₂₄ парафинов моторного топлива, при этом оставшиеся C₁₀ парафины смешивают с бензиновой фракцией C₆-C₁₀ парафинов моторного топлива, полученной на стадии 1.13 путем ректификации C₆-C₂₄ парафинов.

14. Способ получения моторного топлива из этанола по п.13, в котором на стадии 1.12 смесь C₅-C₈ олефинов и C₂-C₈ спиртов подвергают этерификации с использованием в качестве катализатора ионообменной смолы в форме катионита, предпочтительно Amberlite15, при температуре 70-120°C и давлении 1,5-2,0 МПа с получением C₇-C₁₆ простых эфиров, и

на стадии 1.13 полученные C₇-C₁₆ простые эфиры подвергают ректификации для выделения фракции C₇-C₉ простых эфиров для производства бензина и фракции C₁₀-C₁₆ простых эфиров для производства дизельного топлива.

15. Способ получения моторного топлива из этанола по п.1, в котором на стадии 1.13 для получения керосина, полностью соответствующего требованиям действующего стандарта Jet A-1, из смеси C₆-C₂₄ парафинов, полученных на стадии 1.10, выделяют C₁₁-C₁₈ парафины, из смеси C₁₀-C₂₄ парафинов, полученной на стадии 1.7, выделяют C₁₁-C₁₈ парафины, и из смеси C₇-C₁₂ ароматических углеводородов, полученной на стадии 1.11, выделяют C₉-C₁₂ ароматические углеводороды, и выделенные C₁₁-C₁₈ парафины и C₉-C₁₂ ароматические углеводороды смешивают так, что концентрация C₉-C₁₂ ароматических углеводородов составляет 8-25 об.% и полученный керосин содержит по меньшей мере 100 различных углеводородов, предпочтительно 150 различных углеводородов, имеет высоту некоптящего пламени минимально 30 мм и температуру замерзания максимально минус 80°C.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2