

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 964 137**

51 Int. Cl.:

<b>C10G 3/00</b>	(2006.01)	<b>C07C 5/02</b>	(2006.01)
<b>C10G 2/00</b>	(2006.01)	<b>C07C 1/24</b>	(2006.01)
<b>C10G 50/00</b>	(2006.01)	<b>C07C 2/76</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/06</b>	(2006.01)	<b>C07C 29/141</b>	(2006.01)
<b>C10L 1/08</b>	(2006.01)	<b>C07C 29/145</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/12</b>	(2006.01)	<b>C07C 29/32</b>	(2006.01)
<b>C07C 1/20</b>	(2006.01)	<b>C07C 29/44</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/04</b>	(2006.01)	<b>C07C 45/50</b>	(2006.01)
<b>C07C 11/06</b>	(2006.01)	<b>C07C 45/29</b>	(2006.01)
<b>C07C 31/125</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2021** **E 21194166 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023** **EP 4141090**

54 Título: **Método para producir combustible de motor a partir de etanol**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2024**

73 Titular/es:  
**SWEDISH BIOFUELS AB (100.0%)**  
**P.O. Box 122 76**  
**102 27 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:  
**GOLOUBKOV, IGOR**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 964 137 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir combustible de motor a partir de etanol

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para producir combustible para motores, y más particularmente gasolina, queroseno y diésel, a partir de etanol obtenido a partir de una materia prima de origen principalmente vegetal. Además, los productos intermedios y subproductos de la síntesis del combustible para motores de acuerdo con la invención, es decir; alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, olefinas, parafinas y compuestos aromáticos obtenidos a partir de materias primas de origen principalmente vegetal, pueden utilizarse no sólo en la industria química para producir pinturas o polímeros, sino también en la industria farmacéutica o para la fabricación de productos cosméticos.

## 15 Estado de la técnica

El rápido crecimiento del consumo de combustible para motores, que por un lado provoca una reducción significativa de las reservas de petróleo y gas de nuestro planeta y, por otro, genera preocupación en la sociedad por el deterioro del medio ambiente, estimula la búsqueda de combustibles alternativos para motores. Los desafíos que enfrenta la industria moderna en relación con la reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera estimulan la investigación para mejorar los métodos existentes y crear otros nuevos para la fabricación de combustibles para motores a partir de materias primas renovables. Actualmente, la materia prima más atractiva para la fabricación de combustibles alternativos para motores es la biomasa, que se produce directamente a partir del dióxido de carbono que llega constantemente a la atmósfera. Recientemente, ha aparecido un número importante de trabajos sobre métodos de transformación de biomasa en combustible para motores y, en primer lugar, sobre métodos de producción de queroseno a partir de materias primas de origen biológico.

Los documentos US 8193402 B2, US 8373012 B2, y US 8487149 B2 divulgan microorganismos que, mediante fermentación, proporcionan la conversión de carbohidratos aislados de biomasa vegetal tanto en alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> individuales, y en una mezcla de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Los alcoholes obtenidos, a su vez, se deshidratan en las correspondientes olefinas. Las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> obtenidas tanto como olefinas individuales como como mezclas, se oligomerizan, produciendo olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub>. Entonces, las olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub> obtenidas se hidrogenan dando como resultado un producto que contiene uno o varios alcanos C<sub>6</sub>-C<sub>21</sub> saturados.

El documento WO 2018071905 y US 2020010767 A1 divulgan métodos y materiales para la oligomerización de olefinas inferiores, por ejemplo, olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, en combustibles para el transporte, incluyendo el diésel y/o el combustible de jet. En algunas realizaciones, se usan catalizadores de tungsteno y circonio para realizar la oligomerización.

El documento US10633320 B2 propone un proceso para convertir mezclas de aceite de fusel crudo y/o refinado en productos químicos renovables de mayor valor mediante catalizadores de óxidos metálicos mixtos o zeolitas. La patente divulga métodos para dirigir una corriente vaporizada de aceites de fusel crudos y/o refinados a través de diversos catalizadores mixtos de óxidos metálicos, zeolitas dopadas con metales o zeolitas no dopadas con metales y/u óxidos metálicos, obteniendo productos de mayor valor. Los productos químicos renovables producidos utilizando estos catalizadores incluyen metil isobutil cetona (MIBK), diisobutil cetona (DIBK), isoamileno e isopreno.

El documento US2011245542 A1 divulga la síntesis de combustibles líquidos a partir de hidrocarburos oxigenados. Se proporcionan procesos y sistemas de reactores para convertir hidrocarburos que contienen oxígeno en hidrocarburos, cetonas y alcoholes utilizados como combustibles líquidos tales como gasolina, combustible de jet o combustible diésel, y productos químicos industriales. El proceso comprende la conversión de hidrocarburos monooxigenados tales como alcoholes, cetonas, aldehídos, furanos, ácidos carboxílicos, dioles, trioles y/u otros polioles en hidrocarburos C<sub>4+</sub>, alcoholes y/o cetonas por condensación. Los hidrocarburos oxidados pueden proceder de cualquier fuente, pero los preferidos son los derivados de la biomasa. Las enseñanzas de la patente se diferencian en la forma en que se produce una interacción catalítica del oxigenado en fase de vapor con hidrógeno en presencia de un catalizador de condensación básico que contiene un componente seleccionado del grupo que consiste en Li, Na, K, Cs, B., Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, hidrotalcita, fosfato, zeolita de aluminosilicato tratada con base, aluminato de zinc, resina base, nitruro base, aleaciones o combinaciones de las mismas, a temperaturas de condensación que oscilan entre aproximadamente 80 °C y 500 °C y una presión de condensación de al menos 0.1 atm, para obtener un compuesto C<sub>4+</sub>, donde el compuesto C<sub>4+</sub> incluye un miembro seleccionado del grupo que consiste en alcohol C<sub>4+</sub>, cetona C<sub>4+</sub>, alcano C<sub>4+</sub>, alqueno C<sub>4+</sub>, cicloalcano C<sub>5+</sub>, cicloalqueno C<sub>5+</sub>, arilo, arilo condensado y mezclas de los mismos.

Además, los documentos US 2012198760 A1 y US 9228134 B1 divulgan un método y sistemas para producir combustible destilado a partir de biomasa. La invención divulgada en el mismo proporciona métodos, sistemas de reactores y catalizadores para convertir materia prima derivada de biomasa en hidrocarburos C<sub>8+</sub> utilizando catalizadores heterogéneos. La corriente de producto se puede separar y procesar adicionalmente para su uso en la

industria química, o como combustible limpio, o como componente de mezcla para combustibles de aviación y diésel, o como aceites pesados para lubricantes y/o combustibles líquidos.

Los documentos US 9771533 B2 y US 9932531 B2 divulgan sistemas y procesos para la conversión de materias primas de etileno en combustibles de hidrocarburos. Se divulgan sistemas, procesos y catalizadores para producir combustibles y mezclas de combustibles que contienen proporciones seleccionadas de hidrocarburos de cadena abierta y cerrada adecuados para la producción de combustibles alternativos, incluyendo gasolinas, combustibles de jet y combustibles diésel. Los hidrocarburos del rango de combustible se pueden producir a partir de materias primas que contienen etileno y etanol.

El documento US 2020165176 A1 divulga un método para convertir etanol en 1-buteno y 2-buteno en un único reactor. El documento describe procesos simplificados para producir productos químicos demandados, tales como butenos, a partir de materias primas que contienen etanol. En un conjunto de realizaciones, esto se logra en un paso en donde la alimentación de etanol en fase gaseosa se hace pasar sobre un catalizador de óxido metálico ácido que tiene una dispersión de metal de transición de al menos 5 % sobre un soporte de óxido metálico. El contenido de etanol en la mezcla de alimentación puede oscilar de 10 % a 100 % de la alimentación y, cuando no esté relacionado con la alimentación, el etanol de la alimentación puede contener agua. Se divulga el método para la producción de buteno a partir de una materia prima que contiene etanol en una etapa. El método incluye la etapa de hacer pasar la materia prima que contiene etanol en fase gaseosa sobre un catalizador 4% en peso de Ag/4% en peso de ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-SBA-16 que tiene una dispersión del metal de transición Ag de no menos del 30%, a una temperatura de 325°C, una presión de 7 bar y un caudal de 0,23 h<sup>-1</sup> en presencia de un portador de hidrógeno para la formación directa de butenos, con una selectividad igual o mayor que 13% de etanol, en donde una capacidad de hidrogenación relativamente débil de Ag y materiales débilmente ácidos del portador proporciona su mantenimiento sin cambios.

Los documentos US 2013144094 A1, US 2013219778 A1, y US 2013237728 A1 divulgan métodos para la conversión directa de oxigenados derivados de biomasa en hidrocarburos con una cadena más larga. Los hidrocarburos de cadena más larga se caracterizan por un mayor contenido en naftenos, lo que resulta muy útil en los combustibles del rango destilado, o más concretamente en los combustibles del tipo de jet y diésel. Los naftenos ayudan a que los hidrocarburos derivados de la biomasa cumplan con las especificaciones de los productos para jet y diésel, al mismo tiempo que mejoran las propiedades de flujo en frío. Una de las realizaciones describe los procesos de hidrotreamiento que proporcionan la conversión selectiva de glicoles en monoalcoholes que pueden mezclarse como biocombustibles. Los catalizadores NiMo y CoMo son activos en la reacción y las condiciones de reacción también pueden afectar la selectividad de los monoalcoholes. Las materias primas oxigenadas derivadas de la biomasa se convierten en una variedad de combustibles, incluidos los hidrocarburos de la gasolina, los combustibles de jet y el diésel. Se proponen métodos generales que incluyen hidrólisis, deshidratación, condensación, oligomerización e hidrogenación.

Los documentos US 2015376511 A1 y US 2016108323 A1 proporcionan un método para producir hidrocarburos de combustible de jet a partir de alcoholes derivados de celulosa y hemicelulosa, tales como pentanodiol e hidroximetil tetrahidrofurano, que también se conoce como alcohol tetrahidrofurfurílico. Los alcoholes se empalman o dimerizan mediante la síntesis de Guerbet, en donde se forman moléculas orgánicas de cadena más larga utilizando un catalizador de condensación de alcohol heterogéneo. También se divulga un método para convertir moléculas que contienen uno o más grupos funcionales de alcohol en moléculas más grandes. Alcoholes tales como metanol, etanol, propanol y hexanol, y dioles/glicoles tales como propilenglicol y butanodiol se alimentan a un catalizador metálico soportado, tal como un metal noble o un catalizador ácido sólido en presencia de hidrógeno a temperaturas y presiones elevadas, produciendo una mezcla de hidrocarburos y productos oxigenados.

El documento US 8049048 B2 divulga combustibles de motor renovables. La divulgación proporciona un combustible de motor renovable derivado completamente de fuentes de biomasa. Una de las realizaciones describe combustible de motor totalmente renovable compuesto de uno o más éteres bajos en carbono, uno o más furanos, derivados de pentosano, uno o más hidrocarburos aromáticos, uno o más alcanos C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> de cadena lineal derivables de polisacáridos y uno o más bioaceites. Además, el combustible puede contener trietanolamina. Dicho combustible renovable de menor octanaje se puede utilizar, por ejemplo, en combustible para automóviles, combustible de aviación de 100 LL y motores de turbina. Estos combustibles de etanol totalmente renovables pueden tener un amplio rango de números de octanaje y energías y pueden usarse eficazmente para reemplazar el combustible de aviación de 100 LL (conocido como AvGas), así como el combustible de alto octanaje, para cohetes, diésel y turbinas de gas. En otra realización, se proporciona un combustible de aviación sintético de alto octanaje que contiene isopentano y mesitileno y un proceso para producir el mismo a partir de una biomasa.

Los documentos CA 2800057 A1 y US 8852296 B2 divulgan combustible de motor renovable y un método para producirlo. Se divulga un combustible no petrolero de alto octanaje obtenido a partir de fuentes de biomasa y un método para su producción. El método de producción incluye la reducción de la materia prima de biomasa a azúcares, la fermentación de azúcares utilizando microorganismos o sus mutágenos para producir etanol o ácido acético, la conversión de ácido acético o etanol en acetona y la conversión de acetona en mesitileno e isopentano, los principales componentes del combustible del motor. La trimerización de acetona se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador que contenga al menos un metal seleccionado de un grupo que consiste en niobio, hierro y manganeso. El etanol se puede convertir en mesitileno en una reacción de deshidratación en presencia de un catalizador de óxido

de zinc u óxido de calcio, y el etanol y el agua sin reaccionar se separan del mesitileno mediante destilación. Estos combustibles basados en etanol son renovables y pueden formularse para tener un amplio rango de valores de octanaje y energía, y pueden usarse efectivamente para reemplazar el combustible de aviación 100LL (conocido como AvGas), así como motores de turbina, diésel, cohetes y de alto octanaje. combustibles, así como combustibles para motores de encendido por chispa de dos tiempos. El etanol se puede convertir en mesitileno en una reacción de deshidratación en presencia de un catalizador de óxido de zinc o de óxido de calcio, y el etanol y el agua sin reaccionar se separan del mesitileno mediante destilación. Estos combustibles de etanol basados en biomasa son totalmente renovables, pueden tener un amplio rango de índices de octanaje y energías, y pueden usarse eficazmente para reemplazar el combustible de aviación de 100 LL (conocido como AvGas), así como combustibles de alto octanaje, cohetes, diésel y turbinas de gas. combustible, y también combustible para motores de dos tiempos de encendido por chispa.

El documento US 9447347 B2 enseña la producción de biocombustibles mediante condensación por hidrogenólisis. El método divulgado comprende proporcionar un carbohidrato; hacer reaccionar el carbohidrato directamente con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenólisis para producir un producto de reacción que comprende un poliol; y luego procesar al menos una porción del producto de reacción para formar una mezcla de combustible.

El documento US 2012156742 A1 enseña un proceso para producir biocombustibles a partir de biomasa. El documento enseña un método para producir biocombustibles a partir de biomasa poniendo en contacto la biomasa con un medio acuoso para formar una biomasa extraída, separando al menos una porción de un licor acuoso de la biomasa extraída proporcionando así la corriente de licor acuoso que comprende carbohidratos solubles; poner en contacto la corriente de licor acuoso con un sustrato de purificación eficaz para eliminar compuestos de azufre y compuestos de nitrógeno, produciendo así una corriente de carbohidratos tratados que tiene menos del 35 % del contenido de azufre y menos del 35 % del contenido de nitrógeno de la alimentación de licor acuoso sin tratar, basado en la corriente de licor acuoso sin tratar, poniendo luego en contacto la corriente de carbohidratos tratados con un catalizador de reformado en fase acuosa para formar una pluralidad de intermedios oxigenados; y procesar al menos una porción de los intermedios oxigenados para formar un combustible líquido.

El documento US 9862655 B2 divulga un método y sistemas para producir hidrocarburos del tipo jet. Se divulgan métodos y sistemas para producir hidrocarburos del tipo jet. En una realización ilustrativa, un proceso para producir hidrocarburos del tipo jet comprende los pasos de combinar una primera corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub> olefínicos y una segunda corriente de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> olefínicos para producir una tercera corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, oligomerizando la tercera corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> olefínicos para producir una cuarta corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos y separación de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> de la cuarta corriente de hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos para producir una segunda corriente de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> olefínicos y una quinta corriente de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos. El método incluye además el paso de hidrogenar una quinta corriente de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos para producir una sexta corriente de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> parafínicos del tipo de combustibles de jet.

Los documentos US 2016312131 A1, US 2016312134 A1 proporcionar un proceso para producir hidrocarburos del tipo jet. Lo divulgado en el mismo para producir hidrocarburos adecuados para combustible de jet, incluye hacer pasar una materia prima de olefina renovable que comprende olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> a un reactor de oligomerización que contiene un catalizador de zeolita para producir un efluente oligomerizado, separando el efluente oligomerizado en al menos una corriente ligera y una corriente de olefina pesada. Al menos una primera porción de la corriente de olefina pesada se recicla al reactor de oligomerización para diluir la materia prima de olefina renovable. Una porción de la corriente de olefina pesada puede hidrogenarse y separarse para proporcionar un producto hidrocarbonado adecuado para combustible de jet. También se divulgan métodos y sistemas para producir hidrocarburos del tipo jet. En una realización ilustrativa, un proceso para producir hidrocarburos del tipo jet incluye los pasos de combinar una primera corriente que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub> olefínicos y una segunda corriente que contiene hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> olefínicos para producir una tercera corriente que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Un paso para oligomerizar una tercera corriente que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> olefínicos para producir una cuarta corriente que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos. Hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> separados de la cuarta corriente que contiene hidrocarburos C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos, se envían a la segunda corriente, obteniéndose una quinta corriente que contiene hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos. El método incluye además el paso de hidrogenar una quinta corriente que contiene hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> olefínicos para obtener una sexta corriente que contiene hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub> parafínicos en el tipo de combustible de jet.

Los documentos US 2010146843 A1 y US 2011126448 A1 divulgan un proceso, una planta y un biocombustible para la producción integrada de biocombustibles. Esta invención se refiere a un proceso, una planta y un biocombustible para la producción integrada de biocombustibles, como por ejemplo con butanol, biodiesel y productos de azúcar. El proceso integrado incluye el paso de eliminar la hexosa de una materia prima para formar un material lignocelulósico. El proceso también incluye el paso de convertir la hexosa en butanol y/o un combustible biodiesel, y el paso de despolimerizar material lignocelulósico para formar pentosa y un residuo. El proceso también incluye el paso de convertir la pentosa en butanol y/o un material de biodiesel. El proceso también incluye el paso de convertir pentosa en biogasolina y/o combustible biodiesel.

El documento WO 2014154799 divulga la producción de una composición de hidrocarburos destilados medios. Se reivindica un proceso para la preparación de una composición de hidrocarburo destilado medio a partir de etileno, en donde dicho proceso comprende los siguientes pasos: (a) alimentar una composición de etileno a una zona de reacción

de oligomerización que contiene un catalizador de oligomerización de níquel soportado para formar un producto de oligomerización A, en donde la reacción de oligomerización se opera a una temperatura en el rango de 30 a 300°C y una presión de al menos 10 bar; (b) separar una corriente de productos ligeros B, una corriente de productos destilados medios C y una corriente de productos pesados D del producto de oligomerización A, en donde la corriente de productos ligeros B comprende la fracción del producto de oligomerización A, que hierve en el rango de ebullición de monoolefina C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> y una corriente C de producto destilado medio que comprende una fracción del producto de oligomerización A, que hierve por encima del rango de ebullición de la corriente B de producto ligero y por debajo del rango de ebullición de la corriente D de productos pesados, y en donde la corriente de producto pesado D comprende la fracción del producto de oligomerización A, que hierve por encima del rango de ebullición de monoolefina C<sub>22</sub>; (c) reciclar una porción de la corriente B de productos ligeros a la zona de reacción de oligomerización del paso (a) del proceso; (d) alimentar la corriente de productos pesados D y una porción de la corriente de productos ligeros B a una zona de reacción de metátesis de olefinas para producir una corriente de productos de metátesis E; (e) separar un producto destilado medio F de la corriente de producto de metátesis E; e (f) hidrogenar la corriente de producto destilado medio C, en donde la composición de hidrocarburo de destilado medio comprende al menos una porción de la corriente de producto destilado medio hidrogenado C y al menos una porción del producto destilado medio F.

El documento EP 2285972 A2 enseña un método para tratar biomasa mediante irradiación con un haz de electrones para obtener productos útiles, incluyendo combustible. La biomasa vegetal, la biomasa animal y la biomasa de residuos urbanos expuestas a la irradiación con haces de electrones se procesan para producir productos útiles. Los materiales celulósicos y lignocelulósicos, así como los materiales que contienen almidón o azúcar, se pueden utilizar como materia prima en el método reivindicado para procesar biomasa. La biomasa irradiada se utiliza para producir etanol y butanol por fermentación.

Los documentos WO 2019084518 A1 y US 2019233751 A1 enseñan un método para preparar etanol celulósico que tiene un contenido de carbono biogénico del 100% según lo determinado por ASTM 6866-18, que incluye tratar mazorcas de maíz molidas con radiación de haz de electrones y sacarificar la mazorca de maíz molida irradiada para producir azúcares. El método también incluye fermentar los azúcares con un microorganismo. Las divulgaciones describen una gasolina sin mezclar derivada de biomasa celulósica con un índice de octanaje de investigación superior a aproximadamente 87 según lo determinado por ASTM D2699. Al mismo tiempo, se indica que la gasolina sin mezclar se obtiene como resultado del tratamiento catalítico del etanol obtenido a partir de biomasa celulósica. Además, se describe un combustible de jet derivado de biomasa celulósica que comprende aproximadamente 25 % de hidrocarburos aromáticos, aproximadamente 2.5 % de alquenos, aproximadamente 41 % de alcanos y aproximadamente un 8.5 % de compuestos oxigenados (peso/peso).

El documento US 2012271081 A1 divulga un método para la producción de hidrocarburos C<sub>10+</sub> de compuestos orgánicos heteroatómicos. La invención se refiere a un método para producir hidrocarburos C<sub>10+</sub> procedentes de compuestos orgánicos heteroatómicos que comprenden al menos un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre y halógeno, solos o en combinación. El método para producir un destilado a partir de materias primas orgánicas que contienen al menos un heteroátomo incluye el primer paso de convertir los compuestos orgánicos de partida en olefinas. En el segundo paso de conversión se oligomerizan las olefinas en presencia de al menos 0.5% en peso de compuestos que contienen oxígeno. Gracias a la presencia de oxigenados durante la oligomerización, este procedimiento permite mejorar el rendimiento del destilado.

Además, el documento US 2012271085 A1 enseña un método para producir un destilado a partir de una alimentación de hidrocarburos, que comprende la condensación de alcohol. La invención se refiere a un método para oligomerizar olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> en un destilado que contiene moléculas C<sub>10+</sub>. De acuerdo con la divulgación, la oligomerización de olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> en presencia de al menos un alcohol que contiene al menos dos átomos de carbono proporciona la producción de hidrocarburos C<sub>10+</sub>.

El documento US 9790444 divulga métodos para producir combustibles. La divulgación se refiere generalmente a la producción de combustibles y, más específicamente, a la conversión catalítica de alcoholes en cetonas de hidrocarburos adecuadas para su uso como componentes en combustibles. Más específicamente, la divulgación se refiere a la conversión catalítica de una mezcla de isopropanol + butanol + etanol (IBE) o acetona + butanol + etanol (ABE) en cetonas adecuadas para su uso como combustible. Se pueden obtener mezclas de ABE o IBE mediante fermentación de biomasa o azúcares. Un método para producir una mezcla de cetonas de hidrocarburos, que comprende poner en contacto acetona y al menos dos o más alcoholes primarios con un catalizador y, opcionalmente, una base para obtener una mezcla de cetonas de hidrocarburos, en donde el catalizador comprende: (i) uno o más metales, y (ii) hidrotalcita (HT), óxido de lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), u óxido de magnesio (MgO), o cualquier combinación de los mismos.

El documento US 9914672 B2 enseña un método para convertir alcoholes en combustibles destilados. Se divulga un proceso para la producción de combustibles de jet y otros combustibles pesados a partir de alcoholes y mezclas de alcoholes. El proceso puede incluir poner en contacto en una zona de reacción al menos un alcohol C<sub>2</sub> a C<sub>11</sub> con un catalizador sólido que tiene actividad para la deshidratación simultánea de los alcoholes para formar olefinas, la isomerización de las olefinas para formar olefinas internas y la oligomerización de las olefinas producidas in situ mediante deshidratación para formar un efluente que comprende hidrocarburos monoolefínicos. Preferiblemente, la

alimentación de alcohol es una mezcla de alcoholes, tales como alcoholes C<sub>2</sub> a C<sub>7</sub> o alcoholes C<sub>4</sub> y C<sub>6</sub>, lo que permite la producción de una mezcla de hidrocarburos ramificados que se puede utilizar directamente como combustible de jet sin mezclar. El método divulgado para la producción de combustible de jet y otros combustibles pesados comprende: (i) en la zona de reacción, llevar una mezcla de dos o más alcoholes de C<sub>2</sub> a C<sub>11</sub>, incluyendo al menos un alcohol secundario, en contacto con un catalizador sólido que tiene actividad para deshidratar alcoholes para producir olefinas y agua; (ii) oligomerización de olefinas obtenidas in situ a partir de la reacción de deshidratación; e (iii) isomerización de los oligómeros de olefina y olefinas resultantes para producir olefinas internas, para obtener hidrocarburos monoolefinicos. Además, se enseña que alcoholes C<sub>2</sub> a C<sub>11</sub> se obtienen mediante fermentación de biomasa o gasificación de biomasa a gas de síntesis seguida de una síntesis de Fischer-Tropsch modificada.

El documento US 9688590 B2 enseña la producción de combustibles de jet y otros combustibles pesados a partir de isobutanol.

El documento US 8329970 B2 enseña un método para la desoxigenación de materiales de origen biológico. La divulgación se refiere a un método para la desoxigenación de materiales de origen biológico y particularmente a la eliminación de oxígeno de compuestos orgánicos derivados de biomasa con monóxido de carbono, para producir hidrocarburos lineales y ramificados adecuados como biocombustibles o como mezclas o componentes para biocombustibles, tales como como gas, gasolina, diésel y combustible de aviación, así como solventes. El método comprende poner en contacto una materia prima con monóxido de carbono en presencia de un catalizador que comprende un metal seleccionado de un grupo que consiste en rutenio, manganeso, rodio, renio, osmio, iridio, molibdeno, cobre, zinc, paladio, platino y cobalto, en la presencia de agua, en condiciones alcalinas a una temperatura de 150 a 350°C y bajo una presión de 0.1 a 150 bar, para producir hidrocarburos.

El documento WO 2020093127 A1 enseña un proceso para producir un compuesto de isoparafina renovable y el uso del compuesto de isoparafina renovable. La invención reivindicada se refiere a un proceso para producir un compuesto de isoparafina renovable de alto octanaje, que comprende un paso de reacción de Guerbet entre una carga de alcohol C<sub>5</sub> inicial, obtenida a partir de materia prima renovable, y metanol para producir un alcohol C<sub>6</sub> renovable ramificado; deshidratación del alcohol C<sub>6</sub> renovable ramificado en una olefina C<sub>6</sub>; e hidrogenación de la olefina C<sub>6</sub> en isoparafina renovable. También se describe un compuesto de isoparafina renovable de alto octanaje, que comprende al menos 50% de carbono de origen natural renovable en su composición, y el uso de dicha parafina renovable en gasolinas en general y en gasolinas especiales de alto rendimiento, tal como la gasolina de aviación..

Además de las divulgaciones mencionadas anteriormente, los siguientes documentos mencionados a continuación tienen relevancia para la invención reivindicada.

Hay varias descripciones de patentes que tratan de la hidroformilación de olefinas ligeras, incluyendo etileno y propileno.

El documento GB 1086100 enseña un método para producir aldehídos mediante hidroformilación de olefinas: se hace reaccionar etileno o propileno con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, así como un gas inerte, en presencia de catalizadores que contienen cobalto a una presión que no excede los 20 MPa y una temperatura de 135°C. El contenido de hidrógeno en la cantidad total de gas en el reactor es de 30 a 45% en moles, y el gas inerte es de 5 a 15% en moles. Como gas inerte se puede utilizar metano, etano o nitrógeno. En el proceso de hidroformilación descrito, se pueden usar catalizadores de hidroformilación estándar que contienen cobalto tales como acetato de cobalto, óxido de cobalto, naftenato de cobalto, formiato de cobalto, carbonilo o hidrocarbonilo de cobalto, oleato de cobalto y carbonato de cobalto.

El documento JP 2006160746 divulga un método de hidroformilación, caracterizado por la adición de un aldehído a la etapa de síntesis. La hidroformilación utilizando un complejo de cobalto no modificado como catalizador, así como la presencia de aldehídos en la materia prima, aumenta la selectividad para la formación del producto objetivo en el rango de 0.5 a 20 % en moles. El método se refiere a la hidroformilación de olefinas que tienen de 7 a 25 átomos de carbono.

El documento CN 1168129 divulga un método que proporciona la hidroformilación de una corriente de hidrocarburos que comprende una corriente que contiene del 27.5 al 75 % en peso de etileno y un contenido total de olefina de hasta 80 % en peso basado en el contenido total de hidrocarburos. Luego, en presencia de un catalizador que contiene rodio, se pone en contacto con gas de síntesis y se recupera el producto de hidroformilación. El catalizador se preparó en un autoclave de 500 ml equipado con un sistema de suministro continuo de gas con control de contrapresión. Se mezclaron en atmósfera de nitrógeno 201 g de tetraglima, 15.6 g de trifetilfosfina y 0.70 mg de rodio. La solución de catalizador se transfirió al autoclave en atmósfera de nitrógeno, el autoclave se purgó con nitrógeno y luego la corriente de gas se introdujo en la caldera como se indica en la Tabla 1. Luego se ajustó la presión a 1000 kPa (presión absoluta) y se activó el control de contrapresión, después de lo cual el autoclave y su contenido se calentaron hasta 100°C. Con un contenido de catalizador de 85 ppm, la conversión de olefinas en la reacción de hidroformilación alcanzó el 65%.

El documento CN 101768062A enseña un proceso de hidroformilación usando un complejo soluble en agua basado en fosfina de rodio. El proceso se lleva a cabo en un reactor de mezcla estática e implica la formación simultánea de

- propanal y butanal. La invención es un proceso continuo, la solución acuosa de catalizador se recircula mediante una bomba, la velocidad espacial de la solución acuosa de catalizador en el reactor de mezcla estática es de 0.2 a 1.2 m/s. El tiempo de residencia del líquido de reacción en el tanque de circulación es de 10-20 segundos. La relación molar de olefina a gas hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla de alimentación es de 1:(1.0-1.1):(1.0-1.1). La presión de reacción de la hidroformilación es de 1.4 MPa a 2.5 MPa y la temperatura de reacción es de 70 a 110°C. Dado que la hidroformilación es una reacción fuertemente exotérmica, se espera la eliminación de calor del reactor. El grado de conversión de olefinas de acuerdo con el método de hidroformilación reivindicado es del 96.2% y la selectividad es del 95%.
- 5 El documento CN 102115433 divulga un método para la síntesis de propanal sobre un catalizador que es trifenílfosfina de rodio. En este catalizador, la concentración de rodio fue de 100 ppm y la concentración de trifenílfosfina fue del 2.0%. La síntesis de propanal se realizó a una presión de 1.5 MPa y una temperatura de 80°C. El rendimiento del propanal alcanzó 99.6%.
- 10 El documento RU 2354642 C2 enseña un método de hidroformilación de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, caracterizadas porque las olefinas se hidroformilan en presencia de un sistema catalítico que contiene rodio, un ligando de polifosfito y un ligando promotor que contiene fósforo. Se dan las fórmulas generales del ligando de polifosfito y del ligando promotor.
- 15 El documento RU 2561171 C1 divulga un método de hidroformilación continua en dos etapas de olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y una unidad de proceso para producir aldehídos C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub>. La hidroformilación de olefinas se lleva a cabo utilizando una solución de catalizador recirculante que contiene un complejo de rodio, ligandos organofosforados, aldehídos producidos y subproductos pesados.
- 20 Además, el documento RU 2585285 C1 enseña un método para la hidroformilación continua de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> mediante separación por nanofiltración de productos pesados de una solución de catalizador recirculante que contiene un complejo de rodio con un ligando de fosfito. El método divulgado permite reducir la pérdida del complejo de rodio catalíticamente activo y del ligando organofosforado al eliminar productos de condensación pesados de aldehídos.
- 25 Además, el documento RU 2602239 C1 enseña un método de hidroformilación de olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> en alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>. Hidroformilación de olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> utiliza un sistema catalítico, que consiste en un compuesto de cobalto en una concentración de 0.15 a 0.40 % en peso y ligando organofosforado, que es una trifenílfosfina en una relación molar con respecto al cobalto en el rango de 1 a 1.2. Los alcoholes se producen a una temperatura de 170 a 190°C y una presión del gas de síntesis de 5 a 10 MPa. La conversión de olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> es de hasta el 99%, y el rendimiento de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> es al menos del 90%.
- 30 El documento RU 2051734 C1 divulga un catalizador para la conversión de etanol en acetona y dióxido de carbono, utilizando un catalizador que contiene óxido de zinc ZnO 96.5-97.9 % y óxido de cerio CeO<sub>2</sub> 2.1-3.42%.
- 35 El documento RU 0002619951 enseña un método de dos etapas para la producción de aldehído propiónico. El método incluye la etapa de hidrogenación de dióxido de carbono en gas de síntesis en presencia de un catalizador que contiene cobalto metálico soportado por una estructura estructural organometálica. Como catalizador para la hidroformilación se utilizó rodio metálico soportado sobre un portador. El proceso se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo de dos estantes a una presión de 20 a 40 atm poniendo en contacto una capa estacionaria de un catalizador que contenía cobalto, colocada en el estante superior del reactor y calentada a una temperatura de 500°C, con una mezcla de materia prima de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> con un caudal volumétrico de suministro de alimentación de gas de 500-1000 h<sup>-1</sup>. Después de eso, los gases de reacción obtenidos, calentados a una temperatura de 500-520°C, que contienen una mezcla de CO + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>, se mezclaron con etileno frío suministrado al espacio entre estantes. La mezcla de gases resultante en una relación de CO:H<sub>2</sub>:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> = 1:(1-2):1 se suministró al estante inferior del reactor a una temperatura de 170 a 230°C para la interacción con el catalizador que contiene rodio colocado allí. El método propuesto prevé aumentar la selectividad de la formación del producto objetivo hasta 58.1% y el rendimiento hasta 20.1%, asegurando la utilización del gas de efecto invernadero, CO<sub>2</sub>.
- 40 Cabe mencionar que el método de mayor escala y más desarrollado industrialmente para procesar biomasa en alcoholes es actualmente el proceso de producción de etanol.
- 45 Actualmente el etanol se utiliza en la gasolina, tanto individualmente como en forma de éteres para aumentar el octanaje. Sin embargo, el uso más amplio de etanol en la gasolina está limitado por el límite de contenido de oxígeno, que está regulado por las normas pertinentes.
- 50 Al mismo tiempo, se sabe que el etanol, así como los alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, pueden obtenerse por biosíntesis y procesarse para obtener un combustible de motor libre de oxígeno; véase, por ejemplo, "Conversions of mixtures of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> olefins to jet fuel and/or diésel fuel in high yield from bio-based alcohols" WO 2018071905 A1, US 2020010767 A1. El método consiste en la producción de parafinas C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> mediante procesamiento de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> obtenidos por fermentación de carbohidratos, extraídos de biomasa. Las parafinas así obtenidas pueden utilizarse para producir combustible para motores. El método demuestra la posibilidad de obtener hidrocarburos que pueden utilizarse como componentes del combustible para motores. Además, dicho método indica directamente la necesidad de utilizar alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>
- 55
- 60
- 65

obtenidos de biomasa en la producción de combustibles para motores. Asimismo, el documento propone utilizar la oligomerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> para obtener olefinas C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> superiores. Asimismo, dicho documento propone utilizar la hidrogenación de olefinas C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> para obtener parafinas C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>.

5 El documento US2007/287873 divulga un método para producir combustible de motor a partir de etanol.

Objetos de la invención

Las tareas que se va a resolver por la presente invención son las siguientes:

- 10 - desarrollo de métodos para convertir alcohol etílico en alcoholes superiores, incluyendo alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>;
- desarrollo de métodos para producir alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, principalmente alcoholes ramificados;
- mejora de la tecnología de hidroformilación de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, incluyendo el objetivo de aumentar el rendimiento de aldehídos C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> ramificados;
- desarrollo de tecnología para la oligomerización de olefinas inferiores en olefinas superiores, que permita producir fracciones de olefinas superiores ramificadas, con un contenido de moléculas lineales no superior al 5% y libres de compuestos aromáticos y cíclicos;
- 15 - desarrollo de métodos para producir parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> ramificadas, en donde el número de diversos compuestos no es inferior a 50 y preferiblemente superior a 100, y el contenido de moléculas lineales no supera 5%, y está libre de compuestos aromáticos y cíclicos;
- 20 - desarrollo de métodos para producir éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> de estructura ramificada;
- desarrollo de métodos de producción y composiciones de gasolinas con octanaje RON de al menos 95 y libres de compuestos aromáticos;
- desarrollo de métodos de producción y composiciones de fracciones de hidrocarburos de queroseno de estructura principalmente ramificada, libres de compuestos aromáticos;
- 25 - desarrollo de métodos de producción y composiciones de queroseno que contengan fracciones de hidrocarburos de estructura principalmente ramificada y con contenidos de compuestos aromáticos en el rango del 8% vol. hasta 25% vol.;
- desarrollo de métodos de producción de diésel y composiciones de diésel que no contengan compuestos aromáticos;
- 30 - desarrollo de tecnología para la fabricación de gasolinas, querosenos y diésel utilizando materias primas de origen biológico.

Resumen de la invención

35 Para lograr uno o más de los objetivos anteriores, se proporciona el método para producir a partir de etanol un combustible de motor seleccionado entre gasolina, queroseno y diésel, de la reivindicación 1, método que comprende los pasos interconectados 1.1-1.13 como se especifica en la reivindicación 1.

El presente inventor ha desarrollado un método para producir combustible de motor a partir de etanol, en donde el proceso tecnológico de conversión de etanol en combustible de motor se lleva a cabo de la siguiente manera:

40 El etanol se convierte en alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> por dos vías diferentes.

En una de las rutas, se pone en contacto una mezcla de etanol y agua a 500-515°C con un catalizador heterogéneo que consiste en los siguientes óxidos metálicos: ZnO 60 a 63% en masa; CeO<sub>2</sub> 1 a 6% en masa; MgO 12 a 18% en masa; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13 a 23% en masa, calculando las proporciones en términos de óxido metálico, obteniéndose un medio de reacción líquido, compuesto principalmente por agua y acetona, además de acetaldehído y dietilcetona. Además, se obtiene un medio de reacción gaseoso, compuesto principalmente por dióxido de carbono e hidrógeno, además de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Después se hidrogenan la acetona y la dietilcetona para producir isopropanol y alcohol 3-pentanol. Luego se usa acetaldehído en la condensación aldólica con propanal para obtener 2-metilbutenal, que se hidrogena en alcohol 2 metilbutílico. Una mezcla de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se utilizan en el proceso de aromatización para obtener compuestos aromáticos. El dióxido de carbono y el hidrógeno se convierten en gas de síntesis en presencia de catalizadores de Cu o Ni.

Después de eso, el etanol y el isopropanol en presencia de peróxido de ditretamil interactúan con el etileno para formar sec-butanol, así como alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios.

55 En otra ruta, alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> se obtienen por hidroformilación de etileno o propileno, se obtienen por deshidratación de etanol o propanol en presencia de un catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mediante gas de síntesis producido a partir de dióxido de carbono e hidrógeno. La hidroformilación de etileno o propileno se lleva a cabo en un medio de reacción heterogéneo utilizando un catalizador de rodio soluble en agua. En este caso, la concentración de Rodio en la fase acuosa es de 30 a 50 ppm. Como ligando se utilizan sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico. El proceso de obtención de aldehídos propiónicos o butílicos se realiza a una temperatura de 45 a 90°C y una presión de 1.0 a 3.0 MPa. Los aldehídos acetaldehído, propiónico y n-butílico obtenidos se tratan mediante condensación cruzada

aldólica en presencia de un catalizador granular heterogéneo, que contiene al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de Zn a una temperatura de 100 a 150 °C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa. La mezcla resultante de aldehídos y aldoles C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> se hidrogena luego para producir alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

5 Además, se descubrió que la hidroformilación de etileno o propileno obtenido en la deshidratación de etanol o propanol mediante gas de síntesis producido a partir de dióxido de carbono e hidrógeno se puede realizar en un medio de reacción heterogéneo usando un catalizador de cobalto soluble en agua. Cuando se utiliza un catalizador de cobalto, la concentración del metal en la fase acuosa es de 0.1% a 1.0%. En este caso se utilizan como ligando sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3''-trisulfónico. La hidroformilación de etileno o propileno se lleva a cabo a una temperatura de 120 a 145°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. Se demostró que, además de la formación de aldehídos propiónicos o butílicos, se produce la condensación de dichos aldehídos en el medio de reacción para producir 2-metilpentenal o 2-etilhexenal. La hidrogenación de las mezclas de aldehído y aldol resultantes proporciona la producción de mezclas de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>.

15 Las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> obtenidas por deshidratación de los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario se oligomerizan en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de Zn, o en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene al menos 95 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 5.0 % de Zn y 0.1 a 1.5% de Ce, a una temperatura de 250-350°C y una presión de 2.0-5.0 MPa para obtener olefinas C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>. Las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sin reaccionar de la reacción de oligomerización se utilizan como materia prima para producir compuestos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromático en presencia de un catalizador heterogéneo, que contiene al menos 93% de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0% de Zn a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 0.5 a 5.0 MPa.

20 Las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas por deshidratación de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, se oligomerizan en presencia de un catalizador heterogéneo, que es una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador catiónico, por ejemplo, Amberlite15, a una temperatura de 70-120°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa para producir olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> sin reaccionar procedentes de la reacción de oligomerización y una parte proporcional de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario se utilizan como material de partida para producir éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> en presencia de una resina de intercambio iónico en forma de, por ejemplo, un intercambiador catiónico, Amberlite15, a una temperatura de 70 a 120°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa.

25 Las olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 4.5 a 5.0 MPa para obtener parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Después de eso, las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> se dirigen a rectificación para obtener gasolina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, queroseno C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> y fracciones diésel C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>. La fracción de gasolina aislada de las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> se mezclan con éteres C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> y/o hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromáticos para obtener gasolina que cumpla con la norma vigente EN228, pero con un octanaje RON de al menos 100 y MON de al menos 93. La fracción de queroseno separada de las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> se mezclan con hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos para la obtención de queroseno cumpliendo con la norma vigente para Jet A-1. La fracción diésel aislada de las parafinas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> se mezclan con éteres C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub> para la obtención de combustible diésel cumpliendo con las normas vigentes.

35 El método desarrollado para producir combustible para motores a partir de etanol, así como el diagrama esquemático propuesto del proceso tecnológico para convertir etanol, prevén el establecimiento de una producción industrial de queroseno, así como de gasolina y diésel, que no daña el medio ambiente.

40 Breve descripción del dibujo adjunto.

La Figura 1 muestra un esquema de bloques del proceso inventivo.

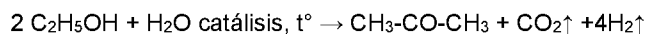
45 Descripción detallada de la invención

La Figura 1 muestra el esquema inventivo desarrollado para la conversión de etanol en combustibles para motores y, particularmente, en queroseno.

50 La materia prima utilizada para la producción inventiva de queroseno y otros combustibles para motores es el etanol. El etanol preferido según el método inventivo para la producción de combustible para motores se produce a partir de madera o de desechos humanos y de sus actividades. Para aumentar la eficiencia económica de nuestro método propuesto para convertir etanol en combustible para motores, se pueden utilizar aceites de fusel como materia prima adicional junto con el dióxido de carbono y el metano obtenidos en la producción de etanol. Además, de acuerdo con la invención, se recomienda utilizar electricidad obtenida de fuentes respetuosas con el medio ambiente y residuos de biomasa vegetal como recurso energético para el método de la presente invención de convertir etanol en combustible para motores.

55 Se sabe en la técnica anterior que se puede obtener acetona a partir de alcohol etílico con un alto rendimiento, es decir, el 95% del rendimiento teórico. Los vapores de alcohol etílico mezclados con vapor se dirigen a 400-425°C a

través de un catalizador que contiene 54% de óxidos de hierro y cromo, 8% de óxido de cobre y 38% de carbonato de calcio. La reacción total se describe mediante la ecuación:



5

Como se divulga en una de las referencias de la técnica anterior anteriores, RU 2051734 C1, la acetona es casi el único producto líquido de la reacción en presencia de un catalizador que consiste en ZnO, de 96.5 a 97.9 %, y CeO<sub>2</sub>, 2.1 a 3.42%.

10 En el paso 1.1 del método inventivo para producir combustible para motores, una solución acuosa de etanol se convierte en una mezcla de acetona, acetaldehído, dietilcetona y alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> en presencia de un catalizador especialmente diseñado a una temperatura de 500 a 515°C y una presión de 0.5 a 1.5 MPa. La composición del catalizador es la siguiente: ZnO, 60 a 63% en masa; CeO<sub>2</sub>, 1 a 6% en masa; MgO, 12 a 18% en masa; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 13 a 23% en masa. Además, parte del etanol se convierte, en estas condiciones, en dióxido de carbono, hidrógeno y una  
15 mezcla de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La conversión de etanol en una mezcla de los productos anteriores, en presencia del catalizador usado, es inesperada y abre nuevas posibilidades para la producción de hidrocarburos que pueden usarse en queroseno.

20 En el método inventivo, una mezcla de etanol y agua, cuyo contenido es de 25% a 35% del volumen total de la mezcla, entra en contacto a una presión de 0.5-1.5 MPa y una temperatura de 500-515°C con un catalizador heterogéneo que consiste en los siguientes óxidos metálicos; ZnO 60-63% en masa, CeO<sub>2</sub> 1-6% en masa, MgO 12-18% en masa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13-23% en masa, con las proporciones calculadas en términos de óxido metálico, en donde se suministra una mezcla de etanol con agua al catalizador a una rata de 0.5-0.9 litros por 1 litro de catalizador por hora. La acetona y la  
25 dietilcetona obtenidas en el proceso se aíslan de la mezcla de reacción, se hidrogenan a una temperatura de 100-150°C y una presión de 0.5-0.9 MPa en presencia de un catalizador que contiene óxidos CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1 por hidrógeno, que también se obtiene a partir de una mezcla de etanol y agua. Esto produce isopropanol y 3-pentanol. Una mezcla de los alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> se utilizan para producir las olefinas correspondientes mediante deshidratación en presencia de un catalizador, gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El isopropanol, aislado del medio de reacción, se utiliza para obtener alcoholes terciarios C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> y C<sub>7</sub>+. Además, en contacto con un catalizador que consiste en los siguientes  
30 óxidos metálicos: ZnO 60-63% en masa, CeO<sub>2</sub> 1-6% en masa, MgO 12-18% en masa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13-23% en masa, con las proporciones calculadas en términos de óxido metálico, con una mezcla de etanol y agua se obtiene acetaldehído, que se aísla del medio de reacción y se utiliza en la condensación aldólica con propanal para obtener 2-metilbutenal. A continuación, se hidrogena el 2-metilbutenal para producir 2-metilbutanol. Particularmente importante para el método inventivo es la posibilidad de convertir una mezcla de etanol y agua en dióxido de carbono e hidrógeno al entrar en contacto con el catalizador que consiste en los siguientes óxidos metálicos: ZnO 60-63% en masa, CeO<sub>2</sub> 1-6% en  
35 masa, MgO 12-18% en masa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13-23% en masa, calculando las proporciones en términos de óxido metálico. En el paso 1.2 del método inventivo, dicho dióxido de carbono e hidrógeno se convierten en agua y monóxido de carbono en presencia de un catalizador que contiene 5-10% de Cu soportado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de 550-600°C y una presión de P = 1.0-5.0 MPa, o utilizando un catalizador que contenga óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar 1:1:1, se convierten a una temperatura de 900-1000°C y una presión de P = 0.1-0.5 MPa en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. El monóxido de carbono y el hidrógeno se utilizan en el paso 1.2 del proceso inventivo para producir gas de síntesis.

45 La deshidratación de etanol se lleva a cabo en el paso 1.3 del método inventivo para la producción de olefinas en presencia de un catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor de flujo continuo a 350 a 450°C y una presión de 0.5 a 3.5 MPa.

50 En el reactor de deshidratación se forman etileno y agua. La mezcla de reacción del reactor de deshidratación ingresa a la columna de rectificación, donde se separa el etileno del agua obtenida. El agua se dirige a la producción de una solución acuosa de etanol en el proceso de producción de acetona.

El etileno obtenido por deshidratación de etanol se dirige al paso 1.4 del proceso inventivo para realizar la reacción de telomerización o al paso 1.8 del proceso inventivo para realizar la reacción de hidroformilación.

55 El propileno, obtenido por deshidratación de n-propanol o isopropanol, se dirige al paso 1.8 del método inventivo para realizar la reacción de hidroformilación. Los alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> obtenidos en el método inventivo para producir combustible para motores se procesan en el paso 1.3 del método inventivo en las correspondientes olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> de manera similar usando gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador. Las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> obtenidas en el paso 1.3 del método inventivo se envían al paso 1.9 del método inventivo para llevar a cabo la reacción de oligomerización en olefinas C<sub>6</sub>-  
60 C<sub>24</sub>.

La hidroformilación de etileno, obtenida a partir de la deshidratación de etanol en el paso 1.3 del método inventivo, se lleva a cabo en el paso 1.8 del método inventivo en presencia de un catalizador de rodio o cobalto. El proceso de hidroformilación de etileno se lleva a cabo en un medio de reacción heterogéneo utilizando un catalizador soluble en agua. Cuando se utiliza un catalizador de rodio, la concentración del metal con respecto a la fase líquida está entre 30 y 50 ppm. En este caso se utilizan como ligando sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico en una relación de 30:1 con respecto al rodio metálico. El proceso se lleva a cabo en el reactor con un dispositivo de agitación a una temperatura de 45 a 90°C y una presión de 1.0 a 3.0 MPa. La relación molar de los gases fuente  $C_2H_4:CO:H_2 = (1 \text{ a } 1.1):1:1$  se mantiene mediante medidores de flujo.

En una realización preferida del método inventivo, para reducir las pérdidas de catalizador, la fase orgánica, obtenida en el proceso de hidroformilación de etileno, se separa de la fase acuosa, que contiene catálisis de Rh disuelto, utilizando un separador centrífugo altamente eficiente.

La masa de reacción resultante ingresa a un separador centrífugo altamente eficiente, donde se separa en tres fases: una fase gaseosa que contiene etileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar, una fase orgánica líquida que contiene principalmente propanal y una fase acuosa líquida que contiene un catalizador de rodio soluble en agua. La fase gaseosa y la fase acuosa líquida se devuelven al reactor de hidroformilación mediante los dispositivos dosificadores.

La fase orgánica líquida, compuesta principalmente de propanal, se dirige al reactor lleno de un catalizador granular que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0% de Zn, o un catalizador granular que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 5.0% de Zn y 0.1-1.5% de Ce, donde el propanal se convierte en 2-metil-pental a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa.

La fase orgánica líquida, que contiene principalmente 2-metilpental y propanal, se envía al reactor lleno de un catalizador granular que comprende óxidos de NiO, CuO y  $Cr_2O_3$  en una relación molar de 1:1:1, donde el 2-metilpental y el propanal se convierten a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 4.5 a 5.0 MPa en 2-metilpentanol y propanol.

Además, el propanal, obtenido mediante hidroformilación, se mezcla con acetaldehído, que se obtiene mediante el proceso inventivo para la conversión de etanol en acetona, y se utiliza para producir 2-metilbutenal. Para ello, la mezcla de acetaldehído y propanal, en una relación molar de 1:1, se dirige a un reactor lleno de un catalizador granular, que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0% de Zn, o un catalizador granular que contiene al menos 95 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 5.0 % de Zn y 0.1 a 1.5 % de Ce, donde la mezcla de aldehídos fuente está a una temperatura de 100 a 150 °C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa convertido en 2-metil-butenal. La masa de reacción que contiene 2-metil-butenal se dirige al reactor lleno de un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y  $Cr_2O_3$  en una relación molar de 1:1:1, donde el 2-metilbutenal se convierte en 2-metilbutanol a una temperatura de 100 a 200°C y una presión de 5.0 a 9.0 MPa.

La hidroformilación de propileno, obtenida en el paso 1.3 del método inventivo mediante deshidratación de n-propanol o isopropanol en presencia de un catalizador de rodio, se realiza preferiblemente de la siguiente manera. Se deshidratan el propanol obtenido por hidrogenación de propanal o el isopropanol obtenido por hidrogenación de acetona. La deshidratación de alcoholes propílicos se realiza utilizando un catalizador gamma heterogéneo de  $Al_2O_3$  a una temperatura de 350 a 450 °C y una presión de 0.1 a 1.0 MPa. El propileno, obtenido por deshidratación de alcoholes propílicos o isopropílicos, se separa del agua y se envía a hidroformilación.

La hidroformilación de propileno se lleva a cabo en un medio de reacción heterogéneo utilizando un catalizador de rodio soluble en agua. Cuando se usa un catalizador de rodio para la hidroformilación de propileno, la concentración de metal con respecto a la fase líquida es de 30 a 50 ppm. En este caso se utilizan como ligando sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico en una relación de 30:1 con rodio metálico. El proceso se realiza en el reactor con un dispositivo de agitación a una temperatura de 70 a 90°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. La relación de los gases fuente en moles de  $C_3H_6:CO:H_2 = (1 - 1.1):1:1$  se mantiene mediante medidores de flujo.

Para aumentar la rata de la reacción de hidroformilación de propileno y aumentar el rendimiento de isobutanal, se añaden alcoholes  $C_2-C_3$  al catalizador Rh soluble en agua en la relación en volumen  $H_2O: (C_2-C_3) = (0.95-0.65) : (0.05-0.35)$ .

Además, para reducir las pérdidas de catalizador, la fase orgánica obtenida en la hidroformilación del propileno se separa de la fase acuosa, que contiene catalizador Rh disuelto, mediante un separador centrífugo de alta eficiencia.

La masa de reacción resultante se dirige a un separador centrífugo altamente eficiente para separar la masa de reacción en tres fases: (i) una fase gaseosa que contiene propileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar, (ii) una fase orgánica líquida que contiene principalmente butanales y (iii) una fase acuosa líquida que contiene un

catalizador de rodio soluble en agua. La fase gaseosa y la fase acuosa líquida se devuelven al reactor de hidroformilación mediante dispositivos dosificadores.

5 La fase orgánica líquida que contiene n-butanal e isobutanal en una relación en peso (2-3):1 se transfiere al reactor lleno de un catalizador granular, que contiene al menos 93 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0 % de Zn, o un catalizador granular que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 5.0% de Zn y 0.1 a 1.5% de Ce, donde a una temperatura de 100-150°C y una presión de 0.5-1.0 MPa, se convierte butanal en 2-etil-hexenal.

10 La fase orgánica líquida, que contiene principalmente 2-etil-hexenal, así como isobutanal, se envía a un reactor lleno de un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, donde, a una temperatura de 100 a 200°C y una presión de 5 a 10 MPa, el 2-etil-hexenal y el isobutanal se convierten en 2-etilhexanol e isobutanol.

15 Además, el método inventivo, en una realización preferida, prevé la obtención de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> por condensación cruzada aldólica de n-butanal, acetaldehído y propanal en presencia de un catalizador heterogéneo que contenga al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada por 3.5-7.0% de Zn, o un catalizador granular que contenga al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0% de Zn y 0.1-1.5% de Ce. El 2-metil-butanal, 2-metil-pentenal, 2-metil-hexenal y 2-etil-hexenal obtenidos se hidrogenan a continuación en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos de NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1 a una temperatura de 150-200°C y una presión P = 4.5-5.0 MPa para producir 2-metil-butanol, 2-metil-pentanol, 2-metilhexanol y 2-etil -hexanol.

25 El hecho de que se pueda utilizar un catalizador de cobalto soluble en agua para la hidroformilación de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> inferiores fue inesperado. Cuando se utiliza un catalizador de cobalto, la concentración del metal con respecto a la fase líquida está entre 0.1% y 1.0%. Como ligando se utilizan sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico: sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico a sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico en una relación (1-30):1 a cobalto metálico. La hidroformilación de etileno se lleva a cabo en un reactor con un dispositivo de agitación a una temperatura de 120 a 140°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. La relación de los gases fuente en moles: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub> es de 1:1:1 a 1:1.5:2.5 y se mantiene mediante medidores de flujo.

30 Para reducir las pérdidas de catalizador, la fase orgánica formada durante la hidroformilación de etileno se separa de la fase acuosa, en donde se disuelve el catalizador de Co, mediante un separador centrífugo altamente eficiente. La masa de reacción resultante se transfiere a un separador centrífugo altamente eficiente para su separación en tres fases: una fase gaseosa que contiene etileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar, una fase orgánica líquida que contiene principalmente propanal, 2-metilpentenal y también 2-metilpentanal, y una fase acuosa líquida que contiene un catalizador de cobalto soluble en agua. La fase gaseosa y la fase acuosa líquida se devuelven al reactor de hidroformilación mediante dispositivos dosificadores. El hecho de que 2-metilpentenal y 2-metilpentanal se obtuvieran directamente en el paso de hidroformilación fue inesperado.

40 La fase orgánica líquida, que contiene principalmente propanal, así como 2-metilpentenal y 2-metilpentanal, se transfiere al reactor lleno de un catalizador granular que contiene óxidos de NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, donde a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 4.5 a 5.0 MPa, la mezcla de aldehídos se convierte en una mezcla de los alcoholes correspondientes, es decir n-propanol y 2-metilpentanol.

45 La hidroformilación de propileno se lleva a cabo en el reactor con un dispositivo de agitación a una temperatura de 135 a 140°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. La relación molar de los gases de alimentación: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:CO:H<sub>2</sub> es de 1:1:1 a 1:1.5:2.5 y se mantiene mediante medidores de flujo. Se añaden alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> al catalizador de cobalto soluble en agua en la relación en volumen H<sub>2</sub>O:(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) = (0.95-0.5):(0.05-0.5) para aumentar la rata de la reacción de hidroformilación de propileno y aumentar el rendimiento de isobutal. Para reducir las pérdidas de catalizador, la fase orgánica formada durante la hidroformilación del propileno se separa de la fase acuosa, en donde se disuelve el catalizador de Co, mediante un separador centrífugo altamente eficiente. La masa de reacción resultante se transfiere a un separador centrífugo altamente eficiente para su separación en tres fases: una fase gaseosa que contiene propileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar, una fase orgánica líquida que contiene n-butanal, isobutanal, 2-etilhexenal y 2-etilhexanal, así como algunas cantidades de los alcoholes correspondientes, y una fase acuosa líquida que contiene un catalizador de cobalto soluble en agua. La fase gaseosa y la fase acuosa líquida se devuelven al reactor de hidroformilación mediante dispositivos dosificadores. Fue inesperado que en el paso de hidroformilación se obtuvieran directamente 2-etilhexenal y 2-etilhexanal, así como alcoholes butílicos y 2-etilhexanol.

55 Se separa una mezcla de n-butanal e isobutanal mediante rectificación de la fase orgánica líquida que contiene n-butanal e isobutanal en una relación de masa de (2-3:1), así como 2-etilhexenal y 2-etilhexanal.

60 La mezcla de n-butanal e isobutanal se dirige al reactor lleno de un catalizador granular que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0% de Zn, o un catalizador granular que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 5.0 % de Zn y 0.1 a 1.5 % de Ce, donde, a una temperatura de 100 a 150 °C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa, el n-butanal se convierte en 2-etilhexenal.

65

Los aldehídos así obtenidos se combinan luego en una mezcla general que contiene isobutanal, 2-etilhexenal y 2-etilhexanal. Esta mezcla de aldehídos se envía al reactor lleno de un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, donde a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa, el isobutanal, el 2-etilhexenal y el 2-etilhexanal se convierten en una mezcla de los alcoholes correspondientes, que es: isobutanol y 2-etilhexanol.

Además, en una realización preferida, el método inventivo prevé la obtención de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> como sigue. Para obtener alcohol C<sub>5</sub>, es decir: Se suministra 2-metilbutanol, acetaldehído junto con alimentación gaseosa a una temperatura de 120-140°C y una presión de P = 2.0-5.0 MPa en una relación molar (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub>):(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O) = 1: 0.5 a un catalizador de Co soluble en agua durante la reacción de hidroformilación de etileno mediante gas de síntesis. Esto produce propanal, 2-metilpentenal y 2-metilpentanal, así como 2-metilbutenal, que se forma debido a la condensación cruzada aldólica de acetaldehído con propanal. Luego la mezcla resultante de propanal y aldeos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> se hidrogena en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1 a una temperatura de 150-200°C y una presión de P = 4.5-5.0 MPa para obtener una mezcla de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> que contienen 2-metilbutanol.

De manera similar, para obtener C<sub>7</sub> alcoholes, concretamente 2-metilhexanol y 2-etilpentanol, se suministra propanal junto con una alimentación gaseosa, durante la reacción de hidroformilación de propileno mediante gas de síntesis, a una temperatura de 135-140°C y una presión de P = 2, 0- 5.0 MPa en una relación molar (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.CO:H<sub>2</sub>):(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) = 1:(0.5-1) a un catalizador de Co soluble en agua. Esto produce isobutanal, 2-metilpentenal, 2-metilpentanal, 2-etilhexenal y 2-etil hexanal, así como 2-metil hexenal y 2-etil pentenal, que se forman debido a la condensación cruzada aldólica del n-butanal. con propanal. Luego la mezcla resultante de isobutanal y aldeos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> se hidrogena en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150-200°C y una presión de P = 4.5-5.0 MPa, produciendo una mezcla de alcoholes C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> que contienen, entre otros, 2-metilhexanol y 2-etilpentanol.

La hidroformilación de etileno y propileno utiliza gas de síntesis obtenido mediante la tecnología inventiva. Para la producción de gas de síntesis, se utilizan dióxido de carbono e hidrógeno obtenidos durante la conversión de etanol en acetona en el paso 1.1 del método inventivo. El proceso de producción de gas de síntesis se realiza mediante dos métodos. En el primer método, una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno en una relación molar de CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:1 se suministra al reactor, lleno de un catalizador granular de 5 a 10% Cu soportado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de 550 a 600°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. El monóxido de carbono así obtenido se enfría, se aísla del agua y se dirige al paso 1.8 del método inventivo, al reactor de hidroformilación. Simultáneamente con monóxido de carbono, se alimenta hidrógeno al reactor de hidroformilación en una relación molar de CO:H<sub>2</sub> = 1:1.

En el segundo método, una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno, en una relación molar de CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:(2-3), se suministra a un reactor lleno de un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 950 a 1000°C y una presión de 0.1 a 0.5 MPa. La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno así obtenida se enfría, se aísla del agua, del dióxido de carbono y del metano y luego se transfiere al tanque colector de gas de síntesis para el ajuste de la composición. Simultáneamente con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, se alimenta hidrógeno al tanque colector de gas de síntesis para ajustar la relación molar a CO:H<sub>2</sub> = 1:1. Desde el tanque colector de gas de síntesis, la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se dirige al reactor de hidroformilación en el paso 1.8 del método inventivo mediante un compresor a una presión de 3.0 a 5.0 MPa.

Los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> sintetizados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden convertir en combustible para motores tanto individualmente como en forma de mezclas. La vía principal para la conversión de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> en parafinas superiores se basa en la oligomerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, que, a su vez, se obtienen por deshidratación de los alcoholes correspondientes.

De acuerdo con la invención, las zeolitas modificadas con Zn y Ce, es decir un catalizador que contiene zeolita, que contiene al menos 93% de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0% de Zn, o un catalizador que contiene una zeolita, que comprende al menos 95% de ZSM-5 modificado con 3.5 a 5.5% de Zn y 0.1 a 1.5% de Ce se utilizan como catalizadores para oligomerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>.

El método inventivo para producir combustible de motor prevé el uso de una mezcla de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> primario y secundario, que incluyen alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> sintetizados a partir de etanol, como materia prima. Para ello, los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> primario y secundario se deshidratan utilizando un catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 350-450°C y una presión de 0.5-3.5 MPa para producir olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. Las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> así obtenidas se oligomerizan a continuación en presencia de un catalizador granular heterogéneo que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-7.0% de Zn, o un catalizador granular que contiene no menos de 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0% de Zn y 0.1-1.5% de Ce a una temperatura de 250-350°C y una presión de P = 2.5-5.0 MPa.

Las olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> formadas en el proceso de oligomerización se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos de NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de

150-200°C y una presión de P = 4.5-5.0 MPa para obtener una mezcla de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, que son adecuadas para el aislamiento de, en particular, fracciones de gasolina y queroseno de combustibles para motores.

5 La oligomerización de las olefinas individuales en presencia de un catalizador que contiene zeolita, que comprende al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de Zn, o un catalizador que contiene una zeolita, que comprende al menos 95 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 5.5 % de Zn y 0.1 a 1.5 % de Ce, difiere significativamente del proceso donde se utiliza Amberlite 15. Por ejemplo, cuando el catalizador, que comprende al menos 93% de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0% de catalizador de Zn, se usa en la oligomerización de propileno, obtenido a partir de alcohol propílico, se obtienen olefinas en el rango C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>, y así sucesivamente hasta C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>. La  
10 hidrogenación de los productos de oligomerización resultantes conduce a la producción de las correspondientes parafinas.

15 La mezcla de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario, obtenidos en el paso 1.3 del método inventivo, se envía a deshidratación para obtener la mezcla correspondiente de hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados. A su vez, los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados se utilizan en el paso 1.9 del método inventivo como materia prima para el proceso de oligomerización para obtener hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados superior o para el proceso de aromatización para la obtención de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos. Además, una mezcla de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario, del paso 1.3 del método inventivo, se suministra al paso 1.12 del método inventivo para obtener éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>.

20 Los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario se deshidratan en presencia de un catalizador heterogéneo, gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 0.5 a 3.5 MPa.

25 En el reactor de deshidratación se forman hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados y agua. La mezcla de reacción del reactor se alimenta a un separador para separar los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados del agua formada. El agua se envía para su utilización y los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados se recogen en el tanque colector para su posterior procesamiento. Entonces la mezcla de los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados del tanque colector se dirigen a la etapa de oligomerización.

30 Los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados obtenidos en el paso tres del método inventivo por deshidratación de los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> correspondientes se dirigen al reactor de oligomerización en el paso nueve del método inventivo. La oligomerización de los hidrocarburos insaturados se realiza a una temperatura de 250 a 350 °C y una presión de 2.0 a 5.0 MPa en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene zeolita, que comprende al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de Zn, o un catalizador que contiene zeolita que comprende al menos 95 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 5.5 % de Zn y 0.1 a 1.5 % de Ce.  
35

Tras las pruebas de laboratorio, se encontró que el catalizador heterogéneo que contiene zeolita seleccionado, que comprende al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de Zn, o un catalizador que contiene una zeolita, que comprende al menos 95 % de ZSM-5 modificado con 3.5 % a 5.5% de Zn y 0.1 a 1.5% de Ce son los más activos en la oligomerización de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> obtenidas de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario. En el curso de la  
40 oligomerización, los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> insaturados se convierten en hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados.

45 A continuación, los hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados se hidrogenan en presencia del catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa para producir una mezcla de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. Las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas en el paso 1.9 del método inventivo son una materia prima para la producción, en el paso 1.13 del método inventivo, de combustible para motores, principalmente queroseno, así como gasolina y diésel.

50 Cabe señalar que el queroseno obtenido mediante el método inventivo tiene una serie de propiedades únicas. Los estudios realizados por el inventor, que incluyeron espectroscopia de masas, demuestran que la composición del queroseno, obtenido únicamente a partir de propileno, contiene más de 150 isómeros C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> diferentes y el contenido de hidrocarburos lineales es inferior al 5.0% en masa. Este queroseno, obtenido exclusivamente a partir de propileno, no se congela a una temperatura de -85°C y además tiene un punto de humo de más de 30 milímetros.

55 Los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> insaturados que no reaccionaron en el paso 1.9 se utilizan como materia prima en el paso 1.11 del método inventivo en el proceso de aromatización para obtener compuestos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos.

60 Los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> insaturados obtenidos por rectificación de los hidrocarburos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados se suministran al paso 1.11 del método inventivo al reactor de aromatización. Además, una mezcla de olefinas y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, obtenida en el paso 1.1 del método inventivo, se alimenta a la mezcla de reacción fuente en el paso 1.11. La aromatización de los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> insaturados se realiza a una temperatura de 350 a 450 °C y una presión de 0.5 a 2.0 MPa en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene zeolita, que comprende al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0% de Zn en un reactor de flujo continuo. Las pruebas de laboratorio han establecido que el catalizador seleccionado es más activo en la aromatización de olefinas C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> primarias. En el proceso de aromatización, los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> insaturados se convierten en hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos.  
65

Los hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos del paso 1.11 se envían al paso 1.13 del método inventivo para la producción de combustible para motores. Además, en el proceso de aromatización de los hidrocarburos C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> insaturados se produce una mezcla de productos gaseosos. Esta mezcla de productos gaseosos, compuesta por hidrógeno y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, se separa de la fase líquida y se envía al paso 1.2 del método inventivo para producir gas de síntesis.

Otra forma más de convertir etanol en combustible para motores, desarrollada por el inventor, es utilizar la reacción de telomerización para producir alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> secundario y terciario. La principal materia prima para este proceso es el etanol junto con alcoholes secundarios tales como el isopropanol o el sec-butanol obtenidos a partir del etanol. Se suministran etanol e isopropanol desde el paso 1.1 del método inventivo al paso 1.4 para la telomerización. Además, este proceso utiliza, como materia prima, etileno obtenido por deshidratación de etanol en el paso 1.3 del método inventivo.

El catalizador utilizado en la reacción de telomerización son los peróxidos de alcoholes terciarios, incluyendo los alcoholes tert-butílicos o tert-amílicos. La relación del catalizador: peróxido de alcohol tert-butílico o tert-amílico a etanol o alcoholes secundarios en masa es (1 a 2)% en masa de peróxido de tert-butilo o tert-amilo a (98 a 99)% de etanol o alcohol secundario.

El proceso se lleva a cabo agitando una mezcla líquida de peróxido de alcohol tert-butílico o tert-amílico y etanol o isopropanol o una mezcla de estos alcoholes bajo una presión de etileno gaseoso P = 1.0-5.0 MPa a una temperatura de 100-130°C. En estas condiciones, el isopropanol se convierte en alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> terciarios, mientras que el etanol se convierte en sec-butanol y alcoholes C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> terciarios. La conversión de etanol en alcoholes terciarios en este proceso fue inesperada.

Los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios se aíslan de la mezcla de reacción mediante rectificación. En el proceso de rectificación se aíslan alcoholes terciarios individuales o fracciones de alcoholes terciarios. El rendimiento de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios en términos del alcohol fuente reaccionado alcanzaron más del 98% con una tasa de conversión del alcohol inicial superior al 60%. El rendimiento de los alcoholes C<sub>8</sub>+ terciarios no excedieron el 2% en masa. Los alcoholes fuente de telomerización que no reaccionaron se separaron en la etapa de rectificación y se regresaron al proceso de telomerización o se usaron en el proceso de producción de éteres. Los alcoholes C<sub>8</sub>+ resultantes terciarios se pueden utilizar como aditivos que contienen oxígeno en la producción de gasolina o diésel.

La mezcla de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios obtenidos en los procesos descritos anteriormente, se envía al paso 1.5 del método inventivo de deshidratación para obtener la correspondiente mezcla de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados. Deshidratación de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo nuevo o regenerado, gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 0.5 a 1.5 MPa hasta alcanzar el rendimiento de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> de al menos 99% de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> fuente. Luego se aumenta la temperatura a 350-450°C y los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y/o secundario se deshidratan, en donde el proceso se continúa en presencia del mismo catalizador a una temperatura que no excede 450°C hasta alcanzar el rendimiento de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> de no menos del 99% de los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> fuente primario y/o secundario.

Al finalizar la deshidratación de los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y/o secundario, el catalizador se regenera.

En el reactor de deshidratación se obtienen hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados y agua. La mezcla de reacción del reactor se dirige al separador para la separación de la mezcla de hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados del agua obtenida. El agua se envía para su utilización y los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados se recogen en el tanque colector para su posterior procesamiento. Además, la mezcla de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados del tanque colector se dirigen al paso 1.6 del método inventivo para la oligomerización.

El inventor recomienda utilizar resinas de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15, como catalizadores para la oligomerización de olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>. Los estudios realizados por el inventor han establecido que el uso de Amberlite 15, como catalizador en el proceso de oligomerización, permite obtener compuestos insaturados superiores mediante la condensación de la olefina fuente en forma de dímeros, trímeros, etc. Es decir, aparecen olefinas superiores con un peso molecular múltiplo del compuesto insaturado inicial. Por ejemplo, la oligomerización de propileno en presencia de un intercambiador de cationes Amberlite 15 produce olefinas C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>, y así sucesivamente hasta C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>. Por hidrogenación de los productos de oligomerización resultantes se obtienen las parafinas correspondientes.

Al mismo tiempo, el uso de Amberlite 15 en la etapa de oligomerización junto con una mezcla de al menos dos olefinas: propileno e isobutileno, obtenidas a partir de los alcoholes correspondientes, da como resultado la obtención de una mezcla de olefinas superiores. La hidrogenación de dicha mezcla de olefinas superiores produce una mezcla de parafinas superiores en el rango de C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub> y así hasta C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>.

Además, Los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados obtenidos en el paso 1.5 por deshidratación de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios se utilizan en el paso 1.6 del método inventivo como materia prima en la reacción de oligomerización para obtener hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> insaturados.

- Oligomerización de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados se lleva a cabo en presencia de catalizador, resinas de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15, en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 70-120°C y una presión de 1-2 MPa. La oligomerización de los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados produce una mezcla de hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> insaturados superiores.
- 5 Los hidrocarburos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> insaturados del paso 1.6 del método inventivo se hidrogenan luego en el paso 1.7 en presencia de un catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150°C a 200°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa, para obtener una mezcla de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>.
- 10 Las parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas en el paso 1.7 son la materia prima para la producción de combustible para motores, en primer lugar, queroseno, así como gasolina y diésel en el paso 1.13 del método inventivo. De la isoestructura de estos hidrocarburos se obtienen querosenos y diésel con características únicas, así como gasolinas libres de compuestos aromáticos con octanos de al menos 95 RON y 91 MON. Los estudios realizados por el inventor, que incluyeron espectroscopía de cromatografía, demuestran que la composición del queroseno, obtenido a partir del alcohol tertamílico, contiene más de 60 isómeros C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> diferentes y no hay hidrocarburos lineales. Este queroseno, obtenido a partir del alcohol tertamílico, no se congela a una temperatura de -85°C y además tiene un punto de humo de más de 30 mm.
- 15 El método inventivo para la producción de combustible para motores prevé el uso de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, sintetizados a base de etanol, como materia prima. Para ello, las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> se aíslan por rectificación de la mezcla de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> del paso 1.5, obtenidas por deshidratación de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, y oligomerizado en el paso 1.6 del método inventivo a una temperatura de 70-120°C y una presión de P = 1.5-2.0 MPa en presencia de catalizador, resinas de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15.
- 20 Las olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> obtenidas en el proceso de oligomerización se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150-200°C y una presión de P = 4.5-5.0 MPa para obtener una mezcla de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>, que casi en su totalidad son una fracción de queroseno del combustible para motores.
- 25 Además, olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aisladas de la mezcla de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas por deshidratación de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, se oligomerizan a una temperatura de 70-120°C y una presión P = 1.5-2.0 MPa utilizando, como catalizador, resinas de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15.
- 30 Las olefinas C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas como resultado de la oligomerización se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150-200°C y una presión de P = 4.5-5.0 MPa para obtener parafinas C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>. A continuación, se aíslan de dicha mezcla de hidrocarburos fracciones de queroseno y diésel del combustible de motor mediante rectificación.
- 35 El método inventivo para producir combustible para motores a partir de etanol permite producir y utilizar aditivos que contienen oxígeno que, cuando se utilizan en composiciones de gasolina y diésel, mejoran significativamente la calidad de dichas composiciones. Los principales aditivos que contienen oxígeno propuestos en el presente documento para mejorar las propiedades de la gasolina y el diésel son los éteres.
- 40 Se propone obtener estos éteres utilizando alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario o secundario, obtenidos mediante el método inventivo de producción de combustible para motores. Además, para la producción de dichos éteres se pueden utilizar los hidrocarburos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> insaturados, obtenidos por deshidratación de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios.
- 45 El proceso de producción de éteres se lleva a cabo en el paso 1.12 del método inventivo, en presencia de un catalizador, las resinas de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15, en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 50°C a 100°C y una presión de 0.5 a 1.5 MPa. Los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario del paso 1.3 del método inventivo, que se suministran al paso 1.12, interactúan con olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, del paso 1.5 del método inventivo, que se suministran al paso 1.12, para producir una mezcla de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>. La mezcla de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se dirige al paso 1.13 del método inventivo para producir combustible para motores.
- 50 Como se describió anteriormente en la descripción detallada del método inventivo para la conversión de etanol en combustible para motores, la tecnología inventiva prevé la obtención de mezclas de parafinas en el rango C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, que consiste principalmente en hidrocarburos ramificados. Estas mezclas de parafinas se separan por rectificación en fracciones C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>, y C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, aptas para producir gasolina, queroseno y diésel. Además, la tecnología inventiva para la producción de compuestos aromáticos a partir de etanol prevé la obtención de mezclas de hidrocarburos aromáticos en el rango C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>. Estas mezclas de hidrocarburos aromáticos se separan por rectificación en fracciones C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> y C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub>, aptas para producir gasolina y queroseno. Mezclando la fracción de gasolina de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> con la fracción de gasolina de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromáticos prevé la obtención de gasolina que cumple todos los requisitos de la norma EN 228. Mezclando la fracción de queroseno de parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> con la fracción de queroseno de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos prevé la obtención de queroseno que cumpla con todos los requisitos de la norma Jet A-1.
- 55
- 60
- 65

- Al mismo tiempo, la tecnología inventiva para la producción de éteres a partir de etanol prevé la obtención de mezclas de éteres en el rango C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>. Estas mezclas de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se separan por rectificación en fracciones C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>, aptas para producir gasolina y diésel. Mezclando la fracción de gasolina de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> con la fracción de gasolina de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> prevé la obtención de gasolina que cumple con todos los requisitos de la norma EN 228, exenta de compuestos aromáticos y con un octanaje RON de al menos 100 y MON de al menos 93. Mezclado de la fracción diésel de parafinas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> con la fracción diésel de éteres C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> prevé la obtención de gasóleo que cumple con los requisitos de la norma EN 590 y completamente libre de hidrocarburos aromáticos.
- Las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario en los pasos 1.8, 1.9 y 1.10 del método inventivo para la conversión de etanol en combustible de motor, y parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios en los pasos 1.5, 1.6 y 1.7 del método inventivo se suministran al paso 1.13 para su rectificación y obtener gasolina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, queroseno C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> y fracción diésel C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> del combustible de motor. Además, los hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos obtenidos a partir de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> primario y secundario en los pasos 1.3, 1.9 y 1.11 del método inventivo se suministran al paso 1.13 para su rectificación y producir fracciones de gasolina C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> y queroseno C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> del combustible de motor. Los hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromáticos se utilizan para producir gasolina que cumple con todos los requisitos de la norma EN 228. Los hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos se utilizan para producir queroseno que cumple con todos los requisitos de la norma Jet A-1.
- Además, éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>, obtenidos en los pasos 1.3, 1.4, 1.5 y 1.12 a partir de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario y secundario, y las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, se suministran al paso 1.13 para su rectificación y se separan en una mezcla de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> y una mezcla de éteres C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>. Los éteres C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> se utilizan para producir gasolina de alta calidad, mientras que los éteres C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> se utilizan para producir un diésel de alta calidad.
- El uso de los éteres obtenidos en el proceso inventivo en las composiciones de gasolina permite excluir compuestos aromáticos de las composiciones de gasolina y reducir los efectos nocivos de los productos de la combustión de la gasolina sobre el medio ambiente. De acuerdo con las normas vigentes, se permite hasta 22% de éteres en volumen en la gasolina. Sin embargo, es necesario cumplir con el límite de contenido de oxígeno, que según diversas normas no puede ser superior a 2.7 % en peso o a 3.2 % en peso.
- Las composiciones de gasolina obtenidas por la invención con un contenido de éter de no más del 20% vol. permiten alcanzar índices RON de al menos 100 y MON de al menos 93, sin violar los requisitos anteriores para el contenido de oxígeno.
- Una característica distintiva del método inventivo para obtener combustible de motor a partir de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, sintetizadas a partir de etanol, es que para obtener gasolina que cumpla plenamente los requisitos de la norma EN 228 existente, la fracción de parafina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> aislada de una mezcla de las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> se mezcla con una fracción de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> aislados de una mezcla de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>, sintetizados a partir de etanol y/o con una fracción de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromáticos, aislados de una mezcla de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> aromáticos, que también se sintetizan a partir de etanol. En donde los éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> necesarios para la mezcla se obtienen mediante eterificación de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario o secundario con olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> obtenidas de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios.
- El proceso de esterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que es una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes, por ejemplo, Amberlite15, a una temperatura de 70-120°C y una presión de P = 1.5-2.0 MPa. Para la producción de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se utilizan alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, obtenidos a partir de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, y olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en donde toda la materia prima para la producción de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se obtiene a partir de etanol.
- De acuerdo con una realización preferida del método inventivo, para obtener combustible de motor a partir de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, sintetizadas a partir de etanol, para producir combustible diésel que cumpla con todos los requisitos de la norma EN 590 existente, la fracción de parafina C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> aislada de una mezcla de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, se mezcla con la fracción de éteres C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>, aislados de una mezcla de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>, dichos éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> también se sintetizan a partir de etanol. En donde, los éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> necesarios para la mezcla se producen por eterificación de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primario o secundario por olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas a partir de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios.
- La esterificación se realiza en presencia de catalizadores, la resina de intercambio iónico en forma de intercambiadores de cationes, por ejemplo, Amberlite15, a una temperatura de 70-120°C y una presión de P = 1.5-2.0 MPa. Para la producción de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se utilizan alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primarios o secundarios, obtenidos a partir de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, y olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, en donde toda la materia prima para la producción de éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> se obtiene a partir de etanol.
- De acuerdo con una realización preferida del método inventivo, para obtener queroseno que cumpla todos los requisitos de la norma existente Jet A-1 de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> (obtenidas en los pasos: 1.3, 1.8, 1.9 y 1.10 de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> primarios y secundarios), desde parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> (obtenidas en los pasos: 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7 de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios) y de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos (obtenidos en los pasos: 1.3, 1.9 y 1.11 de los alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> primario y secundario), las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> requeridas en la composición de queroseno, obtenidas en el paso 1.10 y aisladas de la mezcla de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> en el paso 1.13, las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>, obtenida en el paso 1.7 y aislada de

la mezcla de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> en el paso 1.13, y los hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos, obtenidos en el paso 1.11 y aislados de la mezcla de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos, se mezclan de manera que la concentración de los compuestos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos está en el rango de 8-25 % vol., mientras que la composición de queroseno resultante comprende al menos 100 hidrocarburos diferentes, y preferiblemente 150 hidrocarburos diferentes, y tiene un punto de humo de mínimo 30 mm y un punto de congelación de máximo menos 80°C.

Cabe señalar que el método inventivo para la producción de combustible para motores prevé el uso no sólo de etanol que contiene una cantidad significativa de agua, sino también etanol que contiene una gran cantidad de aceites de fusel. Además, el método inventivo para la conversión de etanol en combustible para motores puede utilizar dióxido de carbono y metano, obtenidos durante la producción de etanol, como materia prima adicional.

Además, el método inventivo no se limita únicamente a la industria de producción de combustible para motores. El método inventivo para convertir etanol en C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> que contiene aldehídos, cetonas, alcoholes: primarios, secundarios y terciarios, olefinas, así como olefinas y parafinas ramificadas que contienen C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, pueden tener demanda en las industrias química y cosmética.

La implementación del método inventivo para producir combustibles para motores se demuestra mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1. Conversión de etanol en una mezcla de alcoholes superiores e hidrocarburos, así como en gas de síntesis.

El proceso de conversión de etanol en una mezcla de alcoholes superiores e hidrocarburos, así como en gas de síntesis, se llevó a cabo en una cascada de reactores llenos de catalizadores heterogéneos apropiados. En el primer paso del proceso, se suministró una solución acuosa de etanol a un reactor de flujo continuo de un volumen de un litro, donde se cargó el catalizador. El catalizador consta de los siguientes óxidos metálicos: ZnO 60 a 63% en masa; CeO<sub>2</sub> 1 a 6% en masa; MgO 12 a 18% en masa; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13-23 % en masa, calculando las proporciones en términos de óxido metálico. Los parámetros tecnológicos del proceso variaron dentro de los siguientes rangos: temperatura de 500 a 515°C, presión de 0.9 a 1.1 MPa, concentración de etanol en agua de 59 a 63% en peso, carga de 0.45 a 0.77 kg de solución de etanol en agua por 1 litro de catalizador. La masa de reacción gaseosa obtenida como resultado de la interacción del etanol con agua se dirigió al paso 1.2 del proceso mientras que la masa de reacción líquida se dirigió al paso 1.3 del proceso.

La masa de reacción gaseosa, que es una mezcla de hidrógeno, dióxido de carbono, hidrocarburos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> saturados e C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> insaturados, se suministró al paso 1.2 del proceso. Esta masa de reacción gaseosa se dirigió a un reactor de flujo continuo de un litro de volumen lleno con un catalizador heterogéneo que contiene zeolita, que comprende al menos 93 % de ZSM-5 modificado con 3.5 a 7.0 % de catalizador de Zn. Los parámetros tecnológicos del proceso variaron dentro de los siguientes límites: temperatura de 350 a 450°C, presión de 0.5 a 1.0 MPa. En estas condiciones, las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> contenidas en la masa de reacción gaseosa se convirtieron en compuestos aromáticos y la mezcla de gases obtenida se dirigió al absorbente para extraer dióxido de carbono. La mezcla de gases, libre de dióxido de carbono, con un contenido de hidrógeno superior al 95%, se dirigió al paso 1.3 del proceso.

En el paso 1.3 del proceso, se aisló acetaldehído de la masa de reacción líquida obtenida en el paso 1.1 del proceso. Después de eso, la masa de reacción líquida restante se separó en fases orgánica y acuosa. La fase acuosa, que contiene etanol sin reaccionar, se devuelve al proceso para producir la solución acuosa de etanol. La fase orgánica, que es una mezcla de cetonas C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> y alcoholes C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub>, se dirigió al paso de hidrogenación. Para ello, la mezcla de productos de conversión de etanol que contienen oxígeno se suministró a un reactor de flujo continuo de 1 litro, equipado con un catalizador que consiste en los óxidos CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1. Los parámetros tecnológicos del proceso variaron dentro de los siguientes límites: temperatura de 100 a 150°C, presión de 0.5 a 0.9 MPa. La mezcla de gases obtenida en el segundo paso de este proceso se suministró al reactor cargado con el catalizador, compuesto por óxidos CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1, junto con la mezcla de los productos líquidos de la conversión de etanol que contienen oxígeno. En estas condiciones, las cetonas C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> contenidas en la mezcla orgánica líquida se convirtieron en los alcoholes C<sub>3</sub> y C<sub>5</sub> correspondientes. Los compuestos insaturados residuales se eliminaron de la mezcla de gases obtenida en presencia del catalizador, compuesto por óxidos CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1, mediante hidrogenación. Esta mezcla de gases es una excelente materia prima para la producción de gas de síntesis. La Tabla 1 muestra los resultados de algunos experimentos realizados de acuerdo con el proceso tecnológico descrito para convertir una mezcla de etanol y agua en una mezcla de alcoholes, hidrocarburos aromáticos y también en gas de síntesis.

Tabla 1. Resultados de experimentos sobre la conversión de una mezcla de etanol y agua en presencia del catalizador que consiste en los siguientes óxidos metálicos: Zn 60 a 63% en masa; CeO<sub>2</sub> 1 a 6% en masa, MgO 12 a 18% en masa, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 23 a 13% en masa, con las proporciones calculadas en términos de óxido metálico

# de Experimento	Duración de experimentos en horas	Concentración de alcohol, % vol	Temperatura de reacción, °C (Presión, MPa)	Rata de suministro de solución de etanol ml/min	Carga por 1 litro de catalizador l/hora de solución de etanol
20193005	24	71.0	510 (1+/-0.1)	32.8	0.788
<b>Suministro</b>	Etanol, kg	Carbon en etanol, kg	Agua, kg		
	26.480	13.616	15.286		
<b>Conversión %</b>	Etanol, kg (%)	91.125 %			
	24.130 (91.125)	12.590			
<b>Consumo</b>	Acetaldehído e isopropanol kg (Carbono en acetaldehído e isopropanol, kg)	Hidrocarburos C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	Alcoholes C <sub>5</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	C-C <sub>n</sub> Aromáticos, kg (incluyendo carbono, kg)	Gas de síntesis, kg (Carbono en dióxido de carbono, kg)
	10.759 (6.452)	1.089 (0.891)	2.346 (1.663)	0.211 (0.190)	8.920 (3.329)
<b>% Rendimiento, *) nota</b>	51.25	7.08	13.21	1.51	26.44
# de Experimento	Duración de experimentos en horas	Concentración de alcohol, %vol.	Temperatura de reacción, ° C (Presión, MPa)	Rata de suministro de solución de etanol, ml/min	Carga por 1 litro de catalizador l/hora de solución de etanol

# de Experimento	Duración de experimentos en horas	Concentración de alcohol, % vol	Temperatura de reacción, °C (Presión, MPa)	Tasa de suministro de solución de etanol ml/min	Carga por litro de catalizador /hora de solución de etanol
20190206	24	70.8	515 (1+/-0.1)	37.4	0.898
<b>Suministro</b>	Etanol, kg	Carbono en etanol, kg	Carbono en etanol, kg		
	30.106	15.707	17.380		
<b>Conversión %</b>	Etanol, kg (%)	84.18 %			
	25.344 (84.18)	13.223			
<b>Consumo</b>	Acetaldehído e isopropanol, kg (Carbono en acetaldehído e isopropanol, kg)	Hidrocarburos C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	Alcoholes C <sub>5</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> aromáticos, kg (incluyendo carbono, kg)	Gas de síntesis, kg (Carbono en dióxido de carbono, kg)
	11.056 (6.750)	1.068 (0.878)	2.114 (1.787)	0.222 (0.200)	9.566 (3.587)
<b>% Rendimiento, *) nota</b>	51.05	6.64	13.51	1.51	27.13
20192903	24	65.8	500 (1+/-0.1)	22.1	0.518
<b>Suministro</b>	Etanol, kg	Carbono en etanol, kg	Agua, kg		
	16.501	8.609	11.419		
<b>Conversión %</b>	Etanol, kg (%)	99.01 %			
	16.337 (99.01)	8.523			
<b>Consumo</b>	Acetaldehído e isopropanol, kg (Carbono en acetaldehído e isopropanol, kg)	Hidrocarburos C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	Alcoholes C <sub>5</sub> , kg (incluyendo carbono, kg)	C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub> aromáticos, kg (incluyendo carbono, kg)	Gas de síntesis, kg (Carbono en dióxido de carbono, kg)
	6.633 (4.013)	0.677 (0.549)	1.480 (1.045)	0.819 (0.737)	5.592 (2.097)
<b>% Rendimiento, *) nota</b>	47.08	6.44	12.26	8.65	24.6

Nota\*): el rendimiento de los productos finales se calcula en términos del carbono contenido en el etanol que reacciona con el agua de acuerdo con la conversión.

Ejemplo 2. Generación de gas de síntesis en presencia de catalizadores de cobre y níquel.

En el proceso inventivo de hidroformilación de etileno y propileno se utiliza gas de síntesis obtenido según la tecnología inventiva.

5 Para la producción de gas de síntesis se utilizan dióxido de carbono e hidrógeno obtenidos en la conversión de etanol en acetona. En el proceso de destilación del acetaldehído se elimina por destilación el dióxido de carbono de la masa líquida de reacción. Además, de la solución absorbente obtenida durante la purificación del hidrógeno se extrae dióxido de carbono, que se suministra a la etapa de hidrogenación de acetona y otros compuestos que contienen oxígeno. La  
10 mezcla de gases que sale de la etapa de hidrogenación contiene más del 90% de hidrógeno y es una excelente materia prima para la producción de gas de síntesis mediante la tecnología inventiva. El gas de síntesis así obtenido se utiliza en el proceso de hidroformilación de etileno y propileno.

15 La producción de gas de síntesis mediante la tecnología inventiva se lleva a cabo mediante dos métodos.

En el primer método, dióxido de carbono y una mezcla de 90% de hidrógeno en una relación molar de  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:(1.1-1.5)$  se alimentan a un reactor de flujo lleno con un catalizador granular de 5 a 10% de Cu soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 550 a 600°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. El monóxido de carbono obtenido en este proceso se enfría y se aísla del agua y de una mezcla de parafinas  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . El monóxido de carbono, libre de agua, y la mezcla de las parafinas  $\text{C}_1\text{-C}_4$  se dirigen al reactor de hidroformilación. Simultáneamente con monóxido de carbono, se  
20 alimenta hidrógeno al reactor de hidroformilación en una relación molar de  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ .

En el segundo método, el dióxido de carbono y el hidrógeno en una relación molar de  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:(2-3)$  se alimentan a un reactor de flujo lleno de un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 950 a 1000°C y una presión de 0.1 a 0.5 MPa. La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno obtenida en este proceso se enfría, se aísla del agua, el dióxido de carbono y el metano y luego se envía al recipiente colector de gas de síntesis para ajustar la composición. Simultáneamente con la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, se alimenta hidrógeno al recipiente colector de gas de síntesis para ajustar la  
25 relación molar de  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ . Del recipiente colector de gas de síntesis se extrae la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en una relación molar de  $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$  se envía al reactor de hidroformilación mediante un compresor a una presión de 3.0 a 5.0 MPa.

Ejemplo 3. Obtención de peróxido de di tert-amilo.

35 Con agitación vigorosa, se añade alcohol tert-amílico a una solución acuosa de ácido sulfúrico al 70%, enfriada a una temperatura de 0 a 5°C, en una relación molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4:(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 = 1:1$ . Después de añadir la cantidad total de alcohol tert-amílico, la masa de reacción resultante se agita a una temperatura de 0 a 5°C durante 10 a 15 minutos.

40 Luego, se añade una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 27 % al sulfato de tertamil resultante a una temperatura de 0 a 5 °C, con agitación vigorosa, en una relación molar de sulfato de tertamil a peróxido de hidrógeno:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{HSO}_4)\text{CH}_2\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0.5$ . Después de añadir la cantidad total de peróxido de hidrógeno al 27%, la mezcla de reacción se agita adicionalmente a una temperatura de 5 a 20°C durante 60 minutos.

45 Una vez finalizada la agitación, la masa de reacción se divide en dos capas. La capa superior, que contiene el peróxido de di-tert-amilo formado, se separa de la capa ácida acuosa y se lava con agitación con una solución acuosa al 10% de carbonato potásico y luego con agua hasta un pH de 7. El peróxido de di-tert-amilo crudo lavado desde la reacción ácida y alcalina hasta la reacción neutra se destila al vacío, a una presión de 10 a 15 mm Hg, para recoger la fracción que hierve a 40 a 45°C. El rendimiento de peróxido de di tert-amilo después de la destilación no es inferior al 65 %.

50 Ejemplo 4. Adición radical de etileno a isopropanol.

En un reactor de 2000 ml de volumen, un autoclave de acero del tipo "PARR", se colocaron 470 ml de alcohol isopropílico (369 g, 6.15 moles) y 4 g de peróxido de di-tert-amilo. El reactor se purgó 3 veces con nitrógeno a 5 atm y 2 veces con etileno a 5 atm. Después de la purga, se alimentaron al reactor de 12 a 15 litros de etileno y la temperatura interna se aumentó de 130 a 135°C. A esta temperatura comienza la absorción de etileno. Mientras se absorbía etileno, se alimentó una cantidad adicional de etileno a una rata de 0.1 a 0.2 litros por minuto para mantener la presión en el sistema de 12 a 14 atm. Se absorbieron aproximadamente de 30 a 32 litros de etileno durante 4 horas de reacción. Luego se enfrió el reactor y se añadieron 4 g más de peróxido de di-tert-amilo. El autoclave se recalentó de 130 a 135°C mientras se mantenía la presión en el sistema de 12 a 14 atm mediante alimentación de etileno.  
55 Durante 4 horas de reacción, se absorbieron de 20 a 22 litros adicionales de etileno. Después de enfriar el reactor, se añadieron de nuevo 4 g de peróxido de di-tert-amilo y se repitió el experimento. Durante todo el experimento se consumieron 84 litros (105 g) de etileno y se obtuvieron 600 ml (480 g) del producto.

65 La mezcla de alcoholes en una cantidad de 600 ml así obtenida en la reacción de telomerización se sometió a destilación. Después de destilar a presión atmosférica y una temperatura de 80 a 90°C, se obtuvieron 250 ml de alcohol

isopropílico. La destilación posterior produjo 340 ml de alcoholes terciarios que hirvieron a 100 a 250°C y 10 ml de alcoholes terciarios que hirvieron a una temperatura más alta, que permanecieron en las colas. El rendimiento de alcoholes terciarios obtenidos a partir del alcohol isopropílico, etileno y peróxido de tert-amilo reaccionados fue superior al 99%.

El rendimiento de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> terciarios fue aproximadamente del 80%, y el rendimiento de alcoholes C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> terciarios fue de aproximadamente 17.1%. De acuerdo con el análisis GLC, se obtuvo lo siguiente: alcohol tert-amílico 57.4%; alcohol tert-heptílico 22.6%; alcohol tert-nonílico 11.4%, alcohol tertundecílico 5.7% y alcoholes tert-C<sub>11+</sub> 2.9%. La conversión de alcohol isopropílico alcanzó aproximadamente 50%. Estos experimentos se llevaron a cabo con una "deficiencia" de etileno para evitar la formación de telómeros más pesados.

Ejemplo 5. Adición radical de etileno al alcohol etílico.

Se colocaron 408 ml (322 g, 7.0 mol) de alcohol etílico y 45 ml (37 g, 0.21 mol) de peróxido de di-tert-amilo en un reactor de 2000 ml de volumen, un autoclave de acero del tipo "PARR". El reactor se purgó 3 veces con nitrógeno a 5 atm y 2 veces con etileno a 5 atm. Luego, se alimentaron 12 litros (0.5 moles) de etileno al reactor y se aumentó la temperatura interna de 130 a 135°C. A esta temperatura comienza la absorción de etileno. Mientras se absorbía etileno a una temperatura de 130 a 135°C, se alimentó una cantidad adicional de etileno a una tasa de 0.1 a 0.3 litros por minuto para mantener la presión en el sistema de 12 a 14 atm. Durante 8 horas de reacción, se absorbieron aproximadamente 95 litros (119 g, 4.25 moles) de etileno. Luego se enfrió el reactor, se descargó la mezcla de reacción y se transfirió a destilación. El experimento anterior se repitió dos veces. En total, se consumieron 1224 ml (966 g, 21 mol) de alcohol etílico y 135 ml (111 g, 0.64 mol) de peróxido de di-tert-amilo para realizar la reacción de telomerización, mientras que se absorbieron 285 litros (356 g, 12.71 moles) de etileno.

En total se obtuvieron 1793 ml (1433 g) de mezcla de alcoholes.

Se destiló la mezcla de alcoholes obtenida como resultado de la reacción de telomerización en una cantidad de 1793 ml. La destilación a presión atmosférica y una temperatura de 80°C produjo 776 ml (612 g, 13.3 moles) de alcohol etílico. Una destilación adicional a presión atmosférica y una temperatura de 98°C produjo 450 ml (364 g, 4.95 moles) de alcohol sec-butílico. Una destilación adicional a presión atmosférica produjo adicionalmente 528 ml (425 g) de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios con ebullición entre 102 y 180°C, y 30 ml (25 g) de alcoholes terciarios con ebullición a temperaturas superiores, que quedaron en los fondos.

El rendimiento de alcohol butílico secundario y alcoholes terciarios obtenidos a partir del alcohol etílico, etileno y peróxido de di-tert-amilo reaccionados fue superior al 99%. El rendimiento en alcohol butílico secundario fue del 44.3%. El rendimiento de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios fue de 51.8% y el rendimiento de alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> terciarios fue de aproximadamente 3.0%. La tasa de conversión de alcohol etílico fue aproximadamente del 37%.

Ejemplo 6. Hidroformilación de etileno en presencia de un catalizador de rodio.

El proceso de hidroformilación de etileno se lleva a cabo en un medio de reacción heterogéneo utilizando un catalizador de rodio soluble en agua.

Durante la hidroformilación de etileno en presencia de un catalizador de rodio, la concentración de metal con respecto a la fase acuosa es de 30 a 50 ppm. La sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico se utiliza como ligando en una relación de 30:1 con respecto al rodio metálico.

El proceso de obtención de aldehído propiónico se realiza a una temperatura de 45 a 90°C y una presión de 1.0 a 2.5 MPa. La relación de los gases fuente: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub> = (0.9-1):1:1 se mantiene mediante medidores de flujo. La masa de reacción resultante se dirige a un separador altamente eficiente donde se separa en tres fases: una fase gaseosa que contiene etileno, monóxido de carbono e hidrógeno que no han reaccionado, una fase orgánica líquida que contiene principalmente propanal y una fase acuosa líquida que contiene un catalizador de rodio soluble en agua. La fase gaseosa y la fase acuosa líquida se devuelven al reactor de hidroformilación mediante dispositivos dosificadores.

Se cargó una solución acuosa del catalizador en un reactor de 2000 ml de volumen con un dispositivo de agitación altamente eficaz. Luego se activó el catalizador como sigue. El gas de síntesis se suministró en la relación CO:H<sub>2</sub> = 1:1 en el reactor mientras se agitaba la solución de catalizador hasta que se alcanzó una presión de 1.0 MPa, después de lo cual se encendió el calentamiento y se aumentó la temperatura de 60 a 70°C. La solución de catalizador se agitó durante una hora a esta temperatura. Una vez completada la activación del catalizador, se encendió un modo automático de control del límite de presión y temperatura de reacción en el panel de instrumentos, que finaliza el suministro de los gases de reacción al reactor. Para evitar el calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura crítica para el funcionamiento del catalizador, el reactor está equipado con un refrigerador que permite eliminar el exceso de calor. Se utiliza agua como refrigerante. Las tasas de suministro de gas para etileno, monóxido de carbono e hidrógeno se fijaron en los medidores de flujo instalados en las líneas de suministro de gas al reactor y luego se abrió el suministro de gas al reactor. Después de alcanzar el volumen requerido de masa de reacción líquida en el reactor, se encendió la bomba para proporcionar un bombeo continuo del exceso de masa de reacción al separador.

El separador separó las fases de vapor y líquida, así como también separó la fase líquida en una fase orgánica que contiene aldehído propiónico y una fase acuosa que contiene catalizador disuelto.

La temperatura óptima para el proceso de hidroformilación es de 45 a 90°C a una presión de 1.0 a 2.5 MPa. Con una disminución de la temperatura por debajo de 45°C, se observó una disminución significativa en el rendimiento del aldehído objetivo en todos los experimentos. Con un aumento de temperatura por encima de 90°C, también se observó una disminución en la conversión, aunque fue menos significativa. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de presiones de 1.0 a 2.5 MPa. Cabe señalar que todos los experimentos se realizaron utilizando la misma muestra de catalizador desarrollado por el inventor. Durante el estudio, el catalizador se separó repetidamente de los productos de reacción y se devolvió al proceso. Su vida útil total superó las 9000 horas. El catalizador demostró una alta selectividad en los experimentos de hidroformilación de etileno. La conversión de los gases de reacción con los parámetros tecnológicos óptimos superó el 99.0%, la selectividad para el aldehído fue superior al 99.5%.

Ejemplo 7. Condensación aldólica de propanal y obtención de alcoholes propílico y 2-metilpentílico.

Se suministró propanal obtenido en la hidroformilación de etileno mediante gas de síntesis en presencia de un catalizador de rodio a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa a un reactor de flujo de un litro cargado con un catalizador granular que contenía al menos al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0% de Zn. Estas condiciones permiten la condensación aldólica de propanal y la obtención de 2-metilpentenal y productos C<sub>6+</sub> de condensación de propanal. La masa de reacción obtenida en el proceso de condensación aldólica se suministró para su hidrogenación a un reactor de flujo, donde se cargó el catalizador que contiene los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con la masa de reacción del proceso de condensación aldólica, también se suministra hidrógeno a dicho reactor, equipado con un catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 90 a 130°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa.

Mediante hidrogenación se eliminan el 2-metilpentenal, así como el propanal que no ha reaccionado y los productos C<sub>6+</sub> resultantes de la condensación se convierten en 2-metilpentanol, alcohol propílico y alcoholes C<sub>6+</sub>, respectivamente.

La tasa de conversión de propanal en 2-metilpentenal en el proceso de condensación aldólica fue de al menos 50%. El rendimiento total de los alcoholes correspondientes, propilo, 2-metilpentilo y alcoholes C<sub>6+</sub>, en la hidrogenación de una mezcla de propanal, 2-metil pentenal y productos C<sub>6+</sub> de condensación de propanal, superó el 99%.

Ejemplo 8. Hidroformilación de etileno utilizando un catalizador de cobalto.

La hidroformilación de etileno se realiza en un medio de reacción heterogéneo en presencia de un catalizador de cobalto soluble en agua.

Durante la hidroformilación de etileno en presencia de un catalizador de cobalto, la concentración de metal con relación a la fase acuosa es de 0.1% a 0.15%. La sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico se utiliza en una relación en peso de 10:1 con respecto al cobalto metálico como ligando.

El proceso de obtención de aldehído propiónico se realiza a una temperatura de 120 a 140°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. La relación de los gases fuente: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>:CO:H<sub>2</sub> = (0.9-1):1:1 se mantiene mediante medidores de flujo. La masa de reacción resultante se dirige a un separador altamente eficiente para su separación en tres fases: una fase gaseosa que contiene etileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar, una fase orgánica líquida que contiene los productos resultantes de conversiones químicas; propanal, 2-metil pentenal, 2-metil pentanal y productos C<sub>6+</sub> de condensación de propanal, y una fase acuosa líquida que contiene un catalizador de cobalto soluble en agua. La fase acuosa líquida se devuelve al reactor de hidroformilación mediante una bomba dosificadora. La fase gaseosa se dirige a la etapa de producción de gas de síntesis.

La fase orgánica líquida del separador se dirige a la columna de rectificación para el aislamiento de los productos de reacción: propanal, 2-metilpentenal, 2-metilpentanal y productos C<sub>6+</sub> de la condensación del propanal, así como agua disuelta en esta fase orgánica.

Los productos orgánicos aislados en la columna de rectificación se enviaron a hidrogenación para obtener los alcoholes correspondientes. El agua aislada en la columna de rectificación, disuelta en materia orgánica, se acumula en el fondo de la columna y periódicamente se bombea al reactor de hidroformilación mediante una bomba.

Se puso una solución acuosa del catalizador en un reactor de 2000 ml con un dispositivo de agitación altamente eficaz. Luego se activó el catalizador. La activación se realizó de la siguiente manera. El gas de síntesis se suministró al reactor en la relación CO:H<sub>2</sub> = 1:1, mientras se agitaba la solución de catalizador, hasta alcanzar una presión de 2.0 MPa. Luego se encendió la calefacción y se aumentó la temperatura de 120 a 130°C. La solución de catalizador se agitó a esta temperatura durante dos horas. Una vez completada la activación del catalizador, se encendió un modo automático de control de temperatura de reacción y límite de presión en el panel de instrumentos, que finaliza el suministro de los gases de reacción al reactor. Para evitar el calentamiento de la mezcla de reacción hasta la

temperatura crítica de funcionamiento del catalizador, el reactor está equipado con un refrigerador para eliminar el exceso de calor. El agua se utiliza como refrigerante. Las tasas de suministro de gas para etileno, monóxido de carbono e hidrógeno se fijaron en los medidores de flujo instalados en las líneas de suministro de gas al reactor y luego se abrió el suministro de gas al reactor. Después de alcanzar el volumen requerido de masa de reacción líquida en el reactor, se encendió la bomba para proporcionar un bombeo continuo del exceso de masa de reacción al separador. El separador separó las fases de vapor y líquida, y también separó la fase líquida en una fase orgánica que contenía propanal; 2-metilpentenal; 2-metil pentanal y productos C<sub>6+</sub> de condensación de propanal y en agua, en donde se disuelve el catalizador.

La temperatura óptima para el proceso de hidroformilación es de 120 a 130°C. Una disminución de la temperatura por debajo de 120°C da como resultado una disminución significativa en el rendimiento de los productos objetivo en todos los experimentos. Un aumento de la temperatura por encima de 130°C también da como resultado una disminución de la tasa de conversión, aunque menos significativa. Los experimentos se llevaron a cabo en el rango de presión de 3.0 a 5.0 MPa. Cabe señalar que todos los experimentos se llevaron a cabo con la misma muestra del catalizador inventivo. Durante el estudio, el catalizador se aisló repetidamente de los productos de reacción y se devolvió al proceso. Su vida útil total superó las 1200 horas. El catalizador demostró una alta selectividad en los experimentos de hidroformilación de etileno. La conversión de los gases de reacción en parámetros tecnológicos óptimos fue superior al 98.0%, la selectividad para el propanal alcanzó el 99.0% y la selectividad para la totalidad de los productos de la condensación aldólica del propanal, es decir, 2-metilpentenal, 2-metilpentanal y los productos de condensación de propanal C<sub>6+</sub> alcanzaron el 50%.

Ejemplo 9. Obtención de propilo, 2-metilpentilo y alcoholes C<sub>6+</sub>.

Propanal, 2-metil pentenal, 2-metil pentanal y los productos de la condensación del propanal C<sub>6+</sub>, obtenidos en la hidroformilación de etileno mediante gas de síntesis en presencia de un catalizador de cobalto, se suministraron a una temperatura de 150 a 200°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa en un reactor de flujo continuo, de un litro, donde se carga un catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con propanal, 2-metil pentenal, 2-metil pentanal y los productos C<sub>6+</sub> de la condensación de propanal, también se suministra hidrógeno al reactor. Mediante hidrogenación, el propanal, el 2-metilpentenal, el 2-metilpentanal y los productos de condensación del propanal C<sub>6+</sub> se convierten en alcoholes propílico, 2-metilpentílico y C<sub>6+</sub>, respectivamente. El rendimiento total de los alcoholes correspondientes: propanol, 2-metilpentanol y alcoholes C<sub>6+</sub> en el proceso de hidrogenación de una mezcla de productos de condensación de propanal, 2-metilpentenal, 2-metilpentanal y propanal C<sub>6+</sub> superó el 99%.

Ejemplo 10. Hidroformilación de propileno en presencia de un catalizador de cobalto.

El proceso de hidroformilación de propileno se realiza en un medio de reacción heterogéneo utilizando un catalizador de cobalto soluble en agua. Durante la hidroformilación de propileno en presencia de un catalizador de cobalto, la concentración de metal con relación a la fase acuosa es del 0.25% en masa al 0.5% en masa. La sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico se utiliza como ligando en una relación en peso de 7:1 con respecto al cobalto metálico. Para aumentar la rata de hidroformilación del propileno, así como para aumentar el rendimiento de isobutanol, se añade etanol al catalizador de cobalto soluble en agua en una relación en volumen de H<sub>2</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = (0.75-0.65):(0.25-0.35).

El proceso de obtención de aldehídos butíricos se realiza a una temperatura de 135°C a 140°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa. La relación de los gases fuente: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:CO:H<sub>2</sub> = (0.9:1):1:1 se mantiene mediante medidores de flujo. La masa de reacción resultante se dirige a un separador altamente eficiente donde se separa en tres fases: vapor, fase orgánica líquida y fase acuosa líquida. La fase de vapor que contiene propileno, monóxido de carbono e hidrógeno sin reaccionar se envía a la etapa de producción de gas de síntesis.

La fase orgánica líquida obtenida en la conversión química, que contiene butanal, isobutanal, 2-etil hexenal, 2-etil hexenal y los productos C<sub>8+</sub> de la condensación de butanal, se transfiere del separador a la columna de rectificación. La columna de rectificación se utiliza para separar los siguientes productos de reacción: butanal, isobutanal, 2-etil hexenal, 2-etil hexenal, productos C<sub>8+</sub> de condensación de butanal, y agua disuelta en esta fase orgánica.

La fase acuosa líquida que contiene el catalizador de cobalto soluble en agua se devuelve al reactor de hidroformilación mediante una bomba dosificadora.

Los productos orgánicos aislados por rectificación se enviaron a hidrogenación para obtener los alcoholes correspondientes. El agua aislada por la columna de destilación, disuelta en materia orgánica, se acumulaba en el fondo de la columna y se suministraba periódicamente mediante una bomba al reactor de hidroformilación.

Los experimentos se llevaron a cabo de la siguiente manera. Se cargó una solución acuosa del catalizador en un reactor de 2000 ml con un dispositivo de agitación integrado altamente eficiente. Luego se activó el catalizador, se hizo de la siguiente manera. El gas de síntesis se suministró en la relación CO:H<sub>2</sub> = 1:1 en el reactor mientras se agitaba la solución de catalizador hasta que se alcanzó una presión de 2.0 MPa, después de lo cual se encendió el

calentamiento y se aumentó la temperatura a 140°C. La solución de catalizador se agitó durante dos horas a esta temperatura. Al finalizar la activación del catalizador, se encendió un modo automático de control de la temperatura de reacción y el límite de presión en el panel de instrumentos, lo que interrumpió el suministro de los gases de reacción al reactor. Para evitar el calentamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura crítica de funcionamiento del catalizador, el reactor está equipado con un refrigerador para eliminar el exceso de calor. El agua se utiliza como refrigerante. Las tasas de suministro de gas para propileno, monóxido de carbono e hidrógeno se fijaron en los medidores de flujo instalados en las líneas de suministro de gas al reactor y se conectó el suministro de gas. Después de alcanzar el volumen requerido de masa de reacción líquida en el reactor, se encendió la bomba para proporcionar un bombeo continuo del exceso de masa de reacción al separador. El separador separó las fases de vapor y líquida, así como también separó la fase líquida en una fase orgánica que contiene butanal, isobutanal, 2-etil hexenal, 2-etil hexanal y los productos C<sub>8+</sub> de condensación de 2-etilhexanal, y en una fase acuosa que contiene catalizador disuelto. Cabe señalar que la relación de butanal e isobutanal formada en la masa de reacción durante todo el experimento estuvo dentro de la relación (n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O):(iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) = (2-3):1.

La temperatura óptima para el proceso de hidroformilación es de 138 a 140°C. Los experimentos se realizaron en el rango de presión de 3.0 a 5.0 MPa. Cabe señalar que todos los experimentos se realizaron utilizando la misma muestra del catalizador desarrollado. En el curso de los estudios realizados por el inventor, el catalizador se separó repetidamente de los productos de reacción y se devolvió al proceso. Su vida útil total superó las 240 horas. El catalizador demostró una alta selectividad en los experimentos de hidroformilación de propileno. La conversión de los gases de reacción con los parámetros tecnológicos óptimos fue superior al 98.0%, la selectividad para los aldehídos butíricos alcanzó el 99.0%. Además, la selectividad para la totalidad de los productos de condensación aldólica de n-butanal: el 2-etilhexenal, el 2-etilhexanal y los productos C<sub>8+</sub> de la condensación del 2-etilhexanal superaron el 60 %.

Ejemplo 11. Obtención de alcoholes butílico, isobutílico y 2-etilhexílico.

Se aislaron de la mezcla de reacción mediante rectificación butanal, isobutanal, 2-etil hexenal y 2-etil hexanal, obtenidos en la hidroformilación de propileno mediante gas de síntesis en presencia de un catalizador de cobalto. La mezcla de productos que contienen oxígeno así obtenida se suministró a una temperatura de 90 a 130°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa a un reactor de flujo de un litro donde se cargó un catalizador granular, que contiene óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. También se alimentó hidrógeno al reactor simultáneamente con butanal, isobutanal, 2-etil hexenal y 2-etil hexanal. Durante la hidrogenación, butanal, isobutanal, 2-etilhexenal y 2-etilhexanal se convierten en alcoholes butílico, isobutílico y 2-etil hexílico, respectivamente. El rendimiento total de los alcoholes correspondientes, es decir alcohol butílico, isobutílico y 2-etilhexílico superó el 99%.

Ejemplo 12. Obtención de queroseno a partir de alcohol propílico.

El alcohol propílico se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 350 a 400°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. El propileno obtenido (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) se separa del agua y se dirige a una temperatura de 250-350°C y una presión de 3.0-5.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador granular, que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 7.0% de Zn, o un catalizador granular que contenga al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 a 5.0% de Zn y 0.1 a 1.5% de Ce. Estas condiciones proporcionan la oligomerización del propileno para producir olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. El propileno que no ha reaccionado se separa por destilación de la masa de reacción del proceso de oligomerización y se devuelve al proceso. La masa de reacción, libre de la fuente de propileno, se dirige para su hidrogenación a un reactor de flujo continuo equipado con el catalizador granular que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, se suministra a la hidrogenación, hidrógeno a 120-150°C y una presión de 4.0-5.0 MPa. El proceso de hidrogenación prevé la conversión de los compuestos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización en parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación pasa a rectificación para su separación en queroseno, así como fracciones de gasolina y diésel.

En la Tabla 2 se muestran las principales propiedades de la fracción de queroseno libre de compuestos aromáticos.

Tabla 2. Características de combustible de jet del Ejemplo 12

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado Para Jet de Ejemplo 12
Número De Ácido	ASTM D 3242	mg KOH/g	Máx 0.015	0.003
Densidad A 15 °C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	775 - 840	762.5
Contenido Monoaromáticos	ASTM D 6379	% vol	Min 8 Máx 25	< 0.1
Olefinas	ASTM D 1319	% vol		0.3
Destilación IBP	ASTM D 86	°C		161.7
Temperatura @ 10% Rec.	ASTM D 86	°C	Máx 205	177.0
Temperatura @ 50% Rec.	ASTM D 86	°C		183.8
Temperatura @ 90% Rec.	ASTM D 86	°C		234.2
Destilación FBP	ASTM D 86	°C	Máx 300	250.9
Residuo	ASTM D 86	% vol	Máx 1.5	1.2
Perdida	ASTM D 86	% vol	Máx 1.5	0.2
Contenido De Azufre	ASTM D 5453	mg/kg	Máx 0.3	< 0.1
Punto De Inflamación Abel	IP 170	°C	Mín 38	50.0
Punto De Congelación	ASTM D 2386	°C	Máx menos 47	< menos 81
Goma, Existente	ASTM D 381	mg/100ml	Máx 7	< 1
Punto De Humo	ASTM D 1322	mm	Mín 25	33
Reacción Del Agua	ASTM D 1094			1b
Índice De Separación De Agua (MSEP)	ASTM D 3946		Mín 85	98
Prueba de Laboratorio De Contaminantes De Partículas	ASTM D 5452	mg/l	Máx 10	0.43
Corrosión Tira De Cobre	ASTM D 130	2h/100°C	clase 1	1A
Color (Saybolt)	ASTM D 156		Mín 25	30
Conductividad (Sin Agente Antiestático)	ASTM D 2624	pS/m	Máx 600	< 1
JFTOT	ASTM D 3241	2.5h 260°C, mmHg	Máx 25	< 1
JFTOT	ASTM D 3241	Clasificación	Máx 85	23
JFTOT	ASTM D 3241	ml		465
JFTOT	ASTM D 3241	°C	Mín 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD mm	Máx 0.65	0.84
Energía Específica	ASTM D 3338	MJ/kg	Mín 42.8	44.08

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado Para Jet de Ejemplo 12
Viscosidad @-20°C	ASTM D 445	mm <sup>2</sup> /s	Máx 8.0	4,895

5 El estudio realizado por el inventor mediante cromatografía-espectroscopia de masas demuestra que la composición del queroseno, obtenido únicamente a partir de propileno, contiene más de 160 isómeros C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>, en donde 4.7 % en peso de ellos son hidrocarburos lineales.

Ejemplo 13. Obtención de queroseno a partir de alcohol isobutílico.

10 El alcohol isobutílico obtenido por hidroformilación de propileno y posterior hidrogenación del isobutiraldehído resultante se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 350 a 400°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. El isobutileno (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) obtenido se separa del agua y se suministra a una temperatura de 250 a 350°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con un catalizador granulado que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0% de Zn y 0.1-1.5% de Ce. Estas condiciones proporcionan la oligomerización del isobutileno para producir olefinas C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>. El isobutileno que no ha reaccionado se separa por destilación de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelve al proceso. La masa de reacción, libre de la fuente de isobutileno, se suministra para la hidrogenación al reactor de flujo continuo, equipado con un catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar 1:1:1. Simultáneamente con las olefinas obtenidas por oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Mediante hidrogenación, los compuestos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se convierten en parafinas C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>. La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se envía a rectificación para su separación en queroseno, así como fracciones de gasolina y diésel.

Ejemplo 14. Obtención de queroseno a partir de alcohol tert-amílico.

25 El alcohol tert-amílico (2-metil-2-butanol) se deshidrata en contacto con catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los pentenos (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) obtenidos se separan del agua y se suministran a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de pentenos para producir olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. Los pentenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida mediante oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los pentenos fuente, se suministra para su hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador compuesto por óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Los compuestos C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se hidrogenan para obtener parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. El rendimiento de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> en términos de pentenos oligomerizados es superior al 98%. La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se separa luego mediante rectificación en queroseno, así como en fracciones de gasolina y diésel, libres de compuestos aromáticos. La isoestructura de las parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> permite producir queroseno y diésel con propiedades únicas, así como gasolina con un octanaje RON de al menos 95 y un octanaje MON de al menos 91. Los resultados de los estudios mediante cromatografía-espectroscopia de masas demuestran que el queroseno obtenido del alcohol tert-amílico contiene 45 diferentes isómeros C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub> y está libre de hidrocarburos lineales. El queroseno, obtenido del alcohol tert-amílico, no se congela a -85°C y tiene un punto de humo de 33 milímetros.

Ejemplo 15. Obtención de queroseno a partir de 2-metil-1-pentanol.

45 El alcohol 2-metilpentílico se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los hexenos (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) obtenidos por deshidratación de alcohol se separan del agua y se suministran a una temperatura de 250 a 350°C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con un catalizador que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 -5.0% de Zn y 0.1-1.5% de Ce. La pligomerización de los hexenos fuente produciendo olefinas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> se realiza en presencia de dicho catalizador en los parámetros de proceso especificados. Los hexenos que no han reaccionado se eliminan por destilación de la mezcla de reacción y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los hexenos fuente, se dirige para su hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con las olefinas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>, se suministra hidrógeno a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa al reactor de hidrogenación. Las olefinas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas en la etapa de oligomerización se convierten en parafinas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>. El rendimiento de parafinas C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub> en

términos de hexenos oligomerizados es superior al 98%. La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se envía a rectificación, donde se separa en fracciones de queroseno y diésel.

Ejemplo 16. Obtención de queroseno a partir de alcohol tertéxico.

5 El alcohol tertéxico (3-metil-3-pentanol) se deshidrata en contacto con el catalizador gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los hexenos ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ) formados se separan del agua y se suministran a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes Amberlite 15, como Catalizador. La oligomerización de los hexenos fuente produciendo olefinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  se lleva a cabo en presencia de una resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador catiónico Amberlite 15 como catalizador según los parámetros de proceso especificados. Los hexenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los hexenos fuente, se suministra para la hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO, y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con las olefinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ , se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Las olefinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  obtenidas en la etapa de oligomerización se hidrogenan en parafinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ . La mezcla de las parafinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  así obtenidas son una fracción de queroseno, exenta de compuestos aromáticos. El rendimiento de las parafinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ , en términos de hexenos oligomerizados, supera el 98%. Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el queroseno, obtenido del alcohol tert-héxico, contiene 48 diferentes isómeros  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  y está libre de hidrocarburos lineales.

Ejemplo 17. Obtención de queroseno a partir de 3-etil-3-pentanol.

25 El 3-etil-3-pentanol se deshidrata en contacto con el catalizador gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los heptenos ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ) obtenidos se separan del agua y se suministran a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. La oligomerización de los heptenos de origen se lleva a cabo en presencia de la resina de intercambio iónico en forma de un catalizador intercambiador de cationes Amberlite 15 con los parámetros de proceso especificados, para producir olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ . Los heptenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los heptenos fuente, se suministra para la hidrogenación en un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO, y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con las olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ , se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Las olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$  obtenidas en la etapa de oligomerización se hidrogenan en parafinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ . La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se dirige a rectificación y se separa en fracciones de queroseno y diésel, libres de compuestos aromáticos. El rendimiento de las parafinas  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$ , en términos de hexenos oligomerizados, supera el 98%. Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el queroseno, obtenido del alcohol tert-héxico, contiene 48 diferentes isómeros  $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$  y está libre de hidrocarburos lineales.

Ejemplo 18. Obtención de queroseno a partir de alcohol tert-heptílico.

45 El 2-metil-hexanol-2 (dimetilbutilcarbinol) se deshidrata en contacto con el catalizador gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los heptenos obtenidos ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ ) se separan del agua y se suministran a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador, una resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador de cationes Amberlite 15. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de heptenos produciendo olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ . Los heptenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida en el proceso de oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los heptenos fuente, se suministra para la hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, es decir, las olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ , se suministra hidrógeno a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa al reactor de hidrogenación. Las olefinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$  obtenidas en la etapa de oligomerización se convierten en parafinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ . La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se dirige a rectificación y se separa en fracciones de queroseno y diésel, libres de compuestos aromáticos. El rendimiento de las parafinas  $\text{C}_{14}\text{-C}_{21}$ , en términos de heptenos oligomerizados, supera el 95%. Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el queroseno, obtenido del alcohol tertéptico, contiene isómeros 28  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  diferentes y está libre de hidrocarburos lineales.

60 Ejemplo 19. Obtención de queroseno a partir de alcohol 2-etil-héxico.

65 El alcohol 2-etilhexílico (2-etil-hexanol-1) se deshidrata en contacto con el catalizador gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 350 a 400°C y una presión de 0.5 a 2.0 MPa para producir octenos. Los octenos ( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ ) se separan del agua y se suministran a una temperatura de 150 a 200 °C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con un catalizador granular que contiene al menos 95 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0 % de Zn y 0.1-1.5% de Ce. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de octenos para producir olefinas  $\text{C}_{16}\text{-C}_{24}$ . Los octenos que

no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los octenos fuente, se suministra para la hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con las olefinas C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 250 a 350°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Las olefinas C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas en la etapa de oligomerización se hidrogenan en parafinas C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>. El rendimiento de las parafinas C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub>, en términos de octenos oligomerizados, supera el 95%. Luego, la masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se separa mediante rectificación en fracciones de queroseno y diésel. El contenido de compuestos aromáticos en estas fracciones no supera el 5.0% en masa.

Ejemplo 20. Obtención de queroseno a partir de una mezcla de alcoholes tert-amílicos y tert-hexílicos.

Una mezcla de alcoholes tert-amilo y tert-hexílico en una relación molar de 1:1 se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. La mezcla resultante de olefinas (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) se separa del agua y se suministra a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con la resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de pentenos y hexenos para producir olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Los pentenos y hexenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida mediante oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de pentenos y hexenos fuente, se suministra para la hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Los compuestos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se hidrogenan para obtener parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Después de esto, la masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se separa mediante rectificación en queroseno, así como en una fracción de gasolina y diésel, libre de compuestos aromáticos. El rendimiento de las parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, en términos de pentenos y hexenos oligomerizados, supera el 99%. Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el queroseno, obtenido a partir de alcoholes tert-amílicos y tert-hexílicos, contiene 78 isómeros C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> diferentes y está libre de hidrocarburos lineales.

Ejemplo 21. Obtención de queroseno a partir de una mezcla de alcoholes tert-amílico, tert-hexílico y tert-heptílico.

Una mezcla de alcoholes tert-amílico, tert-hexílico y tert-heptílico en una relación molar de 1:1:1 se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. La mezcla resultante de olefinas (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> + C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>) se separa del agua y se suministra a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con la resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de pentenos, hexenos y heptenos para producir olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Los pentenos, hexenos y heptenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida mediante oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de los pentenos, hexenos y heptenos de origen, se dirige para su hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en NiO, CuO, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. Los compuestos C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se hidrogenan para obtener parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>. Después de eso, la masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se separa mediante rectificación en queroseno C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> y fracciones diésel C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, libres de compuestos aromáticos. El rendimiento de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, en términos de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> oligomerizadas, supera el 99%. Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el queroseno, obtenido a partir de alcoholes tert-amílico, tert-hexílico y tert-heptílico, contiene 101 isómeros C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> diferentes y está libre de hidrocarburos lineales.

Ejemplo 22. Obtención de queroseno a partir de una mezcla de alcoholes propílico y 2-metilpentílico.

Una mezcla de alcoholes propílico y 2-metilpentílico en una relación molar (1.0-1.5):1 se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. La mezcla resultante de olefinas (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) se separa del agua y se suministra a una temperatura de 250 a 350 °C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con un catalizador granular que contiene al menos 95 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5 -5.0 % de Zn y 0.1-1.5% de Ce. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de propileno y hexenos para producir olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. El propileno y los hexenos que no han reaccionado se separan por destilación de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de la fuente de propileno y hexenos, se suministra para hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador que consiste en NiO, CuO, y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120-150°C y una presión de 4.0-5.0 MPa. Los compuestos C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se hidrogenan para obtener parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>. La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se separa luego por rectificación en queroseno C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub>, así como gasolina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> y fracciones de diésel C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, con un contenido de compuestos aromáticos no superior al 5.0% en masa.

Ejemplo 23. Obtención de queroseno a partir de una mezcla de alcoholes propílico, isobutílico, 2-metilpentílico y 2-etilhexílico.

5 Una mezcla de alcoholes propílico, isobutílico, 2-metilpentílico y 2-etilhexílico en una relación molar de (1.0-1.5):  
 1:1:(1.0-1.5) se deshidrata en contacto con el catalizador gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a una temperatura de 350 a 450°C y una  
 presión de 1.0 a 2.0 MPa. La mezcla resultante de olefinas ( $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_4\text{H}_8 + \text{C}_6\text{H}_{12} + \text{C}_8\text{H}_{16}$ ) se separa del agua y se  
 dirige a una temperatura de 250 a 350 °C y una presión de 3.0 a 5.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con  
 un catalizador granular que contiene al menos 95 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0 % de Zn y 0.1-1.5% de  
 10 Ce. Estas condiciones proporcionan la oligomerización de propileno, isobutileno, isohexenos e isoocenos para  
 producir olefinas  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ . El propileno y el isobutileno que no han reaccionado se separan por destilación de la masa  
 de reacción obtenida mediante oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de la fuente de  
 propileno e isobutileno, se suministra para la hidrogenación a un reactor de flujo continuo, equipado con el catalizador  
 que consiste en los óxidos NiO, CuO, y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en una relación molar de 1:1:1. Simultáneamente con los productos de  
 15 oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 200°C y una presión  
 de 4.0 a 5.0 MPa. Los compuestos  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se hidrogenan para  
 obtener parafinas  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ . Dichas parafinas  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$  se separan mediante rectificación en fracciones de queroseno  $\text{C}_{11}\text{-}$   
 $\text{C}_{18}$ , gasolina  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$  y diésel  $\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$ . Las Tablas 3, 4 y 5 demuestran las propiedades de las fracciones de  
 20 hidrocarburos obtenidas mediante el proceso inventivo y que tienen un contenido de compuestos aromáticos de no  
 más del 5% en masa. El rendimiento de parafinas  $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ , en términos de olefinas  $\text{C}_3\text{-C}_8$  oligomerizadas, supera el  
 99%.

Los resultados de los estudios, realizados mediante cromatografía-espectroscopia de masas, demuestran que el  
 queroseno, obtenido a partir de alcoholes propílico, isobutílico, 2-metilpentílico y 2-etilhexílico, contiene 134 isómeros  
 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$  diferentes, de los cuales el 4.2% en masa son hidrocarburos lineales.

25

Tabla 3. Propiedades de la gasolina del Ejemplo 23.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para la gasolina del Ejemplo 23
Número de octanaje de investigación RON	EN ISO 5164		Mínimo 95	96.5
Número de octanaje del motor MON	EN ISO 5163		Mínimo 85	92.3
Destilación:				
Punto de ebullición inicial IBP	EN ISO 3405	°C	Mínimo 30	30.6
% vol. recuperado a 70C	EN ISO 3405	% vol.	20-52	22.6
% vol. recuperado a 100C	EN ISO 3405	% vol.	46-72	46.8
% vol. recuperado a 150C	EN ISO 3405	% vol.	Mínimo 75	85.7
Punto de ebullición final FBP	EN ISO 3405	°C	Máximo 210	180.8
Residuo	EN ISO 3405	% vol	Máximo 2.0	1.2
Presión de vapor saturado	EN 13016	kPa	Mínimo 45 Máximo 100	56.7
Densidad a 15°C	EN ISO 3675	kg/m <sup>3</sup>	720 – 775	731.6
Olefinas	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 18.0	< 0.3
Benceno	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 1.0	< 0.1
Hidrocarburo aromático	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 35	< 0.5

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para la gasolina del Ejemplo 23
Oxígeno	EN ISO 22854	% en masa	Máximo 3.7	< 0.1
Corrosión de la tira de cobre	EN ISO 2160	clasificación	clase 1	1A
Azufre	EN ISO 20846	mg/kg	Máximo 10.0	< 0.1
Goma existente sin lavar	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	1.5
Goma, existente lavada con solvente	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	< 1.0

**Tabla 4. Propiedades de Jet de Ejemplo 23.**

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado Para Jet de Ejemplo 23
Número De Ácido	ASTM D 3242	mg KOH/g	Máx 0,015	0,004

Tabla 4. Propiedades de Jet de Ejemplo 23.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado Para Jet de Ejemplo 23
Densidad A 15 °C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	775 - 840	780.6
Contenido Monoaromáticos	ASTM D 6379	% vol	Mín 8 Máx 25	< 1.0
Contenido Poliaromáticos	EN 12916	% P/P		< 0.1
Olefinas	ASTM D 1319	% vol		1.0
Destilación IBP	ASTM D 86	°C		168.5
Temperatura @ 10% Rec.	ASTM D 86	°C	Máx 205	179.6
Temperatura @ 20% Rec.	ASTM D 86	°C		192.4
Temperatura @ 50% Rec.	ASTM D 86	°C		203.9
Temperatura @ 90% Rec.	ASTM D 86	°C		234.4
Destilación FBP	ASTM D 86	°C	Máx 300	241.4
Residuo	ASTM D 86	% vol	Máx 1.5	1.1
Perdida	ASTM D 86	% vol	Máx 1.5	0.6
Contenido De Azufre	ASTM D 5453	mg/kg	Máx 0.3	< 0.1
Punto De Inflamación Abel	IP 170	°C	Mín 38	53.5
Punto De Congelación	ASTM D 2386	°C	Máx menos 47	< menos 81
Goma, Existente	ASTM D 381	mg/100ml	Max 7	< 0.1
Punto De Humo	ASTM D 1322	mm	Mín 25	32.0
Reacción Del Agua	ASTM D 1094			1b
Índice De Separación De Agua (MSEP)	ASTM D 3948		Mín 85	92
Prueba de Laboratorio De Contaminantes De Partículas	ASTM D 5452	mg/l	Máx 10	0.72
Corrosión Tira De Cobre	ASTM D 130	2h/100°C	clase 1	1A
Color (Saybolt)	ASTM D 156		Mín 25	30

Tabla 4. Propiedades de Jet de Ejemplo 23.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado Para Jet de Ejemplo 23
Conductividad (Sin Agente Antiestático)	ASTM D 2624	pS/m	Máx 600	<1
JFTOT 260°C, 2.5h	ASTM D 3241	mmHg	Máx 25	<1
JFTOT	ASTM D 3241	Clasificación	Máx 85	41
JFTOT	ASTM D 3241	ml		460
JFTOT	ASTM D 3241	°C	Mín 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD mm	Máx 0.85	0.67
Energía Especifica	ASTM D 3338	MJ/kg	Mín 42.8	43.86
Viscosidad@-20°C	ASTM D 445	mm <sup>2</sup> /s	Máx 8.0	5,631

Tabla 5. Propiedades de diésel de Ejemplo 23.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para Diésel de Ejemplo 23
Número de Cetano	EN ISO 4264		Mín 51	59.2
Índice de Cetano (Calculado)	ISO 6245		Mín 46	64.6
Densidad A 15 °C	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	800 - 845	814.1
Contenido Monoaromáticos	SS-EN 12916	% vol	Máx 8.0	4.7
Contenido Poliaromáticos	SS-EN 12916	% vol	Máx 8.0	< 0.02
Composición fraccional:	ISO 3405			
recuperado a 180°C,	ISO 3405	% vol	Máx 10	< 0.1
recuperado a 250°C,	ISO 3405	% vol	Máx 65	19.7
recuperado a 340°C,	ISO 3405	% vol	Mín 95	> 98.0
95% vol. recuperado a temperatura	ISO 3405	°C	Máx 360	291.6
Contenido De Azufre	ISO 20846	mg/kg	Máx 10	3
Punto De Inflamación	EN ISO 2719	°C	Mín 55	88.0

Tabla 5. Propiedades de diésel de Ejemplo 23.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para Diésel de Ejemplo 23
Contenido de cenizas	ISO 6245	% en masa	Máx 0.010	0,001
Contenido de agua	EN ISO 12937	% en masa	Máx 0.020	0,0028
Materia en partículas	EN 12662	mg/kg	Máx 24	6.5
Corrosión de la tira de cobre	ASTM D	Clasificación	clase 1	1A
Punto de obstrucción de filtración en frío	EN 116	°C	Máx menos 44	menos 48
Punto de nube	EN 23015	°C	Máx menos 34	< menos 52
Viscosidad @ 40°C,	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /c	1.500 - 4.000	3,000
Estabilidad a la oxidación 20h	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	Máx 25	2
Cicatriz de desgaste HFRR (lubricidad)	ISO 12156	µm	Máx 460	443

Ejemplo 24. Obtención de tertamil etil éter a partir de alcoholes tert-amilo y etílico.

5 El alcohol tert-amílico (2-metil-2-butanol) producido según la tecnología inventiva se deshidrata en contacto con el catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100-150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. Los pentenos obtenidos (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>) se separan del agua, se mezclan con alcohol etílico (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) en una relación molar de 1:(1.1-1.5) y se suministra a una temperatura de 50 a 100°C y una presión de 0.5-1.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con la resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador catiónico Amberlite 15, como catalizador. La carga del catalizador es de 0.5 a 1.0 litros de una solución de pentenos en alcohol etílico por 1.0 litro de catalizador, el tiempo de contacto de una solución de pentenos en alcohol etílico con la resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador es de 30 a 60 minutos. La masa de reacción obtenida en la etapa de eterificación se envía a rectificación, donde se separa el alcohol etílico del etil tert-amil éter. La tasa de conversión de pentenos en etil tert-amil éter supera el 99%. El alcohol etílico que no ha reaccionado se devuelve al proceso a la etapa de mezcla con pentenos. El éter tert-amil etílico se utiliza para obtener una gasolina estándar libre de aromáticos.

Ejemplo 25. Obtención de una gasolina estándar que contiene éteres.

20 Para obtener una gasolina estándar libre de compuestos aromáticos, se utilizó la fracción de gasolina de parafinas, producida de acuerdo con la tecnología inventiva, y éter tertamil etílico, producido según el método del ejemplo anterior. La fracción de gasolina de parafinas, que contiene hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, se mezcla con tertamil etil éter en cualquier relación en volumen que no viole los límites de contenido de oxígeno en la gasolina prescritos por las normas pertinentes. Para las gasolinas producidas mediante la tecnología inventiva se prefieren concentraciones del 15% al 22% vol. de éter tertamil etílico en la mezcla final con parafinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>. En la Tabla 6 se muestran las principales propiedades de la gasolina libre de compuestos aromáticos. La gasolina obtenida según la tecnología de la invención a partir de una fracción de gasolina compuesta por parafinas y éter tertamil etílico se caracteriza por un alto índice de octanaje. Un contenido del 20.0% vol. de éter tertamil etílico y del 80.0% vol. de la fracción de gasolina, como se muestra en el Ejemplo 23, proporciona el índice de octano RON = 100.9 MON = 93.8. El contenido de oxígeno de dicha gasolina es inferior al 3.0% en peso.

30

Tabla 6. Propiedades de la gasolina del Ejemplo 25.

Propiedad	Método	Unidad	Gasolina Límite Ejemplo 25	Resultado para la gasolina del Ejemplo 25
Número de octanaje de investigación RON	EN ISO 5164		Mínimo 95	100.9
Número de octanaje del motor MON	EN ISO 5163		Mínimo 85	93.8
Destilación:				
Punto de ebullición inicial IBP	EN ISO 3405	°C	Mínimo 30	32.4
% vol. recuperado a 70C	EN ISO 3405	% vol.	10 - 50	25.4
% vol. recuperado a 100C	EN ISO 3405	% vol.	35 - 71	37.8
% vol. recuperado a 150C	EN ISO 3405	% vol.	Mínimo 60	83.3
Punto de ebullición final FBP	EN ISO 3405	°C	Máximo 210	177.5
Residuo	EN ISO 3405	% vol.	Máximo 2.0	1.1
Presión de vapor saturado	EN 13016	kPa	Mínimo 45 Máximo 100	59.0
Densidad a 15°C	EN ISO 3675	kg/m <sup>3</sup>	720 – 775	737.3
Olefinas	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 18.0	< 0.1
Benceno	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 1.0	< 0.1
Hidrocarburo aromático	EN ISO 22854	% vol.	Máximo 35	< 0.5
Oxígeno	EN ISO 22854	% en masa	Máximo 3.7	2.99
Corrosión de la tira de cobre	EN ISO 2160	clasificación	clase 1	1A
Azufre	EN ISO 20846	mg/kg	Máximo 10.0	< 0.1
Goma existente sin lavar	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	0.6
Goma, existente lavada con solvente	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	< 0.5

Ejemplo 26. Obtención de éteres a partir de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios y etanol.

- 5 Una mezcla de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, obtenida por telomerización, se envió a rectificación para el aislamiento de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> terciarios. Los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> terciarios luego se deshidrataron para producir las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> correspondiente. Las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> obtenidas se enfriaron y se suministraron a una temperatura de 50 a 100°C y una presión de 0.5-1.0 MPa a un reactor de flujo continuo, equipado con la resina de intercambio iónico en forma de un intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. Junto con olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, se suministró alcohol etílico al reactor en una relación molar (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>):C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH = 1:(1.0-1.1). El tiempo de contacto de la solución de olefina C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> en alcohol etílico con la resina de intercambio iónico en forma de intercambiador catiónico Amberlite 15, como catalizador, es de 30 a 60 minutos. La masa de reacción obtenida en la etapa de eterificación se envía a rectificación para separar el alcohol etílico que no ha reaccionado de los éteres tertamil etílico y tertexil etílico. La tasa de conversión de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> en etil tertamil y etil tertexil éteres supera el 99%. El alcohol etílico que no reaccionó en la reacción
- 10

de eterificación se devuelve al proceso a la etapa de mezcla con olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Los éteres etil tertamil y etil tertexílico se utilizan para producir gasolina con un índice de octano de al menos 100.

5 Ejemplo 27. Obtención de gasolina con un octanaje mínimo de 100 y un contenido de oxígeno no superior al 2.7% en masa.

10 Para producir gasolina con un octanaje de al menos 100 y un contenido de oxígeno no superior al 2.7% en masa, es necesario utilizar fracción de parafinas de gasolina C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, obtenida mediante la tecnología inventiva, así como éteres tertamil etílico y tertexiletílico, obtenidos como se describe en el Ejemplo anterior. Además, para producir gasolina con un octanaje de al menos 100 y un contenido de oxígeno no superior al 2.7% en peso, es necesario utilizar compuestos aromáticos C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> obtenidos mediante la tecnología inventiva. La fracción de gasolina de parafinas, que contiene hidrocarburos C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>, se mezcla con éteres tertamil etílico y tertexil etílico en cualquier relación en volumen, lo que no viola los límites de contenido de oxígeno en la gasolina estipulados por la norma pertinente EN228. Las concentraciones volumétricas preferidas para gasolinas con un octanaje de al menos 100 son 15%-25% de éteres tertamil etílico y tertexiletílico en la composición final con parafinas C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> y aromáticos C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>.

15 La Tabla 7 muestra las principales propiedades de la gasolina con un octanaje de al menos 100 y un contenido de oxígeno no superior al 2.7% en masa.

20

Tabla 7. Propiedades de la gasolina del Ejemplo 27.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para el Ejemplo 25 gasolina del Ejemplo 27
Número de octanaje de investigación RON	EN 5164 ISO		Mínimo 95	100.1
Número de octanaje del motor MON	EN 5163 ISO		Mínimo 85	93.6
Destilación:				
Punto de ebullición inicial IBP	EN 3405 ISO	°C	Mínimo 30	36.4
% vol. recuperado a 70C	EN 3405 ISO	% vol.	10 - 50	17.9
% vol. recuperado a 100C	EN 3405 ISO	% vol.	35 - 71	42.7
% vol. recuperado a 150C	EN 3405 ISO	% vol.	Mínimo 60	84.1
Punto de ebullición final FBP	EN 3405 ISO	°C	Máximo 210	178.4
Residuo	EN 3405 ISO	% vol.	Máximo 2.0	1.2
Presión de vapor saturado	EN 13016	kPa	45 - 100	58.0
Densidad a 15°C	EN 3675 ISO	kg/m <sup>3</sup>	720 - 775	757.6
Olefinas	EN 22854 ISO	% vol.	Máximo 18.0	< 0.1
Benceno	EN 22854 ISO	% vol.	Máximo 1.0	< 0.1
Hidrocarburo aromático	EN 22854 ISO	% vol.	Máximo 35	7.5
Oxígeno	EN 22854 ISO	% en masa	Máximo 2.7	2.65
Corrosión de la tira de cobre	EN 2160 ISO	clasificación	clase 1	1A

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para el Ejemplo 25 gasolina del Ejemplo 27
Azufre	EN ISO 20846	mg/kg		< 0.1
Goma existente sin lavar	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	0.6
Goma, existente lavada con solvente	EN ISO 6246	mg/100ml	Máximo 5	< 0.5

Ejemplo 28 Obtención de éteres a partir de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> terciarios y alcoholes n-butílicos

5 Una mezcla de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, obtenida por telomerización, se envió a rectificación para aislar alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> terciarios. Los alcoholes terciarios luego se deshidrataron para producir las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> correspondientes. Las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> así obtenidas se enfriaron y se suministraron a una temperatura de 50 a 100°C y una presión de 0.5-1.0 MPa a un reactor de flujo continuo, donde se cargó la resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes Amberlite 15, como catalizador. Junto con las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, se suministró al reactor alcohol n-butílico, obtenido mediante la tecnología inventiva, en una relación molar (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> + C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>):C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH = 1:(1.0-1.1). El tiempo de contacto de la solución de olefina C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> en alcohol n-butílico con la resina de intercambio iónico en forma de intercambiador catiónico Amberlite 15, como catalizador, es de 30 a 60 minutos. La masa de reacción obtenida en el proceso de eterificación se dirigió a rectificación, donde se separó el alcohol n-butílico de los éteres tert-heptilbutílico y tert-octilbutílico. La tasa de la conversión de olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> en éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo supera el 99%. El alcohol butílico que no ha reaccionado en la reacción de eterificación se separa mediante rectificación en la columna de rectificación y se devuelve al proceso a la etapa de mezcla con olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>. Los éteres tert-heptilbutílico y tert-octilbutílico se utilizan para producir diésel que contiene hidrocarburos oxigenados.

## Ejemplo 29. Producción de un combustible diésel estándar que contiene hidrocarburos oxigenados.

20 Para producir un combustible diésel estándar que contenga hidrocarburos que contengan oxígeno, es necesario utilizar una fracción diésel de parafinas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, producidas mediante la tecnología inventiva. Además, como hidrocarburos que contienen oxígeno de este combustible diésel se utilizarán éteres tert-heptilbutílicos y tert-octilbutílicos. El método para producir éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo se describe en el ejemplo anterior. La fracción diésel de parafinas, que contiene hidrocarburos C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, se mezcló con éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo en cualquier relación que no viole los requisitos de las normas pertinentes para combustibles diésel. La concentración preferida para los combustibles diésel, producidos mediante la tecnología inventiva, es del 5% al 15% vol. del total de éteres tert-heptilbutílicos y tert-octilbutílicos en la mezcla final con parafinas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>. La Tabla 8 muestra las propiedades principales del combustible diésel que contiene una mezcla de éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo en una cantidad del 10% vol. de la mezcla final con parafinas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>.

Tabla 8. Propiedades de combustible diésel del Ejemplo 29.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para combustible diésel del Ejemplo 29
Número de Cetano	EN ISO 4264		Mín 51	54.6
Índice de Cetano (Calculado)	ISO 6245		Mín 46	61.7
Densidad A 15 °C	ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	800 - 845	817.0
Contenido Monoaromáticos	SS-EN 12916	% vol	Máx 8.0	3.5
Contenido Poliaromáticos	SS-EN 12916	% vol	Máx 8.0	< 0.01
Composición fraccional:	ISO 3405			
recuperado a 180°C,	ISO 3405	% vol	Máx 10	< 0.1
recuperado a 250°C,	ISO 3405	% vol	Máx 65	29.9

Tabla 8. Propiedades de combustible diésel del Ejemplo 29.

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para combustible diésel del Ejemplo 29
recuperado a 340°C,	ISO 3405	% vol	Mín 95	> 98
95% vol. recuperado a temperatura	ISO 3405	°C	Máx 360	314.3
Contenido De Azufre	ISO 20846	mg/kg	Máx 10	< 2
Punto De Inflamación	EN ISO 2719	°C	Mín 55	88.5
Contenido de cenizas	ISO 6245	% en masa	Máx 0.01	< 0.001
Contenido de agua	EN ISO 12937	% en masa	Máx 0.020	0.0102
Materia en partículas	EN 12662	mg/kg	Máx 24	0.76
Corrosión de la tira de cobre	ASTM D	Clasificación	clase 1	1A
Punto de obstrucción de filtración en frío	EN 23015	°C	Máx menos 32	menos 33
Punto de nube	EN 116	°C	Máx menos 22	menos 31
Viscosidad @ 40°C,	ISO 3104	mm <sup>2</sup> /c	1.500 - 4.000	2,852
Estabilidad a la oxidación 20h	ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	Máx 25	18
Cicatriz de desgaste HFRR (lubricidad)	ISO 12156	µm	Max 460	396

Ejemplo 30. Producción de éteres a partir de alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> terciarios y alcohol 2-etilhexílico.

5 Una mezcla de alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, obtenidos por telomerización, se envió a rectificación para aislar los alcoholes C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> terciarios. Los alcoholes aislados luego se deshidrataron para obtener las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> correspondientes. Las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> obtenidas se enfriaron y se suministraron a una temperatura de 50 a 100°C y una presión de 0.5 a 1.0 MPa a un reactor de flujo continuo, donde se utilizó el catalizador, que es una resina de intercambio iónico, en este caso se cargó el intercambiador de cationes Amberlite 15. Junto con las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, alcohol 2-etilhexílico, obtenido mediante la tecnología inventiva, se suministró al reactor en una relación molar (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> + C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>):C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH = 1:(1.1-1.5). El tiempo de contacto de la solución de olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> en alcohol 2-etilhexílico con el catalizador, que es una resina de intercambio iónico, en este caso el intercambiador de cationes es de 45 a 60 minutos. La masa de reacción obtenida en la etapa de eterificación se dirigió a rectificación, donde se separó el alcohol 2-etilhexílico de los éteres tert-heptil-2-etilhexilo y tert-octil-2-etilhexilo obtenidos. La tasa de conversión de olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> en éteres de tert-heptil-2-etilhexilo y tert-octil-2-etilhexilo supera el 90%. Una mezcla de alcohol 2-etilhexílico y las olefinas C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> sin reaccionar se aislaron en la columna de rectificación y se devolvieron al proceso a la etapa de eterificación. Los éteres tert-heptil-2-etilhexilo y tert-octil-2-etilhexilo se utilizan para producir combustible diésel, que comprende en su composición hidrocarburos que contienen oxígeno en una cantidad no inferior al 20% vol.

20 Ejemplo 31. La producción de combustible diésel, que comprende en su composición hidrocarburos que contienen oxígeno en una cantidad no inferior al 20% vol.

Para producir combustible diésel que comprenda en su composición hidrocarburos que contienen oxígeno en una cantidad no inferior al 20% vol., es necesario utilizar la fracción de parafina C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> obtenida mediante la tecnología

inventiva. Además, para producir dicho combustible diésel, es necesario utilizar éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo, así como éteres de tert-heptil-2-etilhexilo y tert-octil-2-etilhexilo. Los métodos para producir dichos éteres se describen en los Ejemplos 28 y 30.

- 5 La fracción de parafina, que contiene hidrocarburos  $C_{19}$ - $C_{24}$ , se mezcló con éteres de tert-heptilbutilo y tert-octilbutilo, así como con éteres de tert-heptil-2-etilhexilo y de tert-octil-2-etilhexilo. La mezcla se realizó de manera que las propiedades de las mezclas de hidrocarburos resultantes cumplieran los requisitos de las normas vigentes para combustibles para motores diésel. La concentración preferida para los combustibles diésel producidos mediante la tecnología inventiva y que comprenden dichos éteres es del 10% al 20% vol. del total de todos los éteres en la mezcla
- 10 final con parafinas  $C_{19}$ - $C_{24}$ . La Tabla 9 muestra las principales propiedades del combustible diésel, que contiene no menos del 20% vol. de hidrocarburos que contienen oxígeno.

Tabla 9. Propiedades de combustible diesel del Ejemplo 31

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado para combustible diesel del Ejemplo 31
Número de Cetano	EN ISO 5165		Mín 51	59.8
Índice de Cetano (Calculado)	EN ISO 4264		Mín 46	66.2
Densidad A 15 °C	EN ISO 12185	kg/m <sup>3</sup>	820 - 845	820.8
Contenido Monoaromáticos	SS-EN 12916	% vol	Máx 8.0	< 0.1
Microresiduos de carbono (10%)	ISO 10370	% en masa	Máx 0.30	< 0.02
Composición fraccional:	EN ISO 3405			
recuperado a 250°C,	EN ISO 3405	% vol	Máx 65	33.3
recuperado a 350°C,	EN ISO 3405	% vol	Mín 85	> 98.5
95% vol. recuperado a temperatura	EN ISO 3405	°C	Máx 360	314.8
Contenido De Azufre	EN ISO 20846	mg/kg	Máx 10	< 2
Punto De Inflamación	EN ISO 2719	°C	Mín 55	88.0
Contenido de cenizas	EN ISO 6245	% en masa	Máx 0.010	< 0.001
Contenido de agua	EN ISO 12937	% en masa	Máx 0.020	11
Materia en partículas	EN 12662	mg/kg	Máx 24	16
Corrosión de la tira de cobre	EN ISO 2160	Clasificación	Clase 1	1A
Punto de obstrucción de filtración en frío	EN 23015	°C	Máx menos 38	menos 40
Punto de nube	EN 116	°C	Máx menos 28	menos 39
Viscosidad @ 40°C,	EN ISO 3104	mm <sup>2</sup> /c	1.500 - 4.000	2.988
Estabilidad a la oxidación 20h	EN ISO 12205	g/m <sup>3</sup>	Máx 25	22
Cicatriz de desgaste HFRR (lubricidad)	ISO 12156	µm	Máx 460	419

Ejemplo 32. Obtención de un queroseno 100% biológico a partir de etanol, cumpliendo plenamente con todos los requisitos de la actual norma Jet A1.

- 5 Una mezcla de alcoholes tert-amilo, tert-hexilo, tert-heptílico y tert-octilo en una relación molar de 1:1:1:1 se deshidrata en contacto con la catalizador gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa. La

mezcla resultante de olefinas ( $C_5H_{10} + C_6H_{12} + C_7H_{14} + C_8H_{16}$ ) se separa del agua y se suministra a una temperatura de 100 a 150°C y una presión de 1.0 a 2.0 MPa a un reactor de flujo continuo, donde el catalizador, que es una resina de intercambio iónico, en este caso el intercambiador de cationes Amberlite 15, está cargado. En estas condiciones, los pentenos, hexenos, heptenos y octenos se oligomerizan produciendo olefinas  $C_{10}$ - $C_{24}$ . Los pentenos, hexenos, heptenos y octenos que no han reaccionado se destilan de la masa de reacción obtenida por oligomerización y se devuelven al proceso. La masa de reacción, libre de la fuente pentenos, hexenos, heptenos y octenos, se dirige para su hidrogenación a un reactor de flujo continuo, donde se carga el catalizador que consiste en los óxidos NiO, CuO y  $Cr_2O_3$  en una relación molar de 1:1:1. Junto con los productos de oligomerización, se suministra hidrógeno al reactor de hidrogenación a una temperatura de 120 a 150°C y una presión de 4.0 a 5.0 MPa. En el curso de la hidrogenación, los compuestos  $C_{10}$ - $C_{24}$  insaturados obtenidos en la etapa de oligomerización se convierten en parafinas  $C_{10}$ - $C_{24}$ . La masa de reacción obtenida en la etapa de hidrogenación se dirige a la rectificación, donde se separa en fracciones de queroseno y diésel, libres de compuestos aromáticos.

Los hidrocarburos  $C_2$ - $C_5$  insaturados obtenidos en la etapa de deshidratación de los correspondientes alcoholes  $C_2$ - $C_5$  se suministran al reactor de aromatización. La aromatización de los hidrocarburos insaturados se lleva a cabo a una temperatura de 350 a 450°C y una presión de 0.5 a 2.0 MPa en un reactor de operación continua en presencia del catalizador heterogéneo que contiene zeolita inventivo, que comprende al menos 93% de ZSM- 5 modificado con 3.5 a 7.0% de Zn. En el curso de la aromatización, los hidrocarburos  $C_2$ - $C_5$  insaturados se convierten en compuestos  $C_7$ - $C_{12}$  aromáticos. La masa de reacción obtenida en la etapa de aromatización se aísla de los productos gaseosos, que son una mezcla de hidrógeno y parafinas  $C_1$ - $C_4$ , y dirigido a rectificación, donde se separa en dos fracciones: hidrocarburos  $C_7$ - $C_8$  aromáticos e hidrocarburos  $C_9$ - $C_{12}$  aromáticos. Los hidrocarburos  $C_7$ - $C_8$  aromáticos se utilizan para producir gasolina, mientras que los hidrocarburos  $C_9$ - $C_{12}$  aromáticos se utilizan para producir queroseno. La fracción de parafinas de queroseno  $C_{11}$ - $C_{18}$  aislada de las parafinas  $C_{10}$ - $C_{24}$  se mezclan con los compuestos aromáticos de tal manera que la concentración de hidrocarburos aromáticos en la composición final del queroseno esté en el rango de 8% vol. al 25% vol. La Tabla 10 muestra las principales propiedades del queroseno 100% biológico producido a partir de etanol, que cumple plenamente con todos los requisitos de la norma actual Jet A1.

Tabla 10. Propiedades del Jet del Ejemplo 32

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado del Jet del Ejemplo 32
Numero de acido	ASTM D 3242	mg de KOH/g	Máximo 0.015	0.007
Densidad a 15°C	ASTM D 4052	kg/m <sup>3</sup>	775 - 840	789.5
Contenido monoaromáticos	ASTM D 1319	% vol.	Mínimo 8 Máximo 25	9.8
Contenido de poliaromáticos	EN12916	% p/p		< 0.1
Olefinas	ASTM D 1319	% vol.		1.8
Destilación IBP	ASTM D 86	°C		169.9
Temperatura @ 10% rec.	ASTM D 86	°C	Máximo 205	183.1
Temperatura @ 20% rec.	ASTM D 86	°C		187.2
Temperatura @ 50% rec.	ASTM D 86	°C		201.4
Temperatura @ 90% rec.	ASTM D 86	°C		223.0
Destilación FBP	ASTM D 86	°C	Máximo 300	235.3
Residuo	ASTM D 86	% vol.	Máximo 1.5	1.5
Pérdida	ASTM D 86	% vol.	Máximo 1.5	0.2
Contenido de azufre	ASTM D 5453	mg/kg	Máximo 0.3	< 0.1
Punto de inflamación Abel	ASTM D 56	°C	Mínimo 38	51.0
Punto de congelación	ASTM D 2386	°C	Máximo menos 47	< menos 85
Goma, existente	ASTM D 381	mg/100ml	Máximo 7	< 1

ES 2 964 137 T3

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado del Jet del Ejemplo 32
Punto de humo	ASTM 1322 D	mm	Mínimo 25	35
Reacción del agua	ASTM 1094 D			1b
Índice de separación de agua (MSEP)	ASTM 3948 D		Mínimo 85	97
Laboratorio de partículas contaminantes. Prueba	ASTM 5452 D	mg/l	Máximo 10	0.36
Corrosión de la tira de cobre	ASTM 130 D	2h/100°C	clase 1	1A

Tabla 10. Propiedades del Jet del Ejemplo 32

Propiedad	Método	Unidad	Límite	Resultado del Jet del Ejemplo 32
Color (Saybolt)	ASTM 156 D		Mínimo 25	30
Conductividad (sin agente antiestático)	ASTM 2624 D	pS/m	Máximo 600	<1
JFTOT 2.5h 260°C	ASTM 3241 D	mm Hg	Máximo 25	<1
Calificación JFTOT	ASTM 3241 D	nm	Máximo 85	9
JFTOT	ASTM 3241 D	ml		447
JFTOT	ASTM 3241 D	°C	Mínimo 325	325
BOCLE	ASTM 5001 D	WSD mm	Máximo 0.85	0.69
Energía específica	ASTM 3338 D	MJ/kg	Mínimo 42.8	43.75
Viscosidad @-20°C	ASTM 445 D	mm <sup>2</sup> /s	Máximo 8.0	4.893

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir a partir de etanol un combustible de motor seleccionado de gasolina, queroseno y diésel, que comprende los siguientes pasos interconectados:

5 paso 1.1 convertir una mezcla de etanol y 25-35 % vol. de agua de dicha mezcla en:

- isopropanol y 3-pentanol;
- acetaldehído;
- una mezcla de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>;
- 10 - una mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno;

en donde la mezcla de etanol y agua a una presión de 0.5-1.5 MPa y una temperatura de 500-515°C se pone en contacto con un catalizador heterogéneo que consiste en los siguientes óxidos metálicos: ZnO 60-63% en masa, CeO<sub>2</sub> 1-6% en masa, MgO 12-18% en masa; y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13-23 % en masa, en donde la mezcla de etanol y agua se suministra al catalizador a una velocidad espacial de 0.5-0.9 hr<sup>-1</sup>, produciendo así acetona y dietilcetona,

15 en donde la acetona y la dietilcetona obtenidas se aíslan de la mezcla de reacción y se hidrogenan a una temperatura de 100-150°C y una presión de 0.5-0.9 MPa en presencia de un catalizador que comprende CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1, por hidrógeno obtenido de la mezcla de etanol y agua, dando como resultado isopropanol y 3-pentanol;

20 paso 1.2 convertir la mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno, obtenida en el paso 1.1, hidrógeno adicional y una mezcla de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> en gas de síntesis;

en donde la mezcla de dióxido de carbono e hidrógeno se convierte en agua y monóxido de carbono en presencia de un catalizador que contiene 5-10% de Cu soportado por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a una temperatura de 550-600°C y una presión de 1.0-5.0 MPa, o en una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno usando un catalizador que contiene NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

25 en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 900-1000°C y una presión de 0.1-0.5 MPa;

paso 1.3 convertir por deshidratación en presencia de gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un reactor de flujo continuo a una temperatura de 350-450°C y una presión de 0.5-3.5 MPa de etanol, y alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, incluyendo alcohol C<sub>5</sub> obtenido del paso 1.1, en:

30 - olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, incluyendo etileno y propileno;

paso 1.4 convertir a una presión de P = 1.0 -5.0 MPa y una temperatura de 100-130 °C una mezcla de etanol sin reaccionar del paso 1.1, isopropanol obtenido en el paso 1.1, etileno obtenido en el paso 1.3, usando una reacción de telomerización en butanol secundario y alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, obteniéndose los alcoholes C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub> terciarios del isopropanol, y los alcoholes C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> terciarios obtenidos del etanol, en donde el butanol secundario resultante se dirige al paso 1.3, y en donde el isopropanol reacciona en presencia de peróxido de ditertamil con el etileno y de ese modo se convierte en los alcoholes C<sub>5</sub> y C<sub>7</sub> terciarios;

35

paso 1.5 convertir los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> terciarios, obtenidos en el paso 1.4, por deshidratación en presencia de un catalizador heterogéneo gamma Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a una temperatura de 100-150°C y una presión de 0.5-1.5 MPa hasta alcanzar el rendimiento de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> de al menos 99% de los alcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> fuente en olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>;

40

paso 1.6 convertir una primera porción de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas en el paso 1.5, por oligomerización en olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, en donde las olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> se oligomerizan utilizando una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador catiónico como catalizador, a una temperatura de 70-120°C y una presión de 1.0-2.0 MPa;

45

paso 1.7 convertir las olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, obtenidas en el paso 1.6, por hidrogenación usando hidrógeno obtenido en el paso 1.1, en parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, en donde las olefinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> se hidrogenan en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1 a una temperatura de 150-200°C y una presión de 4.5-5.0 MPa;

50

paso 1.8 convertir el gas de síntesis, obtenido en el paso 1.2, el etileno obtenido en el paso 1.3, o el propileno obtenido en el paso 1.3, y el acetaldehído, obtenido en el paso 1.1, mediante hidroformilación y condensación aldólica en una mezcla de aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y aldoles C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, dicha mezcla de aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y aldoles C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> se hidrogena posteriormente para obtener alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, alcoholes que se dirigen al paso 1.3 para obtener olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde el acetaldehído produce alcohol C<sub>5</sub>, el etileno del paso 1.3 produce alcohol C<sub>3</sub> y alcoholes C<sub>6</sub>, y el propileno del paso 1.3 produce alcoholes C<sub>4</sub> y C<sub>8</sub>; y

55

en donde el etileno y el propileno del paso 1.3 producen alcohol C<sub>7</sub>;

en donde el etileno o propileno se convierte en la reacción de hidroformilación a una temperatura de 70-90°C y una presión de 1.0-5.0 MPa en presencia de un catalizador Rh soluble en agua, con una concentración de metal en relación con la fase acuosa de 30 ppm a 50 ppm, en propanal o n-butanal e isobutanal,

60

A continuación, se convierte una mezcla de propanal, n-butanal y acetaldehído obtenida en el paso 1.1 mediante condensación cruzada con aldólico a una temperatura de 100-150 °C y una presión de 0.5-1.0 MPa en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene al menos al menos 93 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-7.0 % de Zn, o un catalizador granular que contiene al menos 95 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0 % de Zn y 0.1-1.5 %

65

- de Ce en una mezcla de aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y aldeos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, luego la mezcla de aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y aldeos C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> se hidrogena a una temperatura de 150-200 °C y una presión de 4.5-5.0 MPa en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1 para obtener la mezcla de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, en donde el etileno o propileno se convierte en la reacción de hidroformilación a una temperatura de 120-140°C y una presión de 2.0-5.0 MPa en presencia de un catalizador de Co soluble en agua, con una concentración de Co metálico en relación con la fase acuosa de 0.1% a 1.0%, en propanal, 2-metilpentenal y 2-metilpentanal o en n-butanal, 2-etilhexenal, 2-etilhexanal e isobutanal, y
- 5 a partir de entonces la mezcla de aldehídos C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y aldeos C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> a una temperatura de 150-200°C y una presión de 4.5-5.0 MPa está en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1 hidrogenado para obtener la mezcla de alcoholes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>;
- 10
- paso 1.9 convertir las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> del paso 1.3, por oligomerización en olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene al menos 93% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-7.0% de Zn, o un catalizador heterogéneo que contiene al menos 95% de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-5.0% de Zn y 0.1- 1.5% de Ce a una temperatura de 250-350°C y una presión de 4.5-5.0 MPa para obtener olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, en donde las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sin reaccionar de la reacción de oligomerización se separan mediante rectificación de las olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> y dirigido al paso 1.11;
- 15
- paso 1.10 convertir las olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, obtenidas en el paso 1.9, e hidrógeno, por hidrogenación en parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>; en donde la hidrogenación de olefinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene NiO, CuO y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una relación molar de 1:1:1, a una temperatura de 150-200°C y una presión de 4.5-5.0 MPa para obtener las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>;
- 20
- paso 1.11 convertir olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> sin reaccionar del paso 1.9, y la mezcla de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, obtenidas en el paso 1.1, por aromatización en hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos, hidrógeno y una mezcla de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en donde las olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> que no han reaccionado se aromatizan juntas en una mezcla con olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> y parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene al menos 93 % de zeolita ZSM-5 modificada con 3.5-7.0 % de Zn a una temperatura de 350-450 °C y una presión de 0.5-5.0 MPa, en donde una primera porción del hidrógeno producido se dirige al paso 1.10, y la segunda porción restante del hidrógeno producido y la mezcla de parafinas C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> se dirigen al paso 1.2;
- 25
- 30
- paso 1.12 convertir la segunda porción restante de la mezcla de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, obtenidas en el paso 1.5, y una porción de alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> del paso 1.3, en éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub> por eterificación realizada sobre una mezcla de olefinas C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> usando como catalizador una resina de intercambio iónico en forma de intercambiador catiónico a una temperatura de 70-120°C y una presión de 1.5-2.0 MPa para producir los éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>; y,
- 35
- paso 1.13 separar por rectificación las parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, obtenidas en el paso 1.7, y las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, obtenidas en el paso 1.10, en una fracción de parafina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> para producir gasolina, una fracción de parafina C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> para producir queroseno, y una fracción de parafina C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> para la producción de diésel;
- 40
- separar por rectificación los hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos, obtenidos en el paso 1.11, en una fracción de hidrocarburo C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> aromático para producir gasolina y una fracción de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos para producir queroseno; y,
- 45
- separar por rectificación los éteres C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>, obtenidos en el paso 1.12, en una fracción de éter C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> para producir gasolina y una fracción de éter C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub> para producir diésel, y mezclar fracciones seleccionadas de los mismos en un combustible de motor seleccionado de gasolina, queroseno y diésel;
- 50
- en donde las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> se rectifican para aislar la fracción de parafina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> para producir gasolina, la fracción de parafina C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> para producir queroseno, y la fracción de parafina C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> para producir diésel; y,
- 55
- en donde las parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> se rectifican para aislar la fracción de parafina C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> para producir queroseno, y la fracción de parafina C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> para producir diésel, y las parafinas C<sub>10</sub> restantes se mezclan con la fracción de parafina C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> para producir gasolina, obtenida en el paso 1.13 por rectificación de las parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>.
2. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en el paso 1.4, el etanol sin reaccionar del paso 1.1 reacciona en presencia de peróxido de di-tert-butilo o peróxido de di-tert-amilo bajo una presión de P = 1.0-5.0 MPa y a una temperatura de 100-130°C con el etileno para obtener sec-butanol, que luego se hace reaccionar con etileno y se convierte en los alcoholes C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> terciarios.
3. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde sales sódicas del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico, es decir: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico en una relación en peso (10-30):1 con respecto al metal Rh, se utilizan como ligando en el paso 1.8 en la hidroformilación del etileno o propileno para obtener el catalizador soluble en agua.
- 60
4. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 3, en donde, para aumentar la rata de reacción y el rendimiento de isobutal en el paso 1.8, la hidroformilación de propileno mediante gas de síntesis se lleva a cabo en presencia de un catalizador Rh soluble en agua preparado de acuerdo con la
- 65

reivindicación 3; se añaden alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> a dicho catalizador en una relación en volumen H<sub>2</sub>O:(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) = (0.95-0.65):(0.05-0.35), mientras que la relación de butanal e isobutanal obtenida en el medio de reacción está en el intervalo (n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O):(iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) = (2-3):1.

- 5 5. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en el paso 1.8, las sales sódicas del ácido trifenilfosfina-sulfónico, es decir: desde la sal sódica del ácido trifenilfosfina-3-sulfónico hasta la sal trisódica del ácido trifenilfosfina-3,3',3"-trisulfónico se utilizan como ligando en una relación en peso (1-30):1 con respecto al metal Co en la hidroformilación de etileno o propileno para la obtención del catalizador de Co soluble en agua.
- 10 6. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 5, en donde, para aumentar la rata de reacción y el rendimiento de isobutal en el paso 1.8, en la hidroformilación de propileno, se añaden alcoholes C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> al catalizador en una relación de volumen H<sub>2</sub>O:(C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) = (0.95- 0.5):(0.05-0.5), en donde la relación de butanal e isobutanal obtenida en el medio de reacción está en el rango de (n-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O):(iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O) = (2-3):1.
- 15 7. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde en el paso 1.6 la resina de intercambio iónico en forma de intercambiador de cationes es Amberlite 15.
- 20 8. El método para producir combustible de motor a partir de etanol de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en el paso 1.13, para obtener queroseno que cumpla plenamente con los requisitos de la norma actual Jet A-1, las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> se aíslan de las mezcla de parafinas C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub> obtenida del paso 1.10, las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> se aíslan de la mezcla de parafinas C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub> obtenidas en el paso 1.7, y los hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos se aíslan de la mezcla de hidrocarburos C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos obtenida en el paso 1.11, y las parafinas C<sub>11</sub>-C<sub>18</sub> aisladas y los hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos aislados se mezclan de manera que la concentración de hidrocarburos C<sub>9</sub>-C<sub>12</sub> aromáticos esté en el
- 25 rango de 8-25% vol, y de manera que el queroseno resultante contendrá al menos 100 diferentes hidrocarburos, y preferiblemente 150 hidrocarburos diferentes, tienen un punto de humo de mínimo 30 mm y un punto de congelación de máximo -80°C.

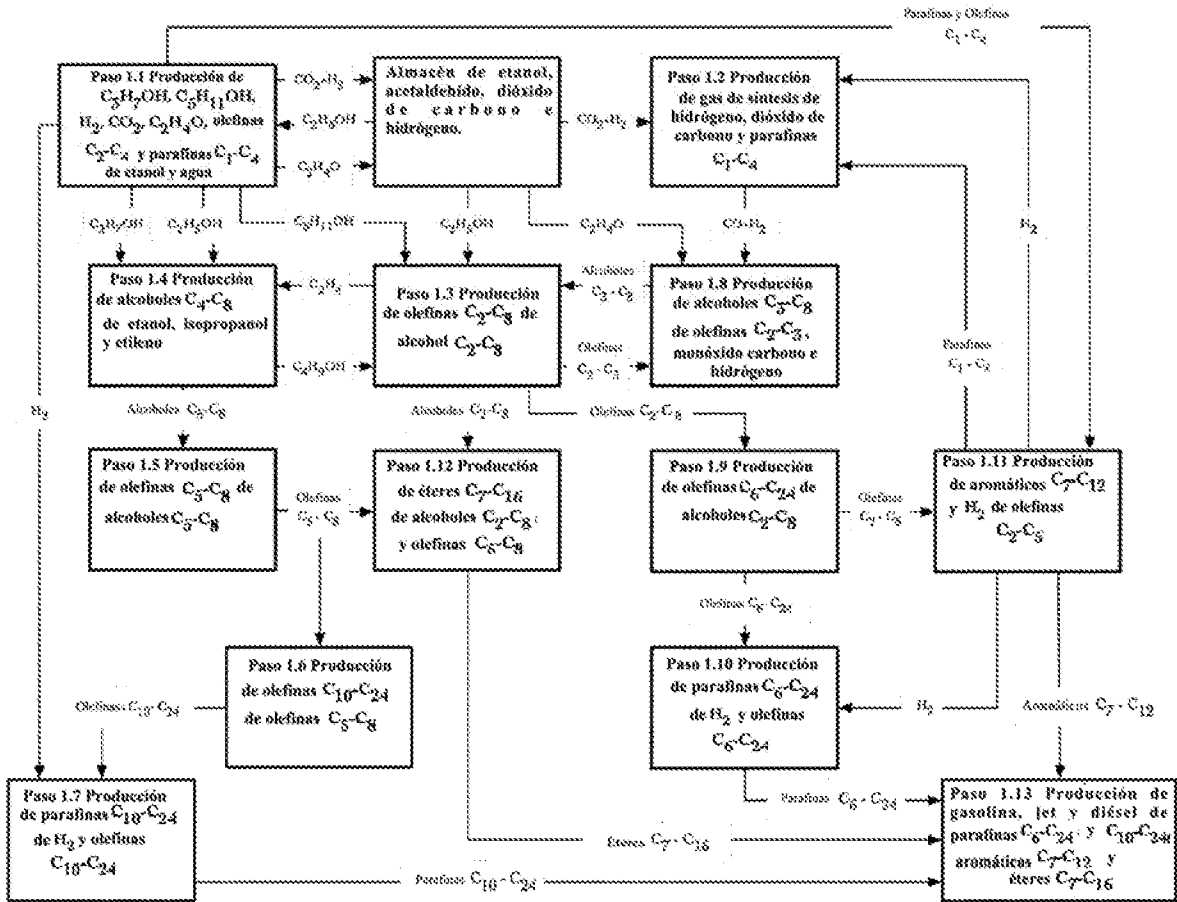


Fig. 1