

ЗАЯВКА ЗА ПАТЕНТ
ЗА
ИЗОБРЕТЕНИЕ

ПАТЕНТНО ВЕДОМСТВО

(51) Int.Cl.

C 07 C 1/12
C 07 C 1/20
C 07 C 11/04
C 07 C 11/06
C 07 C 31/125
C 07 C 5/02
C 10 G 50/00 (2006.001)

(52) CPC

C 07 C 1/12 (2013.01)
C 07 C 1/20 (2013.01)
C 07 C 11/04 (2013.01)
C 07 C 11/06 (2013.01)
C 07 C 31/125 (2013.01)
C 07 C 5/02 (2013.01)
C 10 G 50/00 (2013.01)

(21) Заявителски № 113864

(22) Заявено на 28.02.2024

(24) Начало на действие
на патента от: 04.07.2022

Приоритетни данни

(31) 21194166.1 (32) 31.08.2021 (33) EP
(31) 2151091-2 (32) 31.08.2021 (33) SE

(41) Публикувана заявка в
бюлетин № 03.2 на 2024г.

(56) Информационни източници:

(62) рег. №

(71) Заявител(и):

SWEDISH BIOFUELS AB,
Box 122 76, 102 27 Stockholm, (Sweden)

(72) Изобретател:

Igor Goloubkov

(74) Представител по индустриална
собственост:

(86) № на PCT заявка:

SE2022050676 04.07.2022

(87) № и дата на PCT публикация:

(54) МЕТОД ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА МОТОРНО ГОРИВО ОТ ЕТАНОЛ

(57) Разкрит е метод за производство на моторно гориво и по-специално бензин, керосин и дизел от етанол. Етанолът се получава подходящо от суровина от основно растителен произход. В допълнение, междинни продукти и странични продукти от синтеза на моторно гориво съгласно изобретението, напр. алкохоли, алдехиди, кетони, етери, олефини, парафини и ароматни съединения могат да бъдат получени с помощта на метода.

15 претенции, 1 фигури

МЕТОД ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА МОТОРНО ГОРИВО ОТ ЕТАНОЛ

ОБЛАСТ НА ТЕХНИКАТА

Настоящото изобретение се отнася до метод за производство на моторно гориво и по-специално на бензин, керосин и дизел от етанол, получен от суровина от предимно растителен произход. В допълнение, междинните продукти и страничните продукти от синтеза на моторно гориво съгласно изобретението, т.е. алкохоли, алдехиди, кетони, етери, олефини, парафини и ароматни съединения, получени от изходна суровина от предимно растителен произход, могат да се използват не само в химическата промишленост за производство на бои или полимери, но също така и във фармацевтичната промишленост или за производство на козметични продукти.

ПРЕДШЕСТВАЩО СЪСТОЯНИЕ НА ТЕХНИКАТА

Бързото нарастване на потреблението на моторно гориво, което от една страна води до значително намаляване на запасите от нефт и газ на нашата планета, а от друга страна, поражда загриженост на обществото относно влошаването на околната среда, стимулира търсенето на алтернативни моторни горива. Предизвикателствата, пред които е изправена съвременната индустрия по отношение на намаляването на емисиите на въглероден диоксид в атмосферата, стимулират изследванията за подобряване на съществуващите методи и създаване на нови за производство на моторно гориво от възобновяеми суровини. В момента най-атрактивната суровина за производството на алтернативни моторни горива е биомасата, която се произвежда директно от въглеродния диоксид, който постоянно излиза в атмосферата. Напоследък се появиха значителен брой работи върху методите за преработка на биомаса в моторно гориво и на първо място върху методите за производство на керосин от суровини с биологичен произход.

US 8193402 B2, US 8373012 B2 и US 8487149 B2 разкриват микроорганизми, които чрез ферментация осигуряват превръщането на

въглеводороди, изолирани от растителна биомаса, както в отделни C_2-C_6 алкохоли, така и в смес от C_2-C_6 алкохоли.

Получените алкохоли от своя страна се дехидратират до съответните олефини. C_2-C_6 олефините, получени както като отделни олефини, така и като смеси, се олигомеризират, като се получават C_6-C_{21} олефини. След това получените C_6-C_{12} олефини се хидрогенират, което води до продукт, съдържащ един или няколко наситени C_6-C_{21} алкани. WO 2018071905 и US 2020010767 A1 разкриват методи и материали за олигомеризация на нисши олефини, например C_2-C_8 олефини, в транспортни горива, включително дизелово и/или реактивно гориво. В някои изпълнения се използват волфрамови циркониеви катализатори за извършване на олигомеризацията.

US 10633320 B2 предлага процес за превръщане на сурови и/или рафинирани смеси от фузелово масло във възобновяеми химикали с по-висока стойност посредством смесени оксидни метални или зеолитни катализатори. Патентът разкрива методи за насочване на изпарен поток от сурови и/или рафинирани фузелни масла през различни смесени метални оксидни катализатори, зеолити с добавка на метал или зеолити с добавка на неметали и/или метални оксиди, като се получават продукти с по-висока стойност. Възобновяемите химикали, произведени с помощта на тези катализатори, включват метил изобутил кетон (MIBK), диизобутил кетон (DIBK), изоамилен и изопрен.

US 2011245542 A1 разкрива синтез на течни горива от въглеводороди, съдържащи кислород. Осигурени са процеси и реакторни системи за превръщане на въглеводороди, съдържащи кислород, във въглеводороди, кетони и алкохоли, използвани като течни горива като бензин, реактивно гориво или дизелово гориво, и промишлени химикали. Процесът включва превръщане на монооксигенирани въглеводороди като алкохоли, кетони, алдехиди, фурани, карбоксилни киселини, диоли, триоли и/или други полиоли до C_{4+} въглеводороди, алкохоли и/или кетони чрез кондензация. Окислените въглеводороди могат да произхождат от всякакви

източници, но предпочитаните са тези, получени от биомаса. Разкритието на патента се различава по начина, по който има каталитично взаимодействие на кислорода в парната фаза с водорода в присъствието на основен кондензационен катализатор, съдържащ компонент, избран от групата, състояща се от Li, Na, K, Cs, B, Rb, Mg, Ca, Sr, Si, Ba, Al, Zn, Ce, La, Y, Sc, Y, Zr, Ti, хидроталцит, фосфат, алуминосиликатен зеолит, обработен с основа, цинков алуминат, базична смола, базична нитрид, сплави или комбинации от тях, при температури на кондензация, вариращи от около 80°C до 500°C и налягане на кондензация от най-малко 0,1 atm, за получаване на съединение C₄₊, където съединението C₄₊ включва член, избран от групата състоящ се от C₄ + алкохол, C₄ + кетон, C₄ + алкан, C₄ + алкен, C₅ + циклоалкан, C₅ + циклоалкен, арил, кондензиран арил и смеси от тях.

Освен това, US 2012198760 A1 и US 9228134 B1 разкриват метод и системи за производство на дестилатно гориво от биомаса. Изобретението, разкрито в него, предоставя методи, реакторни системи и катализатори за превръщане на суровина, получена от биомаса, в C₈ + въглеводороди, като се използват хетерогенни катализатори. Продуктовият поток може да бъде разделен и допълнително обработен за използване в химическата промишленост, или като чисто гориво, или като компонент за смесване на авиационни и дизелови горива, или като тежки масла за смазочни материали и/или течни горива.

US 9771533 B2 и US 9932531 B2 разкриват системи и процеси за преобразуване на етиленови суровини във въглеводородни горива. Разкрити са системи, процеси и катализатори за производство на горива и горивни смеси, съдържащи избрани съотношения на въглеводороди с отворена и затворена верига, подходящи за производството на алтернативни горива, включително бензини, реактивни горива и дизелови горива. Въглеводородите от горивната гама могат да бъдат произведени от суровини, съдържащи етилен и етанол.

US 2020165176 A1 разкрива метод за превръщане на етанол в 1-бутен и 2-бутен в един реактор. Документът описва опростени процеси за производство на търсени химикали, като бутени, от суровини, съдържащи етанол. В един набор от изпълнения, това се постига в един етап, където захранването с газова фаза етанол се пропуска през киселинен метален оксиден катализатор с дисперсия на преходен метал от най-малко 5% върху носител от метален оксид. Съдържанието на етанол във фуражната смес може да варира от 10% до 100% от фуража, а когато не е свързано с храната, фуражният етанол може да съдържа вода. Разкрит е методът за производство на бутен от суровина, съдържаща етанол в един етап. Методът включва етапа на преминаване на суровината, съдържаща етанол в газовата фаза, през катализатор 4 тегл. % Ag / 4 тегл. % ZrO_2 / SiO_2 - SBA-16 с дисперсия на преходния метал Ag не по-малко от 30%, при температура 325°C, налягане 7 bar и скорост на потока от 0,23 h⁻¹ в присъствието на водороден носител за директно образуване на бутени, със селективност, равна на или по-голяма от 13% етанол, където относително слабата хидрогенираща способност на Ag и слабо киселинните материали на носителя осигуряват поддържането му непроменен.

US 2013144094 A1, US 2013219778 A1 и US 2013237728 A1 разкриват методи за директно превръщане на оксигенати, получени от биомаса във въглеродороди с по-дълга верига. Въглеродородите с по-дълга верига се характеризират с по-високо съдържание на нафтени, което е много полезно в дестилатните горива, или по-специално реактивните и дизеловите горива. Нафтените помагат на получените от биомаса въглеродороди да отговорят на спецификациите на реактивния и на дизеловия продукт, като същевременно наистина спомагат за свойствата на студения поток. Едно от изпълненията описва процесите на хидротретиране, осигуряващи селективно превръщане на гликоли в моноалкохоли, които могат да се смесват като биогорива. Катализаторите NiMo и CoMo са активни в реакцията и реакционните условия могат също да повлияят на селективността на моноалкохолите. Кислородните суровини, получени от биомаса, се превръщат в различни горива, включително

въглеродородите на бензина, реактивните и дизеловите горива. Предложени са общи методи, включително хидролиза, дехидратация, кондензация, олигомеризация и хидрогениране.

US 2015376511 A1 и US 2016108323 A1 осигуряват метод за производство на въглеродороди на реактивно гориво от алкохоли, получени от целулоза и хемицелулоза, като пентандиол и хидроксиметил тетраhydroфуран, който също е известен като тетраhydroфурфурилов алкохол. Алкохолите се снаждат или димеризират с помощта на синтеза на Guerbet, при който органични молекули с по-дълга верига се образуват с помощта на хетерогенен алкохолен кондензационен катализатор. Също така е разкрит метод за превръщане на молекули, съдържащи една или повече функционални групи алкохол, в по-големи молекули. Алкохоли такива като метанол, етанол, пропанол и хексанол и диоли/гликоли такива като пропилен гликол и бутандиол се подават към метален катализатор върху носител, такъв като благороден метал или твърд киселинен катализатор в присъствието на водород при повишени температури и налягания, като се получава смес от въглеродородни и кислородни продукти.

US 8049048 B2 разкрива възобновяеми горива за двигатели. Разкритието осигурява възобновяемо гориво за двигател, получено изцяло от източници на биомаса. Едно от изпълненията разкрива напълно възобновяемо моторно гориво, състоящо се от един или повече нисковъглеродни етери, един или повече фурани, производни на пентозан, един или повече ароматни въглеродороди, един или повече C_4-C_{10} алкани с права верига, получени от полизахариди и едно или повече био-масла. Освен това горивото може да съдържа триетаноламин. Такова възобновяемо гориво с по-нисък октан може да се използва, например, в автомобилно гориво, 100 LL авиационно гориво и турбинни двигатели. Тези напълно възобновяеми етанолни горива могат да имат широк диапазон от октаново число и енергии и могат ефективно да се използват за замяна на 100 LL авиационно гориво (известно като AvGas), както и високооктаново, ракетно, дизелово и газово турбинно гориво. В друго изпълнение е

осигурено синтетично, високооктаново авиационно гориво, съдържащо изопентан и мезитилен и процес за производство на същото от биомаса.

CA 2800057 A1 и US 8852296 B2 разкриват възобновяемо двигателно гориво и метод за производството му. Разкрито е непетролно, високооктаново гориво, получено от източници на биомаса, и метод за неговото производство. Производственият метод включва редуциране на суровината на биомаса до захари, ферментация на захари с помощта на микроорганизми или техни мутагени за получаване на етанол или оцетна киселина, превръщане на оцетна киселина или етанол в ацетон и превръщане на ацетон в мезитилен и изопентан, основните компоненти на двигателното гориво. Тримеризацията на ацетон може да се извърши в присъствието на катализатор, съдържащ поне един метал, избран от групата, състояща се от ниобий, желязо и манган. Етанолът може да се превърне в мезитилен в реакция на дехидратация в присъствието на катализатор от цинков оксид или калциев оксид, а nereагираният етанол и вода се отделят от мезитилена чрез дестилация. Тези горива на базата на етанол са възобновяеми и могат да бъдат формулирани така, че да имат широк диапазон от октанови стойности и енергия и могат ефективно да се използват за замяна на 100LL авиационно гориво (известно като AvGas), както и високооктаново, ракетно, дизелово гориво, горива за турбинни двигатели, както и горива за двутактови двигатели с искрово запалване. Етанолът може да се превърне в мезитилен в реакция на дехидратация в присъствието на катализатор цинков оксид или калциев оксид, а nereагираният етанол и вода се отделят от мезитилена чрез дестилация. Тези етанолни горива на базата на биомаса са напълно възобновяеми, могат да имат широк диапазон от октаново число и енергия и могат ефективно да се използват за замяна на 100 LL авиационно гориво (известно като AvGas), както и високооктаново, ракетно, дизелово гориво, газови турбини гориво, както и гориво за двутактови двигатели с искрово запалване.

US 9447347 B2 описва производство на биогорива чрез кондензация на хидрогенолиза. Разкритият метод включва осигуряване на въглехидрат;

реагиране на въглехидрата директно с водород в присъствието на катализатор за хидрогенолиза за получаване на реакционен продукт, съдържащ полиол; и след това обработка на поне част от реакционния продукт за образуване на горивна смес.

US 2012156742 A1 описва процес за производство на биогорива от биомаса. Документът описва метод за производство на биогорива от биомаса чрез контакт на биомасата с водна среда за образуване на екстрахирана биомаса, като се отделя поне част от водния разтвор от екстрахираната биомаса, като по този начин се осигурява потокът от воден разтвор, съдържащ разтворими въглехидрати; контакт на потока воден разтвор със субстрат за пречистване, ефективен за отстраняване на серни съединения и азотни съединения, като по този начин произвежда обработен въглехидратен поток, притежаващ по-малко от 35% от съдържанието на сяра и по-малко от 35% от съдържанието на азот в нетретирания воден разтвор на хранване, на базата на нетретирания поток на воден течен разтвор, след което влиза в контакт обработеният въглехидратен поток с реформиращ катализатор във водна фаза за образуване на множество кислородни междинни съединения; и обработка на поне част от наситените с кислород междинни продукти за образуване на течно гориво.

US 9862655 B2 разкрива метод и системи за производство на реактивни въглеводороди. Разкрити са методи и системи за производство на реактивни въглеводороди. В едно илюстративно изпълнение, процес за производство на въглеводороди от реактивния диапазон включва етапите на комбиниране на първи поток от C_4 олефинови въглеводороди и втори поток от C_5 - C_8 олефинови въглеводороди за получаване на трети поток от C_4 - C_8 въглеводороди, олигомеризиране на третия поток от C_4 - C_8 олефинови въглеводороди за получаване на четвърти поток от C_4 - C_{20} олефинови въглеводороди и отделяне на C_5 - C_8 въглеводороди от четвъртия поток от C_4 - C_{20} олефинови въглеводороди за получаване на втори поток от C_5 - C_8 олефинови хидрокарбонати въглероди и пети поток от олефинови въглеводороди C_9 - C_{20} . Методът допълнително включва етапа на хидрогениране на пети поток от C_9 - C_{20} олефинови въглеводороди за

получаване на шести поток от C_9-C_{20} парафинови въглеводороди от гамата реактивни горива.

US 2016312131 A1, US 2016312134 A1 осигуряват процес за производство на въглеводороди от реактивния диапазон. Разкритото в тях производство на въглеводороди, подходящи за реактивно гориво, включва преминаване на възобновяема олефинова суровина, включваща C_3-C_8 олефини, към реактор за олигомеризация, съдържащ зеолитен катализатор за получаване на олигомеризиран отпадъчен поток, разделяне на олигомеризирания отпадъчен поток в поне лек поток, и тежък олефинов поток. Най-малко една първа част от потока тежки олефини се рециклира в реактора за олигомеризация, за да се разрежи възобновяемата олефинова суровина. Част от тежкия олефинов поток може да бъде хидрогениран и отделен, за да се получи въглеводороден продукт, подходящ за реактивно гориво. Също така са разкрити методи и системи за производство на реактивни въглеводороди. В едно илюстративно изпълнение, процес за производство на въглеводороди от реактивен диапазон включва етапите на комбиниране на първи поток, съдържащ C_4 олефинови въглеводороди и втори поток, съдържащ C_5-C_8 олефинови въглеводороди за получаване на трети поток, съдържащ C_4-C_8 въглеводороди. Етап за олигомеризиране на трети поток, съдържащ C_4-C_8 олефинови въглеводороди за получаване на четвърти поток, съдържащ C_4-C_{20} олефинови въглеводороди. C_5-C_8 въглеводороди, отделени от четвъртия поток, съдържащ C_4-C_8 олефинови въглеводороди, се изпращат към втория поток, като се получава пети поток, съдържащ олефинови въглеводороди C_9-C_{20} . Методът допълнително включва етапа на хидрогениране на пети поток, съдържащ C_9-C_{20} олефинови въглеводороди, за да се получи шести поток, съдържащ C_9-C_{20} парафинови въглеводороди в обхвата на реактивното гориво.

US 2010146843 A1 и US 2011126448 A1 разкриват процес, инсталация и биогориво за интегрирано производство на биогориво. Това изобретение се отнася до процес, инсталация и биогориво за интегрирано производство на биогорива, като например с бутанол, биодизел и захарни продукти. Интегрираният процес включва етапа на отстраняване на

хексозата от суровината за образуване на лигноцелулозен материал. Процесът също така включва етапа на превръщане на хексозата в бутанол и/или биодизелово гориво и етапа на деполимеризация на лигноцелулозен материал за образуване на пентоза и остатък. Процесът също така включва етапа на превръщане на пентозата в бутанол и/или биодизелов материал. Процесът също така включва етапа на превръщане на пентозата в биобензин и/или биодизелово гориво.

WO 2014154799 разкрива производството на среден дестилатен въглеводороден състав. Претендира се метод за получаване на среден дестилатен въглеводороден състав от етилен, където споменатият процес включва следните етапи: (a) подаване на етиленов състав в реакционна зона на олигомеризация, съдържаща никелов олигомеризационен катализатор на подложка, за да се образува продукт на олигомеризация А, където реакцията на олигомеризация протича при температура в диапазона от 30 до 300°C и налягане от поне 10 бара; (b) разделяне на поток от леки продукти В, поток от среден дестилатен продукт С и поток от тежки продукти D от олигомеризационен продукт А, където потокът от леки продукти В съдържа фракцията от олигомеризационен продукт А, който кипи в C₂-C₈ моно-олефинов диапазон на кипене и поток от среден дестилатен продукт С, съдържащ фракция от олигомеризационен продукт А, който кипи над диапазона на кипене на потока от леки продукти В и под диапазона на кипене на потока от тежки продукти D, и където потокът от тежки продукти D включва фракция от олигомеризационния продукт А, който кипи над C₂₂ диапазона на кипене на моноолефина; (c) рециклиране на част от потока В на леки продукти към реакционната зона на олигомеризация от етап (a) на процеса; (d) захранване на тежкия продуктов поток D и част от поток В на леки продукти в реакционна зона на олефинова метатеза за получаване на поток Е на метатезисен продукт; (e) отделяне на среден дестилатен продукт F от метатезисен продуктов поток Е; и (f) хидрогениране на средния дестилатен продуктов поток С, където средният дестилатен въглеводороден състав включва поне част от хидрогенирания

среден дестилатен продуктов поток С и поне част от средния дестилатен продукт F.

EP 2285972 A2 описва метод за третиране на биомаса чрез облъчване с електронен лъч за получаване на полезни продукти, включително гориво. Растителната биомаса, животинската биомаса и биомасата от градските отпадъци, изложени на облъчване с електронен лъч, се преработват за получаване на полезни продукти. Целулозни и лигноцелулозни материали, както и материали, съдържащи нишесте или захар, могат да се използват като суровина в заявения метод за преработка на биомаса. Облъчената биомаса се използва за производство на етанол и бутанол чрез ферментация.

WO 2019084518 A1 и US 2019233751 A1 разкриват метод за получаване на целулозен етанол със 100% съдържание на биогенен въглерод, както е определено от ASTM 6866-18, който включва третиране на смлени царевични кочани с електронен лъч и озахаряване на облъчените смлени царевични кочани за получаване на захари. Методът включва и ферментация на захарите с микроорганизъм. Разкритията описват несмесен бензин, получен от целулозна биомаса с изследователско октаново число, по-високо от около 87, както е определено от ASTM D2699. В същото време се посочва, че несмесеният бензин се получава в резултат на каталитична обработка на етанол, получен от целулозна биомаса. В допълнение, е разкрито реактивно гориво, получено от целулозна биомаса, съдържащо около 25% ароматни въглеводороди, около 2,5% алкени, около 41% алкани и около 8,5% кислородсъдържащи съединения (тегл./тегл.).

US 2012271081 A1 разкрива метод за получаване на C₁₀ + въглеводороди от хетероатомни органични съединения. Изобретението се отнася до метод за получаване на C₁₀ + въглеводороди от хетероатомни органични съединения, съдържащи поне един хетероатом, избран от кислород, сяра и халоген, самостоятелно или в комбинация. Методът за производство на дестилат от органични суровини, съдържащи поне един

хетероатом, включва първия етап на превръщане на изходните органични съединения в олефини. При втория етап на преобразуване олефините се олигомеризират в присъствието на най-малко 0,5% тегловни кислородсъдържащи съединения. С помощта на присъствието на оксигенати по време на олигомеризацията, този процес прави възможно подобряването на добива на дестилат.

Освен това, US 2012271085 A1 описва метод за производство на дестилат от въглеводородно захранване, включващ кондензация на алкохол. Изобретението се отнася до метод за олигомеризиране на C_3 - C_{10} олефини в дестилат, съдържащ C_{10+} молекули. Съгласно разкритието, олигомеризацията на C_3 - C_{10} олефини в присъствието на поне един алкохол, съдържащ най-малко два въглеродни атома, осигурява производството на C_{10+} въглеводороди.

US 9790444 разкрива методи за производство на горива. Разкритието най-общо се отнася до производството на горива и по-специално до каталитичното превръщане на алкохоли във въглеводородни кетони, подходящи за използване като компоненти в горива. По-конкретно, разкритието се отнася до каталитичното превръщане на смес от изопропанол + бутанол + етанол (IBE) или ацетон + бутанол + етанол (ABE) до кетони, подходящи за използване като гориво. Смесите от ABE или IBE могат да бъдат получени чрез ферментация на биомаса или захари. Метод за производство на смес от въглеводородни кетони, включващ контакт на ацетон и най-малко два или повече първични алкохола с катализатор и, по избор, основа за получаване на смес от въглеводородни кетони, където катализаторът включва: (i) един или повече метали и (ii) хидроталцит (HT), лантанов оксид (La_2O_3), титанов диоксид (TiO_2) или магнезиев оксид (MgO) или всяка комбинация от тях.

US 9914672 B2 описва метод за превръщане на алкохоли в дестилатни горива. Разкрит е процес за производство на реактивни и други тежки горива от алкохоли и смес от алкохоли. Процесът може да включва контакт в реакционна зона на поне един C_2 до C_{11} алкохол с твърд

катализатор, притежаващ активност за едновременно дехидратиране на алкохолите до образуване на олефини, изомеризация на олефините до образуване на вътрешни олефини и олигомеризация на олефините, произведени *in situ* чрез дехидратация за образуване на отпадъчен поток, съдържащ моно-олефинови въглеводороди. За предпочитане алкохолното хранване е смес от алкохоли, като C_2 до C_7 алкохоли или C_4 и C_6 алкохоли, което позволява производството на смес от разклонени въглеводороди, които могат да се използват директно като реактивно гориво без смесване. Разкритият метод за производство на реактивно и друго тежко гориво включва: (i) в реакционната зона, привеждане на смес от два или повече алкохола от C_2 до C_{11} , включително най-малко един вторичен алкохол, в контакт с твърд катализатор, притежаващ активност за дехидратиране на алкохоли за получаване на олефини и вода; (ii) олигомеризация на олефини, получени *in situ* от реакцията на дехидратация; и (iii) изомеризация на получените олефинови олигомери и олефини за получаване на вътрешни олефини, за получаване на моноолефинови въглеводороди. Освен това се учи, че C_2 до C_{11} алкохолите се получават чрез ферментация на биомаса или газификация на биомаса до синтез газ, последвано от модифициран синтез на Фишер-Тропш.

US 9688590 B2 описва производството на реактивни и други тежки горива от изобутанол.

US 8329970 B2 описва метод за деоксигениране на материали от биологичен произход. Разкритието се отнася до метод за деоксигениране на материали от биологичен произход и по-специално до отстраняване на кислород от органични съединения, получени от биомаса с въглероден оксид, за получаване на линейни и разклонени въглеводороди, подходящи като биогорива или като смесени суровини или компоненти за биогорива, като газ, бензин, дизелово гориво и авиационно гориво, както и разтворители. Методът включва контакт на суровина с въглероден оксид в присъствието на катализатор, съдържащ метал, избран от група, състояща се от рутений, манган, родий, рений, осмий, иридий, молибден, мед, цинк, паладий, платина и кобалт, в присъствието на вода, при алкални условия

при температура от 150 до 350°C и под налягане от 0,1 до 150 bar, за получаване на въглеводороди.

WO 2020093127 A1 описва процес за производство на възобновяемо изопарафиново съединение и използване на възобновяемото изопарафиново съединение. Изобретението, за което се претендира, се отнася до процес за производство на възобновяемо изопарафиново съединение с високо октаново число, включващ етап на реакция на Guerbet между първоначален C₅ алкохол, получен от възобновяема суровина, и метанол за получаване на разклонен възобновяем C₆ алкохол; дехидратиране на разклонения възобновяем C₆ алкохол в C₆ олефин; и хидрогениране на C₆ олефин във възобновяем изопарафин. Описано е също възобновяемо изопарафиново съединение с високо октаново число, съдържащо най-малко 50% въглерод от възобновяем естествен произход в своя състав, и използването на споменатия възобновяем парафин в бензини като цяло и в специални бензини с висока производителност, като авиационен бензин.

Освен гореспоменатите разкрития, следните документи, споменати по-долу, имат отношение към претендираното изобретение.

Съществуват редица патентни разкрития, занимаващи се с хидроформилиране на леки олефини, включително етилен и пропилен.

GB 1086100 описва метод за получаване на алдехиди чрез олефиново хидроформилиране: етиленът или пропиленът реагира със смес от въглероден оксид и водород, както и инертен газ, в присъствието на катализатори, съдържащи кобалт, при налягане, което не превишава 20 MPa и температура 135°C. Съдържанието на водород в общото количество газ в реактора е 30 до 45 mol.%, а инертният газ е 5 до 15 mol. %. Като инертен газ могат да се използват метан, етан или азот. В разкрития процес на хидроформилиране могат да се използват стандартни съдържащи кобалт катализатори на хидроформилиране като кобалтов ацетат, кобалтов оксид, кобалтов нафтенат, кобалтов формиат, кобалтов карбонил или хидрокарбонил, кобалтов олеат и кобалтов карбонат.

JP 2006160746 разкрива метод на хидроформилиране, характеризиращ се с добавяне на алдехид към етапа на синтез. Прилагането на хидроформилиране с използване на немодифициран кобалтов комплекс за катализатор, както и наличието на алдехиди в суровината, повишава селективността на образуването на целевия продукт в диапазона от 0,5 до 20 mol%. Методът се отнася до хидроформилиране на олефини, имащи от 7 до 25 въглеродни атома.

CN 1168129 разкрива метод, осигуряващ хидроформилиране на въглеводороден поток, включващ поток, съдържащ 27,5 до 75 тегл. % етилен и общо съдържание на олефин до 80 тегл. % въз основа на общото въглеводородно съдържание. След това, в присъствието на катализатор, съдържащ родий, той влиза в контакт със синтез газ и продуктът от хидроформилиране се възстановява. Катализаторът се приготвя в 500 ml автоклав, оборудван със система за непрекъснато подаване на газ с контрол на обратното налягане. 201 g тетраглим, 15,6 g трифенилфосфин и 0,70 mg родий се смесват под азот. Разтворът на катализатора се прехвърля в автоклава под азот и автоклавът се продухва с азот и след това газовият поток се въвежда в котела, както е посочено в таблица 1. След това налягането се настройва на 1000 kPa (абсолютно налягане) и се включва контрол на обратното налягане, след което автоклавът и съдържанието му се загряват до 100°C. При съдържание на катализатор от 85 ppm, превръщането на олефините в реакцията на хидроформилиране достига 65%.

CN 101768062 A описва процес на хидроформилиране, използващ водоразтворим комплекс на основата на родиев фосфин. Процесът се провежда в статичен смесителен реактор и включва едновременното образуване на пропанал и бутанал. Изобретението е непрекъснат процес, водният разтвор на катализатора се рециркулира от помпа, обемната скорост на водния разтвор на катализатора в статичния смесителен реактор е от 0,2 до 1,2 m/s. Времето на престой на реакционната течност в циркулационния резервоар е 10-20 секунди. Моларното съотношение на олефина към газообразния водород и въглеродния окис в захранващата

смес е от 1:(1,0-1,1):(1,0-1,1). Реакционното налягане на хидроформирането е от 1,4 МПа до 2,5 МПа, а реакционната температура е 70 до 110°C. Тъй като хидроформирането е силно екзотермична реакция, се очаква отстраняване на топлината от реактора. Степента на превръщане на олефина съгласно заявения метод на хидроформиране е 96,2%, а селективността е 95%.

CN 102115433 разкрива метод за синтез на пропанал върху катализатор, който е родиев трифенилфосфин. В този катализатор концентрацията на родий е 100 ppm, а концентрацията на трифенилфосфин е 2,0%. Синтезът на пропанал се провежда при налягане 1,5 МПа и температура 80°C. Добивът на пропанал достига 99,6%.

RU 2354642 C2 разкрива метод за хидроформиране на C₂-C₂₀ олефини, характеризиращ се с олефини, които се хидроформират в присъствието на каталитична система, съдържаща родий, полифосфитен лиганд и промотиращ лиганд, съдържащ фосфор. Дадени са общи формули на полифосфитния лиганд и промотиращия лиганд.

RU 2561171 C1 разкрива метод за непрекъснато, двуетапно хидроформиране на C₃-C₄ олефини и процесна единица за производство на C₄-C₅ алдехиди. Хидроформирането на олефините се извършва с помощта на рециркулиращ разтвор на катализатор, съдържащ родиев комплекс, органофосфорни лиганди, продуктови алдехиди и тежки странични продукти.

Освен това, RU 2585285 C1 разкрива метод за непрекъснато хидроформиране на C₂-C₈ олефини, използвайки нанофилтрационно отделяне на тежки продукти от рециркулиращ разтвор на катализатор, съдържащ родиев комплекс с фосфитен лиганд. Разкритият метод дава възможност да се намали загубата на каталитично активния родиев комплекс и органофосфорен лиганд при отстраняване на тежки кондензационни продукти на алдехиди.

Също така, RU 2602239 C1 разкрива метод за хидроформиране на C₆-C₉ олефин в C₇-C₁₀ алкохоли.

Хидроформилирането на C_6 - C_9 олефини използва каталитична система, състояща се от кобалтово съединение в концентрация от 0,15 до 0,40 тегл. % и органофосфорен лиганд, който е трифенилфосфин в моларно съотношение към кобалт в диапазона от 1 до 1.2. Алкохолите се произвеждат при температура от 170 до 190°C и налягане на синтезния газ от 5 до 10 МПа. Конверсията на C_6 - C_9 олефини е до 99%, а добивът на C_7 - C_{10} алкохоли е най-малко 90%.

RU 2051734 C1 разкрива катализатор за превръщането на етанол в ацетон и въглероден диоксид, като се използва катализатор, съдържащ цинков оксид ZnO 96,5-97,9% и цериев оксид CeO_2 >2,1 -3,42%.

RU 0002619951 описва двуетапен метод за производство на пропионов алдехид. Методът включва етапа на хидрогениране на въглероден диоксид в синтез газ в присъствието на катализатор, съдържащ метален кобалт, поддържан от органометална структура. Като катализатор за хидроформилирането се използва метален родий, поддържан от носител. Процесът се провежда в двурафтов проточен реактор при налягане от 20 до 40 atm чрез контакт с неподвижен слой от катализатор, съдържащ кобалт, поставен върху горния рафт на реактора и нагрят до температура 500 °C. °C, със смес от суровини от H_2 и CO_2 при обемен дебит на подаването на газ от 500-1000 h^{-1} . След това получените реакционни газове, нагreti до температура от 500-520°C, съдържащи смес от $CO + H_2 + CO_2$, се смесват със студен етилен, подаден в пространството между рафтовете. Получената газова смес в съотношение $CO:H_2:C_2H_4 = 1:(1-2):1$ се подава към долния рафт на реактора при температура от 170 до 230°C за взаимодействие с поставения катализатор, съдържащ родий. там. Предложеният метод осигурява повишаване на селективността на образуване на целевия продукт до 58,1 % и добива до 20,1 %, осигурявайки оползотворяването на парниковия газ CO_2 .

Трябва да се отбележи, че най-мощният и най-промишлено развит метод за преработка на биомаса в алкохоли в момента е процесът на производство на етанол.

Понастоящем етанолът се използва в бензина, както самостоятелно, така и под формата на етери за повишаване на октановото число. По-широкото използване на етанол в бензина обаче е ограничено от границата на съдържанието на кислород, която се регулира от съответните стандарти.

В същото време е известно, че етанолът, както и C_3 - C_5 алкохолите, могат да бъдат получени чрез биосинтеза и преработени в моторно гориво без кислород, виж напр. „Превръщане на смеси от C_2 - C_8 олефини в реактивно гориво и/или дизелово гориво с висок добив от алкохоли на биологична основа“ WO 2018071905 A1, US 2020010767 A1. Методът се състои в производството на C_8 - C_{16} парафини чрез обработка на C_2 - C_5 алкохоли, получени чрез ферментация на въглехидрати, извлечени от биомаса. Така получените парафини могат да се използват за производство на моторно гориво. Методът демонстрира възможността за получаване на въглеводороди, които могат да се използват като компоненти на моторно гориво. Освен това, споменатият метод директно показва необходимостта от използване на C_2 - C_5 алкохоли, получени от биомаса в производството на моторно гориво. Също така документът предлага да се използва олигомеризацията на C_2 - C_8 олефини за получаване на по-високи олефини C_{12} - C_{16} . Също така, споменатият документ предлага да се използва хидрогенирането на C_8 - C_{16} олефини за получаване на C_8 - C_{16} парафини.

ОБЕКТИ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Задачите, които трябва да бъдат решени с настоящото изобретение, са следните:

- разработване на методи за превръщане на етилов алкохол във висши алкохоли, включително C_3 - C_8 алкохоли;
- разработване на методи за производство на C_3 - C_8 алкохоли, предимно разклонени алкохоли;

- подобряване на технологията на C_2-C_3 олефин хидроформилиране, включително целта за увеличаване на добива на C_4-C_8 разклонени алдехиди;

- разработване на технология за олигомеризация на нисши олефини във висши олефини, осигуряваща получаване на фракции от висши разклонени олефини със съдържание на линейни молекули не по-високо от 5% и свободни от ароматни и циклични съединения;

- разработване на методи за производство на C_6-C_{24} разклонени парафини, в които броят на броя на различните съединения е не по-малък от 50 и за предпочитане повече от 100, а съдържанието на линейни молекули не надвишава 5%, и без ароматни и циклични съединения;

- разработване на методи за производство на C_7-C_{16} етери с разклонена структура;

- разработване на производствени методи и състави на бензин с октаново число RON най-малко 95 и без ароматни съединения;

- разработване на производствени методи и състави на керосинови въглеводородни фракции с предимно разклонена структура, свободни от ароматни съединения;

- разработване на методи за производство и състави на керосин, съдържащ въглеводородни фракции с предимно разклонена структура и със съдържание на ароматни съединения в диапазона от 8% об. до 25% об. ;

- разработване на методи за производство на дизел и дизелови смеси, които не съдържат ароматни съединения;

- разработване на технология за производство на бензин, керосин и дизел с използване на суровини от биологичен произход.

РЕЗЮМЕ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

За постигане на една или повече от горните цели е осигурен следният метод за производство от етанол на моторно гориво, избрано от бензин, керосин и дизел, който метод включва следните взаимосвързани етапи:

етап 1.1 преобразуване на смес от етанол и вода в: изопропанол и C_5 алкохоли; ацеталдехид; смес от C_1 - C_4 парафини и C_2 - C_4 олефини; смес от въглероден диоксид и водород;

етап 1.2 превръщане на сместа от въглероден диоксид и водород, получена в етап 1.1, допълнителен водород и смес от C_1 - C_4 парафини в синтез газ;

етап 1.3 превръщане на етанол и C_3 - C_8 алкохоли, включително C_5 алкохоли, получени от етап 1.1, в: C_2 - C_8 олефини, включително етилен и пропилен;

етап 1.4 превръщане на смес от нереагирал етанол от етап 1.1, изопропанол, получен в етап 1.1, етилен, получен в етап 1.3, като се използва реакция на теломеризация във вторичен бутанол и третични C_5 - C_8 алкохоли, като третичните C_5 и C_7 алкохоли се получават от изопропанол, и третичният C_6 и C_8 алкохоли се получават от етанола, при което полученият вторичен бутанол се насочва към етап 1.3;

етап 1.5 превръщане на C_5 - C_8 третичните алкохоли, получени в етап 1.4, чрез дехидратиране в C_5 - C_8 олефини;

етап 1.6 превръщане на първа част от C_5 - C_8 олефини, получени в етап 1.5, чрез олигомеризация в C_{10} - C_{24} олефини;

етап 1.7 преобразуване на C_{10} - C_{24} олефините, получени в етап 1.6, чрез хидрогениране с използване на водород, получен от етап 1.1, в C_{10} - C_{24} парафини;

етап 1.8 превръщане на синтезния газ, получен в етап 1.2, етилен, получен в етап 1.3, пропилен, получен в етап 1.3, и ацеталдехид, получен в етап 1.1, чрез хидроформиране и алдолна кондензация в смес от C_3 - C_4 алдехиди и C_5 - C_8 алдоли, споменатата смес от C_3 - C_4 алдехиди и C_5 - C_8

алдоли след това се хидрогенира за получаване на C_3 - C_8 алкохоли, които алкохоли се насочват към етап 1.3 за получаване на C_3 - C_8 олефини, където ацеталдехидът произвежда C_5 алкохол, етиленът от етап 1.3 произвежда C_3 и C_6 алкохоли, а пропиленът от етап 1.3 произвежда C_4 и C_8 алкохоли; и където етиленът и пропиленът от етап 1.3 произвеждат C_7 алкохол;

етап 1.9 преобразуване на C_2 - C_8 олефини от етап 1.3, чрез олигомеризация в C_6 - C_{24} олефини;

етап 1.10 превръщане на C_6 - C_{24} олефини, получени в етап 1.9, и водород чрез хидрогениране в C_6 - C_{24} парафини;

етап 1.11 превръщане на нереагирани C_2 - C_5 олефини от етап 1.9 и сместа от C_2 - C_4 олефини и C_1 - C_4 парафини, получени в етап 1.1, чрез ароматизиране в C_7 - C_{12} ароматни въглеводороди, водород и смес от C_1 - C_4 парафини, където първата част от получения водород се насочва към етап 1.10, а останалата втора част от получения водород и сместа C_1 - C_4 парафини се насочват към етап 1.2;

етап 1.12 превръщане на останалата втора част от сместа от C_5 - C_8 олефини, получена в етап 1.5, и част от C_2 - C_8 алкохоли от етап 1.3, в C_7 - C_{16} етери;

и етап 1.13 преобразуване на C_{10} - C_{24} парафините, получени в етап 1.7, и C_6 - C_{24} парафините, получени в етап 1.10, в C_6 - C_{10} бензин, C_{11} - C_{18} керосин и C_{19} - C_{24} дизелови фракции на моторно гориво; превръщане на C_7 - C_{12} ароматните въглеводороди, получени в етап 1.11, в C_7 - C_8 бензин и C_9 - C_{12} керосин фракции на моторно гориво; и превръщане на C_7 - C_{16} етери, получени в етап 1.12, в C_7 - C_{10} бензин и C_{11} - C_{16} дизелови фракции на моторно гориво, и също смесване на избрани техни фракции в моторно гориво, избрано от бензин, керосин и дизел.

Методът за производство на моторно гориво от етанол е разработен от настоящия изобретател, при което технологичният процес на превръщане на етанол в моторно гориво се извършва, както следва:

Етанолът се превръща в C_3 - C_8 алкохоли по два различни пътя.

В един от пътищата, смес от етанол и вода при 500-515°C влиза в контакт с хетерогенен катализатор, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60 до 63% маса; CeO₂ 1 до 6% масов; MgO 12 до 18% масов; Al₂O₃ 13 до 23 % масов, като пропорциите са изчислени по отношение на метален оксид, като се получава течна реакционна среда, състояща се главно от вода и ацетон, както и ацеталдехид и диетилкетон. Освен това се получава газообразна реакционна среда, състояща се главно от въглероден диоксид и водород, както и C₂-C₄ олефини и C₁-C₄ парафини. След това ацетонът и диетилкетонът се хидрогенират до получаване на изопропанол и 3 пентанол алкохол. След това ацеталдехидът се използва в алдолна кондензация с пропанал, за да се получи 2-метилбутенал, който се хидрогенира в 2-метил бутилов алкохол. Смес от C₂-C₄ олефини и C₁-C₄ парафини се използва в процеса на ароматизиране за получаване на ароматни съединения. Въглеродният диоксид и водородът се превръщат в синтез газ в присъствието на Cu или Ni катализатори.

След това етанолът и изопропанолът в присъствието на дитретамил пероксид взаимодействат с етилен, за да образуват вторичен бутанол, както и третични C₅-C₈ алкохоли.

По другият път, C₃-C₈ алкохолите се получават чрез хидроформиране на етилен или пропилен, получен чрез дехидратиране на етанол или пропанол в присъствието на гама Al₂O₃ катализатор, чрез синтез газ, произведен от въглероден диоксид и водород. Хидроформирането на етилен или пропилен се извършва в хетерогенна реакционна среда, като се използва водоразтворим Родиев катализатор. В този случай концентрацията на родий във водната фаза е от 30 до 50 ppm. Като лиганд се използват натриеви соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина: от натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина до тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина. Процесът на получаване на пропионови или бутилови алдехиди се извършва при температура от 45 до 90 ° C и налягане от 1,0 до 3,0 MPa. Полученият ацеталдехид, пропионов и n-бутил алдехид се третират чрез кръстосана алдолна кондензация в присъствието на хетерогенен

гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn при температура от 100 до 150° C и налягане от 0,5 до 1,0 МПа. Получената смес от алдехиди и C₃-C₈ алдоли след това се хидрогенира, за да се получат C₃-C₈ алкохоли.

Освен това беше установено, че хидроформирането на етилен или пропилен, получено при дехидратирането на етанол или пропанол чрез синтез газ, произведен от въглероден диоксид и водород, може да се извърши в хетерогенна реакционна среда, като се използва водоразтворим кобалтов катализатор. При използване на кобалтов катализатор концентрацията на метала във водната фаза е от 0,1 % до 1,0 %.

В този случай като лиганд се използват натриеви соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина: от натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина до тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина. Хидроформирането на етилен или пропилен се извършва при температура от 120 до 145°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Беше демонстрирано, че освен образуването на пропионови или бутилови алдехиди, кондензацията на споменатите алдехиди се случва в реакционната среда, за да се получи 2-метил пентенал или 2-етилхексенал. Хидрогенирането на получените алдехидни и алдолни смеси осигурява получаването на C₃-C₈ алкохолни смеси.

C₂-C₈ олефини, получени чрез дехидратиране на първични и вторични C₂-C₈ алкохоли, се олигомеризират в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ - инжектиране на най-малко 95% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 5,0% Zn и 0,1 до 1,5% Се, при температура от 250-350°C и налягане от 2,0-5,0 МПа за получаване на C₆-C₂₄ олефини. Нереагиралите C₂-C₅ олефини от реакцията на олигомеризация се използват като суровина за производството на ароматни C₇-C₁₂ съединения в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn при температура от 350 до 450°C и налягане от 0,5 до 5,0 МПа.

C₅-C₈ олефини, получени чрез дехидратиране на третични C₅-C₈ алкохоли, се олигомеризират в присъствието на хетерогенен катализатор, който е йонообменна смола под формата на катионен обменник, например Амберлит15, при температура 70-120°C и налягане от 1.0 до 2.0 МПа за получаване на C₁₀-C₂₄ олефини. Нереагиралите C₅-C₈ олефини от реакцията на олигомеризация и пропорционална част от първичните и вторичните C₅-C₈ алкохоли се използват като изходен материал за производството на C₇-C₁₆ етери в присъствието на йонообменна смола под формата, например, на катионен обменник, Амберлит15, при температура от 70 до 120°C и налягане от 1.0 до 2.0 МПа.

C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ олефините се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ оксиди NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, при температура от 150 до 200°C и налягане от 4,5 до 5,0 МПа за получаване на C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ парафини. След това C₆-C₂₄ и C₁₀-C₂₄ парафини се насочват към ректификация за получаване на C₆-C₁₀ бензин, C₁₁-C₁₈ керосин и C₁₉-C₂₄ дизелови фракции. Изолираната бензинова фракция от C₆-C₁₀ парафини се смесва с C₇-C₁₀ етери и/или C₇-C₈ ароматни въглеводороди, за да се получи бензин, отговарящ на текущия стандарт EN228, но с RON октаново число най-малко 100 и MON най-малко 93. Отделената керосинова фракция от C₁₁-C₁₈ парафини се смесва с C₉-C₁₂ ароматни въглеводороди, за да се получи керосин, отговарящ на текущия стандарт за Jet A-1. Изолираната дизелова фракция от C₁₉-C₂₄ парафини се смесва с C₁-C₁₆ етери, за да се получи дизелово гориво, отговарящо на настоящите стандарти.

Разработеният метод за производство на моторно гориво от етанол, както и предложената принципна схема на технологичния процес за преобразуване на етанол, позволяват да се създаде промишлено производство на екологичен керосин, както и на бензин и дизел.

КРАТКО ПОЯСНЕНИЕ НА ПРИЛОЖЕНИЯ ЧЕРТЕЖ

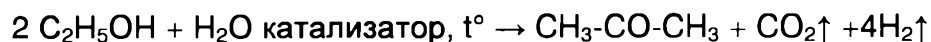
Фигура 1 показва блокова схема на процеса съгласно изобретението

ТЕХНИЧЕСКА СЪЩНОСТ НА ИЗОБРЕТЕНИЕТО

Фигура 1 показва схемата на изобретението, разработено за превръщане на етанол в моторни горива и по-специално в керосин.

Изходната суровина, използвана за производството съгласно изобретението на керосин и други моторни горива, е етанол. Предпочитаният етанол от метода съгласно изобретението за производство на моторно гориво се произвежда от дървесина или отпадъци от човешки дейности. За да се повиши икономическата ефективност на предложението от нас метод за превръщане на етанол в моторно гориво, фузеловите масла могат да се използват като допълнителна суровина заедно с въглеродния диоксид и метана, получени при производството на етанол. Също така, съгласно изобретението, се препоръчва да се използва електричество, получено от щадящи околната среда източници и отпадъци от растителна биомаса като енергиен ресурс за метода от настоящото изобретение за превръщане на етанол в моторно гориво.

От нивото на техниката е известно, че ацетон може да се получи от етилов алкохол с висок добив, т.е. 95% теоретичния добив. Парите на етилов алкохол, смесен с пара, се насочват при 400-425 ° C през катализатора, съдържащ 54% железни и хромни оксиди, 8% меден оксид и 38% калциев карбонат. Общата реакция се описва с уравнението:



Както е разкрито в една от препратките към нивото на техниката по-горе, RU 2051734 C1, ацетонът е почти единственият течен продукт от реакцията в присъствието на катализатор, състоящ се от ZnO, 96,5 до 97,9%, и CeO₂, 2,1 до 3,42%.

В етап 1.1 от метода за производство на моторно гориво съгласно изобретението, воден разтвор на етанол се превръща в смес от ацетон,

ацеталдехид, диетилкетон и C_3-C_5 алкохоли в присъствието на специално проектиран катализатор при температура от 500 до 515°C и налягане от 0,9 до 1,1 МПа. Съставът на катализатора е както следва: ZnO, 60 до 63% масов; SeO_2 , 1 до 6% масов; MgO, 12 до 18% масов; Al_2O_3 , 13 до 23% масов. Освен това част от етанола се превръща при тези условия във въглероден диоксид, водород и смес от C_2-C_4 олефини и C_1-C_4 парафини.

Превръщането на етанол в смес от продуктите по-горе, в присъствието на използвания катализатор, е неочаквано и отваря нови възможности за производството на въглеводороди, които могат да се използват в керосин.

В предпочитано изпълнение на метода от изобретението, смес от етанол и вода, чието съдържание е от 25% до 35% от общия обем на сместа, контактува при налягане от 0,5-1,5 МПа и температура от 500-515°C с хетерогенен катализатор, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60-63% масов, SeO_2 1-6% масов, MgO 12-18% масов, Al_2O_3 13-23% масов, с пропорции, изчислени по отношение на метален оксид, при което се доставя смес от етанол с вода към катализатора със скорост 0,5-0,9 литра на 1 литър катализатор на час. Ацетонът и диетилкетонът, получени в процеса, се изолират от реакционната смес, хидрогенират се при температура 100-150°C и налягане 0,5-0,9 МПа в присъствието на катализатор, съдържащ оксиди CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 от водород, който също се получава от смес от етанол и вода. Това дава изопропанол и 3-пентанол. Смес от C_3-C_5 алкохоли се използва за получаване на съответните олефини чрез дехидратация в присъствието на катализатор, гама Al_2O_3 . Изопропанолът, изолиран от реакционната среда, се използва за получаване на третични алкохоли C_5-C_7 и $C_7 +$. Освен това, контакт с катализатора, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60-63% масов, SeO_2 1-6% масов, MgO 12-18% масов, Al_2O_3 13-23% масов, с изчислените пропорции по отношение на метален оксид, със смес от етанол и вода се получава ацеталдехид, който се изолира от реакционната среда и се използва в алдолната кондензация с пропанал за получаване на 2-метилбутенал. След това 2-метил бутеналът се хидрогенира, за да се

получи 2-метил бутанол. Особено важна за метода съгласно изобретението е възможността за превръщане на смес от етанол и вода във въглероден диоксид и водород при контакт с катализатора, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60-63% масов, CeO_2 1-6% масов, MgO 12-18% масов, Al_2O_3 13-23% масов, като пропорциите са изчислени по отношение на метален оксид. В етап 1.2 от метода от изобретението въглеродният диоксид и водородът се превръщат във вода и въглероден оксид в присъствието на катализатор, съдържащ 5-10% Cu, поддържан от Al_2O_3 , при температура 550-600°C и налягане от $P = 1.0-5.0$ МПа, или, като се използва катализатор, съдържащ оксиди NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1, се преобразуват при температура от 900-1000°C и налягане от $P = 0,1-0,5$ МПа в смес от въглероден окис и водород. Въглеродният окис и водородът се използват в етап 1.2 на метода от изобретението за получаване на синтез газ.

Дехидратирането на етанол се извършва в етап 1.3 от метода за производство на олефин съгласно изобретението в присъствието на гама Al_2O_3 катализатор в реактор с непрекъснат поток при 350 до 450°C и налягане от 0.5 до 3.5 МПа.

В реактора за дехидратация се образуват етилен и вода. Реакционната смес от реактора за дехидратация постъпва в ректификационната колона, където етиленът се отделя от получената вода. Водата се насочва към производството на воден разтвор на етанол в процеса на производство на ацетон.

Етиленът, получен чрез дехидратиране на етанол, се насочва към етап 1.4 от метода съгласно изобретението за извършване на реакцията на теломеризация или към етап 1.8 от метода съгласно изобретението за извършване на реакцията на хидроформиране.

Пропиленът, получен чрез дехидратиране на n-пропанол или изопропанол, се насочва към етап 1.8 от метода от изобретението за извършване на реакцията на хидроформиране. $\text{C}_3\text{-C}_8$ алкохолите, получени при метода за производство на моторно гориво съгласно

изобретението, се преработват на етап 1.3 от метода съгласно изобретението в съответните олефини C_2-C_8 по подобен начин чрез използване на гама Al_2O_3 като катализатор. C_2-C_8 олефините, получени в етап 1.3 от изобретателския метод, се изпращат в етап 1.9 на изобретателския метод за провеждане на реакцията на олигомеризация в C_6-C_{24} олефини.

Хидроформилирането на етилен, получен от дехидратирането на етанол в етап 1.3 от метода от изобретението, се извършва в етап 1.8 от метода от изобретението в присъствието или на родиев, или на кобалтов катализатор. Процесът на хидроформилиране на етилен се провежда в хетерогенна реакционна среда с използване на водоразтворим катализатор. Когато се използва родиев катализатор, концентрацията на метала по отношение на течната фаза е между 30 и 50 ppm. В този случай като лиганд се използват натриеви соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина: от натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина до тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина в съотношение 30:1 до метален родий. Процесът се провежда в реактор с разбъркващо устройство при температура от 45 до 90°C и налягане от 1,0 до 3,0 MPa. Моларното съотношение на изходните газове $C_2H_4:CO:H_2 = (1 \text{ до } 1,1):1:1$ се поддържа от разходомери.

В предпочитано изпълнение на метода от изобретението, за да се намалят загубите на катализатор, органичната фаза, получена в процеса на хидроформилиране на етилен, се отделя от водната фаза, съдържаща разтворен Rh катализ, като се използва високоефективен центробежен сепаратор.

Получената реакционна маса влиза във високоефективен центробежен сепаратор, където се разделя на три фази: газова фаза, съдържаща нереагирал етилен, въглероден оксид и водород, течна органична фаза, съдържаща главно пропанал, и течна водна фаза, съдържаща водоразтворим родиев катализатор. Газовата фаза и течната

водна фаза се връщат в реактора за хидроформилиране чрез измервателните устройства.

Течната органична фаза, състояща се главно от пропанал, се насочва към реактора, пълен с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 5,0% Zn и 0,1-1,5% Се, където пропаналът се превръща в 2-метил-пентенал при температура 100°C. до 150°C и налягане от 0,5 до 1,0 МПа.

Течната органична фаза, съдържаща главно 2-метил-пентенал, както и пропанал, се изпраща в реактора, напълнен с гранулиран катализатор, съдържащ NiO, CuO и Cr₂O₃ оксиди в моларно съотношение 1:1:1, където 2-метил - пентеналът и пропаналът се превръщат при температура от 150 до 200°C и налягане от 4,5 до 5,0 МПа в 2-метил-пентанол и пропанол.

Освен това пропаналът, получен чрез хидроформилиране, се смесва с ацеталдехид, който се получава чрез метода на изобретението за превръщане на етанол в ацетон и се използва за получаване на 2-метил-бутенал. За тази цел сместа от ацеталдехид и пропанал, в моларно съотношение 1:1, се насочва към реактор, напълнен с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 5,0% Zn и 0,1 до 1,5% Се, където сместа от изходни алдехиди е при температура от 100 до 150°C и налягане от 0,5 до 1,0 МПа се превръща в 2-метил-бутенал. Реакционната маса, съдържаща 2-метил-бутенал, се насочва към реактора, пълен с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, където 2-метил-бутеналът се превръща в 2-метил -бутанол при температура от 100 до 200°C и налягане от 5,0 до 9,0 МПа.

Хидроформилирането на пропилен, получен в етап 1.3 от метода от изобретението чрез дехидратиране на n-пропанол или изопропанол в присъствието на родиев катализатор, за предпочитане се извършва както

следва. Пропанолът, получен чрез хидрогениране на пропанал, или изопропанол, получен чрез хидрогениране на ацетон, се дехидратира. Дехидратацията на пропилови алкохоли се извършва с помощта на хетерогенен гама Al_2O_3 катализатор при температура от 350 до 450°C и налягане от 0,1 до 1,0 МПа. Пропиленът, получен чрез дехидратиране на пропилов или изопропилов алкохол, се отделя от водата и се изпраща на хидроформиране.

Хидроформирането на пропилен се извършва в хетерогенна реакционна среда, като се използва водоразтворим родиев катализатор. Когато се използва родиев катализатор за хидроформиране на пропилен, концентрацията на метал по отношение на течната фаза е от 30 до 50 ppm. В този случай се използват натриеви соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина като lig- и: от натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина до тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''- трисулфонова киселина в съотношение 30:1 с метален родий. Процесът се извършва в реактор с разбъркващо устройство при температура от 70 до 90°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Съотношението на изходните газове в молове $\text{C}_3\text{H}_6:\text{CO}:\text{H}_2 = (1 - 1.1) : 1 : 1$ се поддържа от разходомери.

За да се увеличи скоростта на реакцията на хидроформиране на пропилен и да се увеличи добивът на изобутанал, $\text{C}_2\text{-C}_3$ алкохоли се добавят към водоразтворимия Rh катализатор в обемно съотношение $\text{H}_2\text{O}:(\text{C}_2\text{-C}_3) = (0,95\text{-}0,65) : (0,05\text{-}0,35)$.

Освен това, за да се намалят загубите на катализатор, органичната фаза, получена при хидроформирането на пропилен, се отделя от водната фаза, съдържаща разтворен Rh катализатор, с помощта на високоефективен центробежен сепаратор.

Получената реакционна маса се насочва към високоефективен центробежен сепаратор за разделяне на реакционната маса на три фази: (i) газова фаза, съдържаща нереагирал пропилен, въглероден оксид и водород, (ii) течна органична фаза, съдържаща главно бутанали и (iii) течна водна фаза, съдържаща водоразтворим родиев катализатор.

Газовата фаза и течната водна фаза се връщат в реактора за хидроформилиране чрез измервателни устройства.

Течната органична фаза, съдържаща *n*-бутанал и изобутанал в тегловно съотношение (2-3):1, се прехвърля в реактора, напълнен с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3.5 до 5.0% Zn и 0.1 до 1.5% Се, където при температура 100-150°C и налягане 0.5-1. 0 МПа, бутаналът се превръща в 2-етил-хексенал.

Течната органична фаза, съдържаща главно 2-етил-хексенал, както и изобутанал, се изпраща в реактор, напълнен с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, където при температура от 100 до 200°C и налягане от 5 до 10 МПа, 2-етил-хексенал и изобутанал се превръщат в 2-етил хексанол и изобутанол.

Освен това, изобретателският метод, в предпочитано изпълнение, осигурява получаването на C₅-C₈ алкохоли чрез кръстосана алдолна кондензация на *n*-бутанал, ацеталдехид и пропанал в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 -7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-5,0% Zn и 0,1 -1,5% Се. Получените 2-метил-бутенал, 2-метил-пентенал, 2-метил-хексенал и 2-етил-хексенал след това се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение от 1:1:1 при температура 150-200°C и налягане P = 4,5-5,0 МПа, за да се получат 2-метил-бутанол, 2-метил-пентанол, 2-метил хексанол и 2-етил-хексанол.

Фактът, че водоразтворим кобалтов катализатор може да се използва за хидроформилиране на нисши C₂-C₃ олефини, беше неочакван. Когато се използва кобалтов катализатор, концентрацията на метала по отношение на течната фаза е между 0,1 % и 1,0 %. Натриевите соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина се използват като лиганд: натриева

сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина към тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина в съотношение (1-30): 1 към метален кобалт. Хидроформирането на етилен се извършва в реактор с разбъркващо устройство при температура от 120 до 140°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Съотношението на изходните газове в молове: $C_2H_4:CO:H_2$ е от 1:1:1 до 1:1,5:2,5 и се поддържа от разходомери.

За да се намалят загубите на катализатор, органичната фаза, образувана по време на хидроформиране на етилен, се отделя от водната фаза, в която се разтваря катализаторът Со, като се използва високоефективен центробежен сепаратор. Получената реакционна маса се прехвърля във високоефективен центробежен сепаратор за разделяне на три фази: газова фаза, съдържаща нереагирал етилен, въглероден оксид и водород, течна органична фаза, съдържаща главно пропанал, 2-метилпентенал и също 2-метилпентанал, и течна водна фаза, съдържаща водоразтворим кобалтов катализатор. Газовата фаза и течната водна фаза се връщат в реактора за хидроформиране чрез измервателни устройства. Фактът, че 2-метилпентанал и 2-метилпентанал са получени директно в етапа на хидроформиране, беше неочакван.

Течната органична фаза, съдържаща главно пропанал, както и 2-метилпентенал и 2-метилпентанал, се прехвърля в реактора, пълен с гранулиран катализатор, съдържащ оксиди на NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 : 1, където при температура 150 до 200°C и налягане от 4,5 до 5,0 МПа, сместа от алдехиди се превръща в смес от съответните алкохоли, т.е. n-пропанол и 2-метилпентанол.

Хидроформирането на пропилен се извършва в реактор с разбъркващо устройство при температура от 135 до 140°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Моларното съотношение на хранящите газове: $C_3H_6:CO:H_2$ е от 1:1:1 до 1:1,5:2,5 и се поддържа от разходомери. C_2 - C_3 алкохолите се добавят към водоразтворимия кобалтов катализатор в обемно съотношение $H_2O:(C_2-C_3) = (0,95-0,5):(0,05-0,5)$, за да се увеличи скоростта на реакцията на хидроформиране на пропилен и за увеличаване на добива на

изобутанал. За да се намалят загубите на катализатор, органичната фаза, образувана по време на хидроформилирането на пропилен, се отделя от водната фаза, в която се разтваря катализаторът Co, като се използва високоефективен центробежен сепаратор. Получената реакционна маса се прехвърля във високоефективен центробежен сепаратор за разделяне на три фази: газова фаза, съдържаща нереагирал пропилен, въглероден оксид и водород, течна органична фаза, съдържаща n-бутанал, изобутанал, 2-етилхексенал и 2-етилхексанал, както и някои количества от съответните алкохоли и течна водна фаза, съдържаща водоразтворим кобалтов катализатор. Газовата фаза и течната водна фаза се връщат в реактора за хидроформилиране чрез измервателни устройства. Фактът, че 2-етилхексенал и 2-етилхексанал, а също и бутилови алкохоли и 2-етилхексанол са получени директно в етапа на хидроформилиране, беше неочакван. Смес от n-бутанал и изобутанал се отделя чрез ректификация от течната органична фаза, съдържаща n-бутанал и изобутанал в масово съотношение (2-3):1, както и 2-етилхексенал и 2-етилхексанал.

Сместа от n-бутанал и изобутанал се насочва към реактора, напълнен с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM-5 зеолит модифициран с 3,5 до 5,0% Zn и 0,1 до 1,5% Ce, където при температура от 100 до 150°C и налягане от 0,5 до 1,0 MPa n-бутаналът се превръща в 2-етилхексенал.

Така получените алдехиди след това се смесват в обща смес, съдържаща изобутанал, 2-етилхексенал и 2-етилхексанал. Тази смес от алдехиди се изпраща в реактора, пълен с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, където при температура от 150 до 200°C и налягане от 3,0 до 5,0 MPa, изобутанал, 2-етилхексенал и 2-етилхексанал се превръщат в смес от съответните алкохоли, тоест: изобутанол и 2-етилхексанол.

Освен това, в предпочитано изпълнение, методът от изобретението осигурява получаването на C₃-C₆алкохоли, както следва. За получаване на

C₅ алкохол, а именно: 2-метил бутанол, ацеталдехидът заедно с газообразно хранване се доставя при температура 120-140°C и налягане $P = 2,0-5,0$ MPa в моларно съотношение $(C_2H_4:CO:H_2):(C_2H_4O) = 1 : 0,5$ към водоразтворим Co катализатор по време на реакцията на хидроформиране на етилен чрез синтез газ. Това дава пропанал, 2-метилпентенал и 2-метилпентанал, както и 2-метилбутенал, който се образува поради кръстосана алдолна кондензация на ацеталдехид с пропанал. След това получената смес от пропанал и алдоли C₅-C₆ се хидрогенира в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1 при температура 150-200°C и налягане от $P = 4.5-5.0$ MPa за получаване на смес от C₃-C₆ алкохоли, съдържаща 2-метил бутанол.

По подобен начин, за да се получат C₇ алкохоли, а именно 2-метил хексанол и 2-етил пентанол, се доставя пропанал заедно с газообразно хранване по време на реакцията на хидроформиране на пропилен чрез синтез газ при температура 135-140°C и налягане от $P = 2, 0-5,0$ MPa в моларно съотношение $(C_3H_6:CO:H_2):(C_3H_6O) = 1:(0,5-1)$ към водоразтворим Co катализатор. Това дава изобутанал, 2-метилпентенал, 2-метилпентанал, 2-етил хексенал и 2-етил хексанал, както и 2-метил хексенал и 2-етил пентенал, които се образуват поради кръстосана алдолна кондензация на n-бутанал с пропанал. След това получената смес от изобутанал и алдоли C₆-C₈ се хидрогенира в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, при температура 150-200°C и налягане от $P = 4.5-5.0$ MPa, което дава смес от C₄-C₈ алкохоли, съдържащи, *inter alia*, 2-метил хексанол и 2-етил пентанол.

Хидроформирането на етилен и пропилен използва синтез газ, получен по технологията съгласно изобретението. За производството на синтез газ се използват въглероден диоксид и водород, получени при превръщането на етанол в ацетон в етап 1.1 на метода от изобретението. Процесът на производство на синтез газ се извършва по два метода. При първия метод смес от въглероден диоксид и водород в моларно съотношение $CO_2:H_2 = 1:1$ се подава в реактора, напълнен с гранулиран

катализатор от 5 до 10% меден носител от Al_2O_3 , при температура от 550 до 600°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Така полученият въглероден окис се охлажда, изолира се от вода и се насочва към етап 1.8 на метода от изобретението, към реактора за хидроформилиране. Едновременно с въглеродния окис в реактора за хидроформилиране се подава водород в моларно съотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$.

При втория метод, смес от въглероден диоксид и водород, в моларно съотношение $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:(2-3)$, се подава в реактор, пълен с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1, при температура от 950 до 1000°C и налягане от 0,1 до 0,5 МПа. Така получената смес от въглероден окисид и водород се охлажда, изолира се от вода, въглероден диоксид и метан и след това се прехвърля в резервоара за събиране на синтез газ за коригиране на състава. Едновременно със смес от въглероден окис и водород, водородът се подава в резервоара за събиране на синтезния газ, за да се регулира моларното съотношение на $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. От резервоара за събиране на синтез газ сместа от въглероден окисид и водород се насочва към реактора за хидроформилиране в етап 1.8 на метода от изобретението чрез компресор при налягане от 3,0 до 5,0 МПа.

$\text{C}_2\text{-C}_8$ алкохолите, синтезирани чрез процесите на изобретението, могат да бъдат превърнати в моторно гориво както поотделно, така и като смеси. Основният път за превръщане на $\text{C}_2\text{-C}_8$ алкохолите във висши парафини се основава на олигомеризацията на $\text{C}_2\text{-C}_8$ олефини, които от своя страна се получават чрез дехидратиране на съответните алкохоли.

Съгласно изобретението се препоръчва използването на зеолити, модифицирани с Zn и Ce , т.е. зеолит-съдържащ катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn , или зеолит-съдържащ катализатор, включващ най-малко 95% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 5,5% Zn и 0,1 до 1,5% Ce като катализатори за олигомеризация на $\text{C}_2\text{-C}_8$ олефините. Също така се препоръчва

използването на зеолити, модифицирани от Zn и Ce, като катализатори за олигомеризация на C_2 - C_8 олефини.

Методът за производство на моторно гориво, съгласно изобретението предвижда използването на смес от първични и вторични C_2 - C_5 алкохоли, които включват C_3 - C_5 алкохоли, синтезирани от етанол, като суровина. За тази цел първичните и вторичните C_2 - C_5 алкохоли се дехидратират с помощта на катализатор гама Al_2O_3 в реактор с непрекъснат поток при температура 350-450°C и налягане от 0,5-3,5 МПа, за да се получат C_2 - C_5 олефини. Така получените C_2 - C_5 олефини след това се олигомеризират в присъствието на хетерогенен гранулиран катализатор, съдържащ поне 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ не по-малко от 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Ce при температура 250-350°C и налягане $P = 2,5$ -5,0 МПа.

Образуваните в процеса на олигомеризация C_6 - C_{20} олефини се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 : 1, при температура 150-200°C и налягане на $P = 4,5$ -5,0 МПа, за да се получи смес от C_6 - C_{20} парафини, които са подходящи за изолиране по-специално на бензинови и керосинови фракции на моторно гориво.

Олигомеризацията на отделните олефини в присъствието на катализатор, съдържащ зеолит, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или катализатор, съдържащ зеолит, съдържащ най-малко 95% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 5,5 % Zn и 0,1 до 1,5 % Ce, се различава значително от процеса, при който се използва Амберлит 15. Например, когато катализаторът, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn катализатор, се използва в олигомеризацията на пропилен, получен от пропилов алкохол, олефини в диапазона C_6H_{12} , C_7H_{14} , C_8H_{16} , C_9H_{18} , $C_{10}H_{20}$, и т.н. до $C_{24}H_{48}$ се получават. Хидрогенирането на получените олигомеризационни продукти води до получаването на съответните парафини.

Сместа от първични и вторични C_2-C_8 алкохоли, получена на етап 1.3 от метода по изобретението, се изпраща за дехидратация, за да се получи съответната смес от ненаситени C_2-C_8 въглеводороди. На свой ред, ненаситените C_2-C_8 въглеводороди се използват в етап 1.9 на изобретателския метод като суровина за процеса на олигомеризация за получаване на по-високи ненаситени C_6-C_{24} въглеводороди или за процеса на ароматизиране за получаване на C_7-C_{12} ароматни въглеводороди. Освен това, смес от първични и вторични C_2-C_8 алкохоли, от етап 1.3 на метода от изобретението, се доставя в етап 1.12 от метода от изобретението за получаване на C_7-C_{16} етери.

Първичните и вторичните C_2-C_8 алкохоли се дехидратират в присъствието на хетерогенен катализатор, гама Al_2O_3 , в реактор с непрекъснат поток при температура от 350 до 450°C и налягане от 0,5 до 3,5 МПа.

В реактора за дехидратация се образуват ненаситени C_2-C_8 въглеводороди и вода. Реакционната смес от реактора се подава към сепаратор за отделяне на ненаситените C_2-C_8 въглеводороди от образуваната вода. Водата се изпраща за оползотворяване, а ненаситените C_2-C_8 въглеводороди се събират в събирателния резервоар за по-нататъшна обработка. След това сместа от ненаситени C_2-C_8 въглеводороди от събирателния резервоар се насочва към етапа на олигомеризация.

Ненаситените C_2-C_8 въглеводороди, получени в етап три от метода съгласно изобретението чрез дехидратиране на съответните C_2-C_8 алкохоли, се насочват към реактора за олигомеризация в етап девет от метода съгласно изобретението. Олигомеризацията на ненаситените въглеводороди се извършва при температура от 250 до 350°C и налягане от 2,0 до 5,0 МПа в присъствието на хетерогенен, зеолит-съдържащ катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn или катализатор, съдържащ зеолит, съдържащ поне 95% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 5,5% Zn и 0,1 до 1,5% Се.

След лабораторни тестове беше установено, че избраният хетерогенен катализатор, съдържащ зеолит, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или катализатор, съдържащ зеолит, съдържащ най-малко 95% ZSM- 5, модифицирани с 3,5 до 5,5% Zn и 0,1 до 1,5% Се, са най-активни в олигомеризацията на C_2 - C_8 олефини, получени от първични и вторични C_2 - C_8 алкохоли. В хода на олигомеризацията ненаситените C_2 - C_8 въглеводороди се превръщат в C_6 - C_{24} ненаситени въглеводороди.

След това ненаситените C_6 - C_{24} въглеводороди се хидрогенират в присъствието на катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1, при температура от 150 до 200°C и налягане от 3,0 до 5.0 МПа, за да се получи смес от C_6 - C_{24} парафини. C_6 - C_{24} парафините, получени на етап 1.9 от метода съгласно изобретението, са суровина за производството, в етап 1.13 от метода съгласно изобретението, на моторно гориво, предимно керосин, както и бензин и дизел.

Трябва да се отбележи, че керосинът, получен по метода на изобретението, има редица уникални свойства. Изследванията, извършени от изобретателя, които включват масова спектроскопия, показват, че съставът на керосина, получен единствено от пропилен, съдържа повече от 150 различни C_8 - C_{16} изомера и съдържанието на линейни въглеводороди е по-малко от 5,0% маса. Такъв керосин, получен единствено от пропилен, не замръзва при температура минус 85°C и има точка на дим над 30 милиметра.

Нереагиралите в етап 1.9 ненаситени C_2 - C_5 въглеводороди се използват като суровина в етап 1.11 на метода от изобретението в процеса на ароматизиране за получаване на C_7 - C_{12} ароматни съединения.

Ненаситените C_2 - C_5 въглеводороди, получени чрез ректификация на ненаситените C_6 - C_{24} въглеводороди се подават към етап 1.11 на метода от изобретението към реактора за ароматизиране. Освен това, смес от олефини и парафини C_1 - C_4 , получена в етап 1.1 от метода от изобретението, се подава към изходната реакционна смес в етап 1.11.

Ароматизирането на ненаситените C_2-C_5 въглеводороди се извършва при температура от 350 до 450°C и налягане от 0,5 до 2,0 МПа в присъствието на хетерогенен зеолит-съдържащ катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn в реактор с непрекъснат поток. Лабораторните изследвания са установили, че избраният катализатор е най-активен при ароматизацията на първичните C_4-C_5 олефини. В процеса на ароматизиране ненаситените C_2-C_5 въглеводороди се превръщат в ароматни C_7-C_{12} въглеводороди.

C_7-C_{12} ароматните въглеводороди от етап 1.11 се изпращат в етап 1.13 на метода съгласно изобретението за производство на моторно гориво. Освен това в процеса на ароматизиране на ненаситените въглеводороди C_2-C_5 се получава смес от газообразни продукти. Тази смес от газообразни продукти, състояща се от водород и C_1-C_4 парафини, се отделя от течната фаза и се изпраща към етап 1.2 на метода от изобретението за производство на синтез газ.

Друг начин за превръщане на етанола в моторно гориво, разработен от изобретателя, е да се използва реакцията на теломеризация за получаване на вторични и третични алкохоли C_3-C_8 . Основният изходен материал за този процес е етанол заедно с вторични алкохоли като изопропанол или вторичен бутанол, получени от етанол. Етанол и изопропанол се подават от етап 1.1 на метода от изобретението към етап 1.4 за теломеризация. Освен това, този процес използва като суровина етилен, получен чрез дехидратиране на етанол в етап 1.3 на метода съгласно изобретението.

Катализаторът, използван в реакцията на теломеризация, е пероксид на третични алкохоли, включително терт-бутил или терт-амил алкохоли. Съотношението на катализатора: терт-бутилов или терт-амилов алкохол пероксид към етанол или вторични алкохоли по маса е (1 до 2)% маса от терт-бутил или терт-амил пероксид към (98 до 99)% етанол или вторичен алкохол.

Процесът се извършва при разбъркване на течна смес от трет.-бутилов или трет.-амилов алкохол пероксид и етанол или изопропанол или смес от тези алкохоли под налягане на газообразен етилен $P = 1,0-5,0$ МПа при температура $100-130^{\circ} \text{ }^{\circ} \text{C}$. При тези условия изопропанолът се превръща в третични C_5-C_9 алкохоли, докато етанолът се превръща във вторичен бутанол и третични алкохоли C_6-C_{10} . Превръщането на етанол в третични алкохоли в този процес е неочаквано.

Получените третични C_5-C_8 алкохоли се изолират от реакционната смес чрез ректификация. В процеса на ректификация се изолират отделни третични алкохоли или третични алкохолни фракции. Добивът на третични C_5-C_8 алкохоли по отношение на реагиралия изходен алкохол достига повече от 98% със степен на превръщане на първоначалния алкохол, по-висока от 60%. Добивът на получените третични C_{8+} алкохоли не надвишава 2% масов. Нереагиралите изходни алкохоли от теломеризацията се отделят на етапа на ректификация и се връщат в процеса на теломеризация или се използват в процеса на производство на етери. Получените третични алкохоли C_{8+} могат да се използват като кислородсъдържащи добавки при производството на бензин или дизел.

Сместа от третични C_5-C_8 алкохоли, получена в процесите, описани по-горе, се изпраща в етап 1.5 на метода от изобретението за дехидратация, за да се получи съответната смес от ненаситени C_5-C_8 въглеводороди. Дехидратацията на третични C_5-C_8 алкохоли се извършва в присъствието на нов или регенериран хетерогенен катализатор, гама Al_2O_3 при температура от 100 до $150^{\circ}C$ и налягане от 0,5 до 1,5 МПа до достигане на добив на C_5-C_8 олефини от поне 99% от изходните C_5-C_8 алкохоли. След това температурата се повишава до $350-450^{\circ}C$ и първичните и/или вторичните алкохоли C_2-C_8 се дехидратират, при което процесът продължава в присъствието на същия катализатор при температура не по-висока от $450^{\circ}C$ до достигане на добива на C_2-C_8 олефини с не по-малко от 99% от изходните първични и/или вторични C_2-C_8 алкохоли.

След завършване на дехидратацията на първични и/или вторични C_2-C_8 алкохоли, катализаторът се регенерира.

C_5-C_8 ненаситени въглеводороди и вода се получават в реактора за дехидратация. Реакционната смес от реактора се насочва към сепаратора за отделяне на смес от ненаситени C_5-C_8 въглеводороди от получената вода. Водата се изпраща за оползотворяване и ненаситените C_5-C_8 въглеводороди се събират в събирателния резервоар за по-нататъшна обработка. Освен това, сместа от ненаситени C_5-C_8 въглеводороди от събирателния резервоар се насочва към етап 1.6 от метода за олигомеризация съгласно изобретението.

Изобретателят препоръчва използването на йонообменни смоли под формата на катионообменници, например Амберлит 15, като катализатори за олигомеризация на C_3-C_8 олефини. Изследванията, извършени от изобретателя, установяват, че използването на Амберлит 15, като катализатор в процеса на олигомеризация, получава по-високи ненаситени съединения чрез кондензация на изходния олефин под формата на димери, тримери и т.н. . Тоест, появяват се по-високи олефини с молекулно тегло, кратно на първоначалното ненаситено съединение. Например, олигомеризацията на пропилен в присъствието на катионен обменник Амберлит 15 дава олефини C_6H_{12} , C_9H_{18} , $C_{12}H_{24}$, и така нататък до $C_{24}H_{48}$. Хидрогенирането на получените продукти на олигомеризация дава съответните парафини.

В същото време използването на Амберлит 15 на етапа на олигомеризация заедно със смес от най-малко два олефина: пропилен и изобутилен, получени от съответните алкохоли, води до получаване на смес от висши олефини. Хидрогенирането на споменатата смес от висши олефини дава смес от висши парафини в диапазона C_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$ и така нататък до $C_{24}H_{50}$.

Освен това, ненаситените C_5-C_8 въглеводороди, получени в етап 1.5 чрез дехидратиране на третични алкохоли C_5-C_8 се използват в етап 1.6 на

метода от изобретението като суровина в реакцията на олигомеризация за получаване на ненаситени въглеводороди $C_{10}-C_{24}$.

Олигомеризацията на ненаситените въглеводороди C_5-C_8 се извършва в присъствието на катализатор, йонообменни смоли под формата на катионообменници, например Амберлит 15, в реактор с непрекъснат поток при температура $70-120^{\circ}\text{C}$ и налягане $1-2\text{ MPa}$. Олигомеризацията на ненаситените C_5-C_8 въглеводороди дава смес от висши ненаситени въглеводороди $C_{10}-C_{24}$.

Ненаситените $C_{10}-C_{24}$ въглеводороди от етап 1.6 на метода от изобретението след това се хидрогенират в етап 1.7 в присъствието на катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение $1:1:1$, при температура от 150 до 200°C и налягане от 3.0 до 5.0 MPa , за получаване на смес от $C_{10}-C_{24}$ парафини.

$C_{10}-C_{24}$ парафините, получени на етап 1.7, са изходен материал за производството на моторно гориво, преди всичко керосин, както и бензин и дизел на етап 1.13 от метода съгласно изобретението. Изоструктурата на тези въглеводороди дава керосин и дизел с уникални характеристики, както и бензин без ароматни съединения с октаново число най-малко 95 RON и 91 MON . Изследванията, проведени от изобретателя, които включват хроматомас спектроскопия, демонстрират, че съставът на керосин, получен от тертамил алкохол, съдържа повече от 60 различни $C_{10}-C_{15}$ изомери и няма линейни въглеводороди. Този керосин, получен от тертамил алкохол, не замръзва при температура минус 85°C и има точка на дим над 30 mm .

Методът за производство на моторно гориво, съгласно изобретението предвижда използването на третични C_5-C_8 алкохоли, синтезирани на базата на етанол, като суровина. За тази цел, C_5-C_6 олефини се изолират чрез ректификация от сместа от C_5-C_8 олефини от етап 1.5, получена чрез дехидратиране на третични алкохоли C_5-C_8 , и се олигомеризират в етап 1.6 на метода от изобретението при температура от $70-120^{\circ}\text{C}$ и налягане от $P = 1,5-2,0\text{ MPa}$ в присъствието на катализатор,

йонообменни смоли под формата на катионообменници, например Амберлит 15.

Получените в процеса на олигомеризация C_{10} - C_{18} олефини се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 : 1, при температура 150-200°C и налягане $P = 4.5$ -5.0 МПа за получаване на смес от C_{10} - C_{18} парафини, която почти изцяло е керосинова фракция на моторното гориво.

Освен това C_7 - C_8 олефини, изолирани от сместа от C_5 - C_8 олефини, получени чрез дехидратиране на третични C_5 - C_8 алкохоли, се олигомеризират при температура 70-120°C и налягане $P = 1,5$ -2,0 МПа чрез използване на, като катализатор, йонообменни смоли под формата на катионообменници, например Амберлит 15.

Получените в резултат на олигомеризация C_{14} - C_{24} олефини се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 : 1, при температура 150-200°C и налягане на $P = 4,5$ -5,0 Мпа за получаване на C_{14} - C_{24} парафини. След това керосинът и дизеловите фракции на моторното гориво се изолират от споменатата въглеводородна смес чрез ректификация.

Изобретателският метод за производство на моторно гориво от етанол дава възможност да се произвеждат и използват кислородсъдържащи добавки, които, когато се използват в бензинови и дизелови състави, значително подобряват качеството на тези състави. Основните съдържащи кислород добавки, предложени тук за използване за подобряване на свойствата на бензина и дизела, са етери.

Предлага се получаването на тези етери чрез използване на първични или вторични C_2 - C_8 алкохоли, получени по метода на изобретението за производство на моторно гориво. Освен това, ненаситените C_5 - C_8 въглеводороди, получени чрез дехидратиране на

третични алкохоли C_5-C_8 , могат да бъдат използвани за производството на споменатите етери.

Процесът за получаване на етери се провежда на етап 1.12 от метода от изобретението, в присъствието на катализатор, йонообменни смоли под формата на катионообменници, например Амберлит 15, в реактор с непрекъснат поток при температура от 50 до 100°C и налягане от 0,5 до 1,5 МПа. C_2-C_8 първични и вторични алкохоли от етап 1.3 на изобретателския метод, които се подават в етап 1.12, взаимодействат с C_5-C_8 олефини от етап 1.5 на изобретателския метод, които се доставят на етап 1.12, за да се получи смес от C_7-C_{16} етери. Сместа от C_7-C_{16} етери се насочва към етап 1.13 от метода съгласно изобретението за производство на моторно гориво.

Както е описано по-горе в подробното описание на изобретателския метод за превръщане на етанол в моторно гориво, изобретателската технология осигурява получаване на смеси от парафини в C_6-C_{24} диапазон, състоящи се главно от разклонени въглеводороди. Тези парафинови смеси се разделят чрез ректификация на фракции C_6-C_{10} , $C_{11}-C_{18}$, and $C_{19}-C_{24}$, подходящи за производство на бензин, керосин и дизел. В допълнение, изобретателската технология за производство на ароматни съединения от етанол предвижда получаване на смеси от ароматни въглеводороди в диапазона C_7-C_{12} . Тези смеси от ароматни въглеводороди се разделят чрез ректификация на фракции C_7-C_8 и C_9-C_{12} , подходящи за производство на бензин и керосин. Смесването на бензиновата фракция на C_6-C_{10} парафини с бензиновата фракция на C_7-C_8 ароматни въглеводороди осигурява получаването на бензин, отговарящ на всички изисквания на стандарт EN 228. Смесването на керосиновата фракция на $C_{11}-C_{18}$ парафините с керосиновата фракция на ароматните C_9-C_{12} въглеводороди осигурява получаването на керосин, отговарящ на всички изисквания на стандарта Jet A-1. В същото време изобретателската технология за производство на етери от етанол осигурява получаване на смеси от етери в диапазона C_7-C_{16} . Тези смеси от C_7-C_{16} етери се разделят чрез ректификация на фракции C_7-C_{10} и $C_{11}-C_{16}$, подходящи за производство на бензин и дизел. Смесването

на бензиновата фракция на C_6 - C_{10} парафини с бензиновата фракция на C_7 - C_{10} етери осигурява получаването на бензин, отговарящ на изискванията на стандарта EN 228 и без ароматни съединения, и с октаново число RON най-малко 100 и MON най-малко 93. Смесването на дизеловата фракция на C_{19} - C_{24} парафини с дизеловата фракция на C_{11} - C_{16} етери осигурява получаването на дизел, отговарящ на изискванията на стандарт EN 590 и напълно свободен от ароматни въглеводороди.

C_6 - C_{24} парафини, получени от първични и вторични C_2 - C_8 алкохоли в етапи 1.8, 1.9 и 1.10 от изобретателския метод за превръщане на етанол в моторно гориво, и C_{10} - C_{24} парафини, получени от третичен C_5 - C_8 алкохоли от етапи 1.5, 1.6 и 1.7 съгласно метода от изобретението, се подават към етап 1.13 за коригиране за получаване на C_6 - C_{10} бензин, C_{11} - C_{18} керосин и C_{19} - C_{24} дизелова фракция от моторното гориво. Освен това, ароматни C_7 - C_{12} въглеводороди, получени от първични и вторични C_2 - C_5 алкохоли в етапи 1.3, 1.9 и 1.11 на метода по изобретението, се подават към етап 1.13 за ректификация, за да се получи C_7 - C_8 бензин и C_9 - C_{12} керосинови фракции на моторното гориво. C_7 - C_8 ароматни въглеводороди се използват за производство на бензин, отговарящ на всички изисквания на стандарт EN 228. C_9 - C_{12} ароматни въглеводороди се използват за производство на керосин, отговарящ на всички изисквания на стандарт Jet A-1.

Също така C_7 - C_{16} етери, получени на етапи 1.3, 1.4, 1.5 и 1.12 от първични и вторични C_2 - C_8 алкохоли, и C_5 - C_8 олефини, получени от третични C_5 - C_8 алкохоли, се доставят на етап 1.13 за коригиране, и се разделят на смес от C_7 - C_{10} етери и смес от C_{11} - C_{16} етери. C_7 - C_{10} етери се използват за производството на висококачествен бензин, докато C_{11} - C_{16} етери се използват за производството на висококачествен дизел.

Използването на етери, получени в процеса на изобретението, в съставите на бензина осигурява изключване на ароматните съединения от съставите на бензина и намаляване на вредното въздействие на продуктите от изгарянето на бензина върху околната среда. Съгласно действащите стандарти в бензина се допускат до 22% обемни етери.

Въпреки това е необходимо да се спазва ограничението за съдържание на кислород, което за различни стандарти не може да бъде по-високо от 2,7% тегловни или 3,2% тегловни.

Съставите на бензина, получени чрез изобретението със съдържание на етер не повече от 20% обемни, осигуряват постигане на стойности на RON от най-малко 100 и MON от най-малко 93, без да се нарушават горните изисквания за съдържание на кислород.

Отличителна черта на изобретения метод за получаване на моторно гориво от C_6 - C_{24} парафини, синтезирани от етанол, е, че за да се получи бензин, отговарящ напълно на изискванията на съществуващия стандарт EN 228, фракцията C_6 - C_{10} парафин, изолирана от смес от C_6 - C_{24} парафините се смесват с фракция от C_7 - C_{10} етери, изолирани от смес от C_7 - C_{16} етери, синтезирани от етанол, и/или с фракция от C_7 - C_8 ароматни въглеводороди, изолирани от смес от C_7 - C_{16} ароматни въглеводороди, които също са синтезиран от етанол. При което C_7 - C_{16} етерите, необходими за смесване, се получават чрез етерификация на първични или вторични C_2 - C_8 алкохоли с C_5 - C_8 олефини, получени от третични C_5 - C_8 алкохоли.

Процесът на естерификация се извършва в присъствието на катализатор, който е йонообменна смола под формата на катионен обменник, например Амберлит15, при температура 70-120°C и налягане $P = 1.5$ -2.0 MPa. За производството на C_7 - C_{16} етери се използват първични или вторични C_2 - C_8 алкохоли, получени от третични C_5 - C_8 алкохоли и C_5 - C_8 олефини, където цялата суровина за производството на C_7 - C_{16} етери се получава от етанол.

Съгласно едно предпочитано изпълнение на метода, съгласно изобретението, за да се получи моторно гориво от C_6 - C_{24} парафини, синтезирани от етанол, за да се произведе дизелово гориво, което отговаря на всички изисквания на съществуващия стандарт EN 590, фракцията C_{19} - C_{24} парафин, изолирана от смес от C_6 - C_{24} парафини, се смесва с фракцията на C_{11} - C_{16} етери, изолирана от смес от C_7 - C_{16} етери, споменатите C_7 - C_{16} етери също се синтезират от етанол, при което C_7 - C_{16} етерите, необходими

за смесването, се произвеждат чрез етерификация на първични или вторични C_2-C_8 алкохоли от C_5-C_8 олефини, получени от третични C_5-C_8 алкохоли.

Естерификацията се извършва в присъствието на катализатори, йонообменна смола под формата на катионообменници, например Амберлит15, при температура $70-120^{\circ}C$ и налягане $P = 1,5-2,0$ МПа. За производството на C_7-C_{16} етери се използват първични или вторични C_2-C_8 алкохоли, получени от третични C_5-C_8 алкохоли и C_5-C_8 олефини, където цялата суровина за производството на C_7-C_{16} етери се получава от етанол.

Съгласно предпочитано изпълнение на метода съгласно изобретението, за да се получи керосин, отговарящ на всички изисквания на съществуващия стандарт Jet A-1 от C_6-C_{24} парафини (получени на етапи: 1.3, 1.8, 1.9 и 1.10 от първични и вторични алкохоли C_2-C_8), от $C_{10}-C_{24}$ парафини (получени на етапи: 1.4, 1.5, 1.6 и 1.7 от третични C_5-C_8 алкохоли), и от ароматни C_7-C_{12} въглеводороди (получени на етапи: 1.3, 1.9 и 1.11 от първичните и вторичните C_2-C_5 алкохоли), $C_{11}-C_{18}$ парафините, необходими в състава на керосина, получени на етап 1.10 и изолирани от сместа на C_6-C_{24} парафини на етап 1.13, $C_{11}-C_{18}$ парафини, получени на етап 1.7 и изолирани от сместа от $C_{10}-C_{24}$ парафини в етап 1.13, и ароматните C_9-C_{12} въглеводороди, получени в етап 1.11 и изолирани от сместа от ароматни C_7-C_{12} въглеводороди, се смесват така, че концентрацията на ароматни C_9-C_{12} съединения е вътре в диапазона от 8-25 об. .%, докато полученият керосин състав включва най-малко 100 различни въглеводороди и за предпочитане 150 различни въглеводороди и има точка на дим от минимум 30 mm и точка на замръзване от максимум минус $80^{\circ}C$.

Трябва да се отбележи, че методът за производство на моторно гориво съгласно изобретението предвижда използването не само на етанол, съдържащ значително количество вода, но и на етанол, съдържащ голямо количество фузелни масла. Също така, изобретателският метод за преобразуване на етанол в моторно гориво може да използва като

допълнителна суровина въглероден диоксид и метан, получени при производството на етанол.

Освен това методът съгласно изобретението не се ограничава само до производството на моторно гориво. Методът, съгласно изобретението, за превръщане на етанол в C_3-C_8 съдържащи алдехиди, кетони, алкохоли: първични, вторични и третични, олефини, както и C_6-C_{24} съдържащи олефини и разклонени парафини може да бъде търсен в химическата и козметичната промишленост.

Изпълнението на метода за производство на моторни горива съгласно изобретението сега ще бъде демонстрирано със следващите примери.

ПРИМЕР 1 .

Превръщане на етанол в смес от висши алкохоли и въглеводороди, както и в синтез газ.

Процесът на превръщане на етанол в смес от висши алкохоли и въглеводороди, както и в синтез газ, се извършва в каскада от реактори, напълнени с подходящи хетерогенни катализатори. В първия етап от процеса, воден разтвор на етанол се подава в един литър обемен реактор с непрекъснат поток, където се зарежда катализаторът.

Катализаторът се състои от следните метални оксиди: ZnO 60 до 63% масов ; SeO_2 1 до 6% масов ; MgO 12 до 18% масов ; Al_2O_3 13-23 % масов, като пропорциите са изчислени по отношение на метален оксид. Технологичните параметри на процеса варират в следните граници: температура от 500 до 515°C, налягане от 0,9 до 1,1 МПа, концентрация на етанол във вода от 59 до 63% тегл., натоварване от 0,45 до 0,77 kg етанолов разтвор в вода на 1 литър катализатор. Газообразната реакционна маса, получена в резултат на взаимодействието на етанол с вода, се насочва към етап 1.2 от процеса, докато течната реакционна маса се насочва към етап 1.3 от процеса.

Газообразната реакционна маса, която е смес от водород, въглероден диоксид, наситени C_1 - C_4 и ненаситени C_2 - C_4 въглеводороди, се подава към етап 1.2 от процеса. Тази газообразна реакционна маса се насочва в реактор с непрекъснат поток от един литър, напълнен с хетерогенен зеолит-съдържащ катализатор, включващ най-малко 93% ZSM-5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn катализатор. Технологичните параметри на процеса варираха в следните граници: температура от 350 до 450°C, налягане от 0,5 до 1,0 МПа. При тези условия C_2 - C_4 олефините, съдържащи се в газообразната реакционна маса, се превръщат в ароматни съединения и получената газова смес се насочва към абсорбера за извличане на въглероден диоксид. Газовата смес, свободна от въглероден диоксид, със съдържание на водород над 95%, се насочва към етап 1.3 от процеса.

В етап 1.3 от процеса, ацеталдехидът се изолира от течната реакционна маса, получена в етап 1.1 от процеса. След това останалата течна реакционна маса се разделя на органична и водна фази. Водната фаза, съдържаща нереагирал етанол, се връща в процеса, за да се получи воден разтвор на етанол. Органичната фаза, която е смес от C_3 - C_5 кетони и C_3 - C_5 алкохоли, беше насочена към етапа на хидрогениране. За да се направи това, сместа от кислородсъдържащи продукти на преобразуване на етанол се доставя в 1-литров реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1. Технологичните параметри на процеса варират в следните граници: температура от 100 до 150°C, налягане от 0,5 до 0,9 МПа. Газовата смес, получена във втория етап на този процес, се подава в реактора, зареден с катализатора, състоящ се от оксиди CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1, заедно със сместа от течните продукти, съдържащи кислород на превръщането на етанола. При тези условия C_3 и C_5 кетони, съдържащи се в течната органична смес, се превръщат в съответните C_3 и C_5 алкохоли. Остатъчните ненаситени съединения бяха отстранени от газовата смес, получена в присъствието на катализатора, съставен от оксиди CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1, чрез хидрогениране. Тази газова смес е отлична суровина за производство на синтез газ. Таблица 1 показва резултатите от

няколко експеримента, проведени в съответствие с описания технологичен процес за превръщане на смес от етанол и вода в смес от алкохоли, ароматни въглеводороди, а също и в синтез газ.

Таблица 1. Резултати от експерименти за превръщане на смес от етанол и вода в присъствието на катализатор, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60 до 63% масов; CeO₂ 1 до 6% масов; MgO 12 до 18% масов; Al₂O₃ 23 до 13% масов, като пропорциите са изчислени по отношение на метален оксид

Експеримент #	Продължителност на експеримента в часове	Алкохолна концентрация, % об.	Реакционна температура, °C (Налягане, МПа)	Скорост на снабдяване с етанолов разтвор ml/min	Зареждане на 1 литър от катализатор l/h от етанолов разтвор
20193005	24	71.0	510 (1+/-0.1)	32.8	0.788
Снабдяване	Етанол, kg	Въглерод в етанол, kg	Вода, kg		
	26.480	13.816	15.286		
Превръщане %	Етанол, kg (%)	91.125 %			
	24.130 (91.125)	12.590			
Консумация	Ацеталдехид и изопропанол, kg (въглерод в	C ₁ -C ₄ въглеводороди, kg (включително въглерод, kg)	C ₅ алкохоли, kg (включително въглерод, kg)	Ароматни C ₇ -C ₁₁ kg (включително въглерод, kg)	Синтез газ kg (Въглерод във

Експеримент #	Продължителност на експеримента в часове	Алкохолна концентрация, % об. .	Реакционна температура, °C (Налягане, МПа)	Скорост на снабдяване с етанолов разтвор ml/min	Зареждане на 1 литър от катализатор l/h от етанолов разтвор
	ацеталдехид и изопропанол, kg)				въглероден диоксид, kg)
	10.759 (6.452)	1.089 (0.891)	2.346 (1.663)	0. 211 (0.190)	8.920 (3.329)
Добив %, *) бележки	51.25	7.08	13.21	1.51	26.44
20190206	24	70.8	515 (1+/-0.1)	37.4	0.898
Снабдяване	Етанол, kg	Въглерод в етанол, kg	Вода, kg		
	30.106	15.707	17.380		

Експеримент #	Продължителност на експеримента в часове	Алкохолна концентрация, % об. .	Реакционна температура, °C (Налягане, МПа)	Скорост на снабдяване с етанолов разтвор ml/min	Зареждане на 1 литър от катализатор l/h от етанолов разтвор
Превръщане %	Етанол, kg (%)	84,18 %			
	25.344 (84.18)	13.223			
Консумация	Ацеталдехид и изопропанол , kg (Въглерод в ацеталдехид и изопропанол , kg)	C ₁ -C ₄ въглеводороди, kg (включително въглерод, kg)	C ₅ алкохоли, kg (включително въглерод, kg)	Ароматни C ₇ -C ₁₁ kg (включително въглерод, kg)	Синтез газ, kg (Въглерод във въглероден диоксид, kg)

Експеримент #	Продължителност на експеримента в часове	Алкохолна концентрация, % об. .	Реакционна температура, °C (Налягане, МПа)	Скорост на снабдяване с етанолов разтвор ml/min	Зареждане на 1 литър от катализатор l/h от етанолов разтвор
	11.056 (6.750)	1.068 (0.878)	2.114 (1.787)	0.222 (0.200)	9.568 (3.587)
Добив %, *) бележки	51.05	6.64	13.51	1.51	27.13
20192903	24	65.8	500 (1+/-0.1)	22.1	0.518
Снабдяване	Етанол, kg	Въглерод в етанол, kg	Вода, kg		
	16.501	8.609	11.419		
Превръщане %	Етанол, kg (%)	99,01 %			
	16.337 (99.01)	8.523			

Експеримент #	Продължителност на експеримента в часове	Алкохолна концентрация, % об. .	Реакционна температура, °C (Налягане, МПа)
Консумация	Ацеталдехид и изопропанол , kg (Въглерод в ацеталдехид и изопропанол , kg)	C ₁ -C ₄ въглеводороди, kg (включително въглерод, kg)	C ₅ алкохоли, kg (включително въглерод, kg)
	6.633 (4.013)	0.677 (0.549)	1.480 (1.045)
Добив %, *) бележки	47.08	6.44	12.26

Скорост на снабдяване с етанолов разтвор ml/min	Зареждане на 1 литър от катализатор l/h от етанолов разтвор
Ароматни C ₇ -C ₁₁ kg (включително въглерод, kg)	Синтез газ, kg (Въглерод във въглероден диоксид, kg)
0. 819 (0.737)	5.592 (2.097)
8.65	24.6

Бележки *): добивът на крайните продукти се изчислява по отношение на въглерода. съдържащ се в етанола, реагирал с вода, съгласно превръщането.

Пример 2. Генериране на синтез газ в присъствието на медни и никелови катализатори.

Синтезният газ, получен по технологията съгласно изобретението, се използва в процеса на хидроформиране на етилен и пропилен съгласно изобретението.

За производството на синтез газ се използват въглероден диоксид и водород, получени при превръщането на етанол в ацетон. Въглеродният диоксид се дестилира от течната реакционна маса в процеса на дестилация на ацеталдехид. В допълнение, въглеродният диоксид се извлича от абсорбиращия разтвор, получен по време на пречистването на водород, който се подава към етапа на хидрогениране на ацетон и други кислородсъдържащи съединения. Газовата смес, излизаща от етапа на хидрогениране, съдържа повече от 90% водород и е отлична суровина за производство на синтез газ по изобретената технология. Така полученият синтез газ се използва в процеса на хидроформиране на етилен и пропилен.

Производството на синтез газ по изобретената технология се осъществява по два метода.

При първия метод въглероден диоксид и смес от 90% водород в моларно съотношение $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:(1.1-1.5)$ се подават в проточен реактор, напълнен с гранулиран катализатор от 5 до 10% Cu поддържан върху Al_2O_3 при температура от 550 до 600°C и налягане от 3,0 до 5,0 MPa. Полученият при този процес въглероден окис се охлажда и изолира от вода и смес от C_1 - C_4 парафини. Въглеродният окис, свободен от вода, и сместа от C_1 - C_4 парафини се насочва към реактора за хидроформиране. Едновременно с въглеродния окис в реактора за хидроформиране се подава водород в моларно съотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$.

При втория метод въглероден диоксид и водород в моларно съотношение $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:(2-3)$ се подават в проточен реактор, напълнен с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение $1 : 1 : 1$, при температура от 950 до 1000°C и налягане от $0,1$ до $0,5$ МПа. Сместа от въглероден оксид и водород, получена в този процес, се охлажда, изолира се от вода, въглероден диоксид и метан и след това се изпраща в съда за събиране на синтезния газ, за да се коригира съставът. Едновременно със сместа от въглероден окис и водород, водородът се подава в съда за събиране на синтезния газ, за да се регулира моларното съотношение на $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$. От съда за събиране на синтезния газ сместа от въглероден оксид и водород в моларно съотношение от $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ се изпраща в реактора за хидроформилиране чрез компресор при налягане от $3,0$ до $5,0$ МПа.

Пример 3.

Получаване на дитрет-амил пероксид.

При енергично разбъркване, *tert*-амилов алкохол се добавя към воден разтвор на 70% сярна киселина, охладен до температура от 0 до 5°C , в моларно съотношение на $\text{H}_2\text{SO}_4:(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3 == 1: 1$. След добавяне на цялото количество *терт*-амилов алкохол, получената реакционна маса се разбърква при температура от 0 до 5°C в продължение на 10 до 15 минути.

След това към получения *терт*-амил сулфат се добавя воден разтвор на 27% водороден пероксид при температура от 0 до 5°C , при енергично разбъркване, в моларно съотношение на *терт*-амил сулфат към водороден пероксид: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{HSO}_4)\text{CH}_2\text{CH}_3:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:0,5$. След добавяне на цялото количество от 27% водороден пероксид, реакционната смес се разбърква допълнително при температура от 5 до 20°C в продължение на 60 минути.

След приключване на разбъркването реакционната маса се разделя на два слоя. Горният слой, съдържащ образувания *ди-терт*-амил пероксид,

се отделя от водния киселинен слой и се промива при разбъркване с 10% воден разтвор на калиев карбонат и след това с вода до pH 7. Суровият ди-трет-амил пероксид, промит от кисела и алкална до неутрална реакция, се дестилира под вакуум, при налягане от 10 до 15 mm Hg, за да се събере фракцията, кипяща при 40 до 45°C. Добивът на ди-трет-амил пероксид след дестилация е не по-малко от 65%.

Пример 4.

Радикалово присъединяване на етилен към изопропанол.

В реактор с обем 2000 ml, стоманен автоклав от тип "PARR", се поставят 470 ml изопропилов алкохол (369 g, 6.15 mol) и 4 g ди-трет-амил пероксид. Реакторът се продухва 3 пъти с азот при 5 atm и 2 пъти с етилен при 5 atm. След продухване в реактора се подават 12 до 15 литра етилен и вътрешната температура се повишава до 130 до 135°C. Абсорбцията на етилена започва при тази температура. Докато етиленът се абсорбира, се подава допълнително количество етилен със скорост от 0,1 до 0,2 литра на минута, за да се поддържа налягането в системата от 12 до 14 atm. Около 30 до 32 литра етилен се абсорбират по време на 4 часа реакция. След това реакторът се охлажда и се добавят допълнителни 4 g ди-трет-амил пероксид, автоклавът се загрява отново до 130 до 135°C, като се поддържа налягането в системата от 12 до 14 atm чрез подаване на етилен. По време на 4 часа реакция бяха абсорбирани допълнителни 20 до 22 литра етилен. След охлаждане на реактора се добавят отново 4 g ди-трет-амил пероксид и експериментът се повтаря. По време на целия експеримент са изразходвани 84 литра (105 g) етилен и са получени 600 ml (480 g) от продукта.

Така получената при реакцията на теломеризация смес от алкохоли в количество 600 ml се подлага на дестилация. След дестилация при атмосферно налягане и температура от 80 до 90°C се получават 250 ml изопропилов алкохол. Последвалата дестилация дава 340 ml третични алкохоли, кипящи при 100 до 250°C и 10 ml третични алкохоли, кипящи при

по-висока температура, които остават в дъното. Добивът на третични алкохоли, получени от реагиращия изопропилов алкохол, етилен и трет-амил пероксид, е повече от 99%.

Добивът на третични C_5 - C_7 алкохоли е около 80%, а добивът на третични C_9 - C_{11} алкохоли е около 17,1%. Според GLC анализ се получава следното: трет-амилов алкохол 57,4%; трет-хептилов алкохол 22,6%; трет-нонилов алкохол 11,4%, трет-индецилов алкохол 5,7% и трет- C_{11+} алкохоли 2,9%. Конверсията на изопропилов алкохол достига около 50%. Тези експерименти са проведени с "дефицит" на етилен, за да се избегне образуването на по-тежки теломери.

Пример 5.

Радикалово присъединяване на етилен към етилов алкохол.

408 ml (322 g, 7.0 mol) етилов алкохол и 45 ml (37 g, 0.21 mol) дитрет-амил пероксид се поставят в реактор с обем 2000 ml, стоманен автоклав от тип "PARR". Реакторът се продухва 3 пъти с азот при 5 atm и 2 пъти с етилен при 5 atm. След това в реактора се подават 12 литра (0,5 mol) етилен и вътрешната температура се повишава до 130 до 135°C. При тази температура започва абсорбцията на етилен. Докато етиленът се абсорбира при 130 до 135°C, допълнително количество етилен се подава със скорост от 0,1 до 0,3 литра на минута, за да се поддържа налягането в системата от 12 до 14 atm. По време на 8 часа реакция се абсорбират около 95 литра (119 g, 4.25 mol) етилен. След това реакторът се охлажда, реакционната смес се разтоварва и се прехвърля към дестилация. Горният експеримент беше повторен два пъти. Общо 1224 ml (966 g, 21 mol) етилов алкохол и 135 ml (111 g, 0,64 mol) ди трет-амил пероксид са изразходвани за извършване на реакцията на теломеризация, докато 285 литра (356 g, 12.71 mol) етилен са абсорбирани.

Общо се получават 1793 ml (1433 g) алкохолна смес.

Сместа от алкохоли в количество от 1793 ml, получена в резултат на реакцията на теломеризация, се дестилира. Дестилацията при атмосферно налягане и температура от 80°C дава 776 ml (612 g, 13.3 mol) етилов алкохол. Допълнителна дестилация при атмосферно налягане и температура от 98°C дава 450 ml (364 g, 4.95 mol) вторичен бутилов алкохол. По-нататъшната дестилация при атмосферно налягане допълнително даде 528 ml (425 g) третични алкохоли C₅-C₈, кипящи между 102 и 180°C, и 30 ml (25 g) третични алкохоли, кипящи при по-високи температури, които останаха в дъното.

Добивът на вторичен бутилов алкохол и третични алкохоли, получени от реагиращия етилов алкохол, етилен и ди-трет-амил пероксид, е повече от 99%.

Добивът на вторичен бутилов алкохол е 44,3%. Добивът на третични C₅-C₈ алкохоли е 51,8%, а добивът на третични C₁₀-C₁₂ алкохоли е около 3,0%. Степента на превръщане на етилов алкохол е около 37%.

Пример 6.

Хидроформиране на етилен в присъствието на родиев катализатор.

Процесът на хидроформиране на етилен се провежда в хетерогенна реакционна среда, като се използва водоразтворим родиев катализатор.

По време на хидроформиране на етилен в присъствието на родиев катализатор, концентрацията на метал по отношение на водната фаза е от 30 до 50 ppm. Като лиганд се използва натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина в съотношение 30:1 към метален родий.

Процесът на получаване на пропионов алдехид се извършва при температура от 45 до 90 ° C и налягане от 1,0 до 2,5 MPa. Съотношението на изходните газове: C₂H₄:CO:H₂ = (0,9-1) : 1 : 1 се поддържа от

разходомери. Получената реакционна маса се насочва към високоефективен сепаратор, където се разделя на три фази: газова фаза, съдържаща нереагирал етилен, въглероден оксид и водород, течна органична фаза, съдържаща главно пропанал, и течна водна фаза, съдържаща водо-разтворим родиев катализатор. Газовата фаза и течната водна фаза се връщат в реактора за хидроформилиране чрез измервателни устройства.

Воден разтвор на катализатора се зарежда в реактор с обем 2000 ml с високоефективно разбъркващо устройство. След това катализаторът се активира както следва. Синтезният газ се подава в съотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ в реактора при разбъркване на разтвора на катализатора до достигане на налягане от 1,0 МПа, след което нагряването се включва и температурата се повишава до 60 до 70°C. Разтворът на катализатора се разбърква в продължение на един час при тази температура. След завършване на активирането на катализатора на арматурното табло се включва автоматичен режим на контрол на температурата и налягането на реакцията, което прекратява подаването на реакционните газове към реактора. За да се предотврати нагряването на реакционната смес до температура, критична за работата на катализатора, реакторът е оборудван с охлаждане, осигуряващо отстраняване на излишната топлина. Като охлаждащ агент се използва вода. Скоростите на подаване на газ за етилен, въглероден окис и водород се задават на разходомери, монтирани на газопроводите към реактора, след което се включва подаването на газ към реактора. След достигане на необходимия обем течна реакционна маса в реактора, помпата се включва, за да осигури непрекъснато изпомпване на излишната реакционна маса към сепаратора. Сепараторът разделя парната и течната фаза, както и разделя течната фаза на органична фаза, съдържаща пропионов алдехид, и водна фаза, съдържаща разтворен катализатор.

Оптималната температура за процеса на хидроформилиране е 45 до 90°C при налягане от 1,0 до 2,5 МПа. При понижаване на температурата под 45°C, във всички експерименти се наблюдава значително намаляване

на добива на целевия алдехид. При повишаване на температурата над 90°C също се наблюдава намаляване на конверсията, но то е по-малко значимо. Експериментите са проведени в диапазона на налягане от 1,0-2,5 МПа. Трябва да се отбележи, че всички експерименти са проведени с една и съща проба от катализатор, разработен от изобретателя. По време на изследването катализаторът многократно се отделя от реакционните продукти и се връща в процеса. Общият му експлоатационен живот надхвърля 9000 часа. Катализаторът демонстрира висока селективност при експериментите с хидроформиране на етилен. Конверсията на реакционните газове при оптимални технологични параметри надвишава 99,0%, селективността за алдехид е над 99,5%.

Пример 7. Алдолна кондензация на пропанал и получаване на пропилов и 2-метилпентилов алкохол.

Пропанал, получен при хидроформирането на етилен чрез синтез газ в присъствието на родиев катализатор, се подава при температура от 100 до 150°C и налягане от 0,5 до 1,0 МПа в еднолитров проточен реактор, зареден с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn. Тези условия осигуряват алдолна кондензация на пропанал и получаване на 2-метил пентенал и C₆₊ продукти на пропанал кондензация. Реакционната маса, получена в процеса на алдолна кондензация, се подава за хидрогениране в проточен реактор, където се зарежда катализаторът, съдържащ оксиди NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с реакционната маса на процеса на алдолна кондензация, към споменатия реактор се подава и водород, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1, при температура от 90 до 130° C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа.

Чрез хидрогениране 2-метил пентенал, както и нереагиралият пропанал и получените C₆₊ продукти на кондензация се превръщат съответно в 2-метилпентанол, пропилов алкохол и C₆₊ алкохоли.

Скоростта на превръщане на пропанал в 2-метил пентенал в процеса на алдолна кондензация е най-малко 50%. Общият добив на съответните алкохоли, пропилов, 2-метил пентил и C_{6+} алкохоли, при хидрогениране на смес от пропанал, 2-метил пентенал и C_{6+} продукти на кондензация на пропанал надвишава 99%.

Пример 8.

Хидроформиране на етилен с помощта на кобалтов катализатор.

Хидроформирането на етилен се извършва в хетерогенна реакционна среда в присъствието на водоразтворим кобалтов катализатор.

При хидроформиране на етилен в присъствието на кобалтов катализатор концентрацията на метал по отношение на водната фаза е от 0,1 % до 0,15 %. Като лиганд се използва тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина в тегловно съотношение 10:1 към метален кобалт.

Процесът на получаване на пропионов алдехид се извършва при температура от 120 до 140 ° C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Съотношението на изходните газове: $C_2H_4:CO:H_2 = (0.9-1):1:1$ се поддържа от разходомери. Получената реакционна маса се насочва към високоефективен сепаратор за разделяне на три фази: газова фаза, съдържаща нереагирал етилен, въглероден оксид и водород, течна органична фаза, съдържаща получените продукти от химически превръщания; пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и C_{6+} продукти от пропанал кондензация и течна водна фаза, съдържаща водоразтворим кобалтов катализатор. Течната водна фаза се връща в реактора за хидроформиране чрез дозираща помпа. Газовата фаза се насочва към етапа на производство на синтез газ.

Течната органична фаза от сепаратора се насочва към ректификационната колона за изолиране на реакционните продукти: пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и C_{6+} продукти на

пропаналовата кондензация, както и водата, разтворена в тази органична фаза.

Органичните продукти, изолирани в ректификационната колона, се изпращат на хидрогениране, за да се получат съответните алкохоли. Изолираната в ректификационната колона вода, разтворена в органични вещества, се натрупва на дъното на колоната и периодично се изпомпва в реактора за хидроформилиране с помпа.

Воден разтвор на катализатора се поставя в 2000 ml реактор с високоефективно разбъркващо устройство. След това катализаторът се активира. Активирането беше направено по следния начин. Синтезният газ се подава в реактора в съотношение $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$, като се разбърква разтворът на катализатора, докато се достигне налягане от 2,0 МПа. След това се включва отоплението и температурата се повишава до 120 до 130°C. Разтворът на катализатора се разбърква при тази температура в продължение на два часа. След завършване на активирането на катализатора на арматурното табло се включва автоматичен режим на контрол на реакционната температура и гранично налягане, което прекратява подаването на реакционните газове към реактора. За да се предотврати нагряването на реакционната смес до критичната температура на работа на катализатора, реакторът е оборудван с охлаждане за отстраняване на излишната топлина. Водата се използва като охлаждащ агент. Скоростите на подаване на газ за етилен, въглероден окис и водород бяха зададени на разходомери, монтирани на линиите за подаване на газ в реактора, след което подаването на газ към реактора беше включено. След достигане на необходимия обем течна реакционна маса в реактора, помпата се включва, за да осигури непрекъснато изпомпване на излишната реакционна маса към сепаратора. Сепараторът разделя парната и течната фаза и също разделя течната фаза в органична фаза, съдържаща пропанал; 2-метил пентенал; 2-метил пентанал и C_{6+} продукти на пропанална кондензация и във вода, в която е разтворен катализаторът.

Оптималната температура за процеса на хидроформиране е 120 до 130°C. Намаляването на температурата под 120°C води до значително намаляване на добива на целевите продукти във всички експерименти. Повишаването на температурата над 130°C също води до намаляване на степента на преобразуване, макар и по-малко значително. Експериментите бяха проведени в диапазон на налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Трябва да се отбележи, че всички експерименти са проведени върху една и съща проба от катализатора съгласно изобретението. По време на изследването катализаторът многократно се изолира от реакционните продукти и се връща обратно в процеса. Общият му експлоатационен живот надхвърля 1200 часа. Катализаторът демонстрира висока селективност при експериментите с хидроформиране на етилен. Конверсията на реакционните газове при оптимални технологични параметри е по-висока от 98,0%, селективността за пропанал достига 99,0%, а селективността за съвкупността от продуктите на алдолната кондензация на пропанал, а именно 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и продуктите на C₆₊ пропанална кондензация достигат 50%.

Пример 9.

Получаване на пропилов, 2-метилпентилов и C₆₊ алкохоли.

Пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и продуктите от C₆₊ пропаналова кондензация, получени при хидроформирането на етилен чрез синтез газ в присъствието на кобалтов катализатор, бяха доставени при температура от 150 до 200 °C и а налягане от 4,0 до 5,0 МПа в непрекъснат поток, еднolitров реактор, където се зарежда гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и C₆₊ продуктите на пропаналовата кондензация, в реактора се подава и водород. Чрез хидрогениране, пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и продуктите на кондензация на C₆₊ пропанал се превръщат съответно в пропилов, 2-метилпентилов и C₆₊ алкохоли. Общият добив на

съответните алкохоли: пропанол, 2-метил-пентанол и C_{6+} алкохоли в процеса на хидрогениране на смес от кондензационни продукти на пропанал, 2-метил пентенал, 2-метил пентанал и C_{6+} пропанал надвишава 99%.

Пример 10. Хидроформиране на пропилен в присъствието на кобалтов катализатор.

Процесът на хидроформиране на пропилен се извършва в хетерогенна реакционна среда, като се използва водоразтворим кобалтов катализатор. По време на хидроформиране на пропилен в присъствието на кобалтов катализатор, концентрацията на метал по отношение на водната фаза е от 0,25% мас. до 0,5% маса. Като лиганд се използва натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина в тегловно съотношение 7:1 към метален кобалт. За да се увеличи скоростта на хидроформирането на пропилен, както и да се увеличи добивът на изобутанал, към водоразтворимия кобалтов катализатор се добавя етанол в обемно съотношение $H_2O:C_2H_5OH = (0,75-0,65):(0,25-0,35)$.

Процесът на получаване на маслени алдехиди се извършва при температура от 135 °C до 140 °C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа. Съотношението на изходните газове: $C_3H_6:CO:H_2 = (0,9:1):1:1$ се поддържа от разходомери. Получената реакционна маса се насочва към високоефективен сепаратор, където се разделя на три фази: пара, течна органична и течна водна фаза. Паровата фаза, съдържаща нереагирания пропилен, въглероден окис и водород, се изпраща на етапа на производство на синтез газ.

Течната органична фаза, получена при химичното преобразуване, съдържаща бутанал, изобутанал, 2-етил хексенал, 2-етил хексанал и продуктите C_{8+} от кондензацията на бутанал, се прехвърля от сепаратора към ректификационната колона. Ректификационната колона се използва за разделяне на следните реакционни продукти: бутанал, изобутанал, 2-етил

хексенал, 2-етил хексанал, C_8 -продукти от кондензация на бутанал и вода, разтворена в тази органична фаза.

Течната водна фаза, съдържаща водоразтворимия кобалтов катализатор, се връща обратно в реактора за хидроформиране чрез дозираща помпа.

Органичните продукти, изолирани чрез ректификация, се изпращат на хидрогениране, за да се получат съответните алкохоли.

Изолираната от дестилационната колона вода, разтворена в органична материя, се натрупва в дъното на колоната и периодично се подава от помпата към реактора за хидроформиране.

Експериментите бяха проведени както следва. Воден разтвор на катализатора се зарежда в 2000 ml реактор с интегрирано високоефективно разбъркващо устройство. След това катализаторът беше активиран, това беше направено по следния начин. Синтезният газ се подава в съотношение $CO:H_2 = 1:1$ в реактора при разбъркване на разтвора на катализатора до достигане на налягане от 2,0 MPa, след което се включва нагряването и температурата се повишава до $140^\circ C$. Разтворът на катализатора се разбърква в продължение на два часа при тази температура. След завършване на активирането на катализатора на арматурното табло се включва автоматичен режим на контрол на реакционната температура и границата на налягането, което прекратява подаването на реакционните газове към реактора. За да се предотврати нагряването на реакционната смес до критичната температура на работа на катализатора, реакторът е оборудван с охлаждане за отстраняване на излишната топлина. Водата се използва като охлаждащ агент. Дебитите на подаването на газ за пропилен, въглероден окис и водород бяха зададени на разходомери, монтирани на газопроводите към реактора, и подаването на газ беше включено. След достигане на необходимия обем течна реакционна маса в реактора, помпата се включва, за да осигури непрекъснато изпомпване на излишната реакционна маса към сепаратора. Сепараторът разделя парната и течната фаза, както и разделя течната

фаза на органична фаза, съдържаща бутанал, изобутанал, 2-етил хексенал, 2-етил хексанал и продуктите C_{8+} от кондензацията на 2-етил хексанал, и в водна фаза, съдържаща разтворен катализатор. Трябва да се отбележи, че съотношението на бутанал и изобутанал, образувани в реакционната маса по време на целия експеримент, е в рамките на съотношението $(n-C_4H_8O):(изо-C_4H_8O) = (2-3):1$.

Оптималната температура за процеса на хидроформилиране е 138 до 140°C. Експериментите бяха проведени в диапазона на налягането от 3,0 до 5,0 МПа. Трябва да се отбележи, че всички експерименти са проведени с помощта на една и съща проба от разработения катализатор. В хода на изследванията, извършени от изобретателя, катализаторът многократно се отделя от реакционните продукти и се връща обратно в процеса. Общият му експлоатационен живот надхвърля 240 часа. Катализаторът демонстрира висока селективност в експериментите за хидроформилиране на пропилен. Конверсията на реакционните газове при оптимални технологични параметри е над 98,0%, селективността за маслени алдехиди достига 99,0%. Освен това, селективността за съвкупността от продуктите на кондензацията на n-бутанал алдол: 2-етил хексенал, 2-етил хексанал и продуктите C_{8+} на кондензацията на 2-етил хексанал надвишава 60%.

Пример 11.

Получаване на бутилов, изобутилов и 2-етилхексиков алкохоли.

Бутанал, изобутанал, 2-етил хексенал и 2-етил хексанал, получени при хидроформилиране на пропилен чрез синтез газ в присъствието на кобалтов катализатор, се изолират от реакционната смес чрез ректификация. Така получената смес от съдържащи кислород продукти се доставя при температура от 90 до 130°C и налягане от 4.0 до 5.0 МПа в еднолитров проточен реактор, където е зареден гранулиран катализатор, съдържащ оксиди NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Водородът също се подава към реактора едновременно с бутанал,

изобутанал, 2-етил хексенал и 2-етил хексанал. В процеса на хидрогениране бутанал, изобутанал, 2-етил хексенал и 2-етил хексанал се превръщат съответно в бутил, изобутил и 2-етил хексил алкохоли. Общият добив на съответните алкохоли, т.е. бутилов, изобутилов и 2-етилов хексилов алкохол надвишава 99%.

Пример 12.

Получаване на керосин от пропилов алкохол.

Пропиловият алкохол се дехидратира в контакт с гама Al_2O_3 катализатора при температура от 350 до 400°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Полученият пропилен (C_3H_6) се отделя от водата и се насочва при температура 250-350°C и налягане 3.0-5.0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 до 5,0% Zn и 0,1 до 1,5% Се. Тези условия осигуряват олигомеризация на пропилен, за да се получат C_6 - C_{24} олефини. Нереагираният пропилен се отделя чрез дестилация от реакционната маса на процеса на олигомеризация и се връща обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от източника на пропилен, се насочва за хидрогениране към реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията към хидрогенирането се подава водород при 120-150°C и налягане 4,0-5,0 МПа. Процесът на хидрогениране осигурява превръщането на ненаситените C_6 - C_{24} съединения, получени на етапа на олигомеризация, в C_6 - C_{24} парафини. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, отива на ректификация за разделяне на керосин, както и на бензинови и дизелови фракции.

Таблица 2 показва основните свойства на керосиновата фракция без ароматни съединения.

Таблица 2. Характеристики на реактивното гориво от пример 12.

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за реактивно гориво от Пример 12
Киселинно число	ASTM D 3242	mg KOH/g	макс 0.015	0,003
Плътност при 15°C	ASTM D 4052	kg/m ³	775 - 840	762,5
Съдържание на моно-ароматни съединения	ASTM D 6379	% об.	мин 8 макс 25	< 0.1
Олефини	ASTM D 1319	% об.		0,3
Дестилация IBP	ASTM D 86	°C		161,7
Температура @ 10% рес.	ASTM D 86	°C	макс 205	177,0
Температура @ 50% рес.	ASTM D 86	°C		183,8
Температура @ 90% рес.	ASTM D 86	°C		234,2
Дестилация FBP	ASTM D 86	°C	макс 300	250,9
Остатък	ASTM D 86	% об.	макс 1.5	1,2
Загуби	ASTM D 86	% об.	макс 1.5	0,2
Съдържание на сяра	ASTM D 5453	mg/kg	макс 0.3	< 0.1
Точка на възпламеняване Abel	IP 170	°C	мин 38	50,0
Точка на замръзване	ASTM D 2386	°C	макс минус 47	< минус 81
Присъствие на еластични вещества	ASTM D 381	mg/100ml	макс 7	< 1
Димна точка	ASTM D 1322	mm	мин 25	33

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за реактивно гориво от Пример 12
Водна реакция	ASTM D 1094			1b
Индекс на водно разделяне (MSEP)	ASTM D 3948		мин 85	98
Партикулатно замърсяване лаб. тест	ASTM D 5452	mg/l	макс 10	0,43
Корозия на медни ленти	ASTM D 130	2h/100°C	клас 1	1A
Цвят (Saybolt)	ASTM D 156		мин 25	30
Проводимост (без антистатичен агент)	ASTM D 2624	pS/m	макс 600	< 1
JFTOT	ASTM D 3241	2.5h 260°C, mmHg	макс 25	< 1
JFTOT	ASTM D 3241	оценка	макс 85	23
JFTOT	ASTM D 3241	ml		465
JFTOT	ASTM D 3241	°C	мин 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD mm	макс 0.85	0,84
Специфична енергия	ASTM D 3338	MJ/kg	мин 42.8	44,06
Вискозитет @-20°C	ASTM D 445	mm ² /s	Макс 8.0	4,895

Изследването, извършено от изобретателя с помощта на хроматография-масспектроскопия, показва, че съставът на керосин,

получен единствено от пропилен, съдържа повече от 160 различни C_8 - C_{16} изомери, където 4,7 тегл. % от тях са линейни въглеводороди.

Пример 13.

Получаване на керосин от изобутилов алкохол.

Изобутилов алкохол, получен чрез хидроформилиране на пропилен и последващо хидрогениране на получения изобутиралдехид се дехидратира в контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура от 350 до 400°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Полученият изобутилен (C_4H_8) се отделя от водата и се подава при температура от 250 до 350°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% зеолит ZSM-5, модифициран от 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се. Тези условия осигуряват олигомеризация на изобутилен за получаване на C_8 - C_{20} олефини. Нереагираният изобутилен се дестилира от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връща обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от източника на изобутилен, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с олефините, получени чрез олигомеризация, в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150 ° C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. Посредством хидрогениране ненаситените C_8 - C_{20} съединения, получени на етапа на олигомеризация, се превръщат в C_8 - C_{20} парафини. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се насочва към ректификация за разделяне на керосин, както и на бензинови и дизелови фракции.

Пример 14. Получаване на керосин от терт-амилов алкохол.

Терт-амилов алкохол (2-метил-2-бутанол) се дехидратира в контакт с гама Al_2O_3 катализатор при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получените пентени (C_5H_{10}) се отделят от водата и се подават при

температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Тези условия осигуряват олигомеризация на пентени за получаване на C₁₀-C₂₀ олефини. Нереагиралите пентени се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните пентени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксиди NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. Ненаситените C₁₀-C₂₀ съединения, получени в етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C₁₀-C₂₀ парафини. Добивът на C₁₀-C₂₀ парафини по отношение на олигомеризирани пентени е над 98%. След това реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се разделя чрез ректификация в керосин, както и бензинови и дизелови фракции, свободни от ароматни съединения. Изоструктурата на парафините C₁₀-C₂₀ осигурява производството на керосин и дизел с уникални свойства, както и бензин с октаново число RON най-малко 95 и октаново число MON най-малко 91. Резултатите от изследванията с помощта на хроматография-масспектроскопия показват, че керосинът, получен от терт-амилов алкохол, съдържа 45 различни C₁₀-C₁₅ изомери и не съдържа линейни въглеводороди. Керосинът, получен от терт-амилов алкохол, не замръзва при минус 85°C и има точка на дим от 33 милиметра.

Пример 15.

Получаване на керосин от 2-метил-1-пентанол.

2-метил пентиловият алкохол се дехидратира в контакт с катализатор гама Al₂O₃ при температура от 350 до 450°C и налягане от 1.0 до 2.0 МПа. Хексените (C₆H₁₂), получени чрез дехидратиране на алкохол, се отделят от водата и се подават при температура от 250 до 350°C и

налягане от 3,0 до 5,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, съдържащ най-малко 95% ZSM -5 зеолит, модифициран с 3,5 - 5,0% Zn и 0,1 -1,5% Се. Олигомеризацията на изходните хексени, при което се получават C_{12} - C_{24} олефини, се извършва в присъствието на споменатия катализатор при определените параметри на процеса. Нереагиралите хексени се дестилират от реакционната смес и се връщат обратно обратно към процеса. Реакционната маса, свободна от изходните хексени, се насочва за хидрогениране към реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с C_{12} - C_{24} олефините в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. C_{12} - C_{24} олефините, получени на етапа на олигомеризация, се превръщат в C_{12} - C_{24} парафини. Добивът на C_{12} - C_{24} парафини по отношение на олигомеризирани хексени е над 98%. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се насочва към ректификация, където се разделя на керосин и дизелови фракции.

Пример 16. Получаване на керосин от тертхексиллов алкохол.

Тертхексиллов алкохол (3-метил-3-пентанол) се дехидратираща в контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Образуваните хексени (C_6H_{12}) се отделят от водата и се подават при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Олигомеризацията на изходните хексени с получаване на C_{12} - C_{18} олефини се извършва в присъствието на йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15 като катализатор при зададените параметри на процеса. Нереагиралите хексени се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните хексени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO,

CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с олефините C_{12} - C_{18} към реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. C_{12} - C_{18} олефините, получени на етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C_{12} - C_{18} парафини. Така получената смес от C_{12} - C_{18} парафини е керосинова фракция, свободна от ароматни съединения. Добивът на C_{12} - C_{18} парафини, по отношение на олигомеризирани хексени, надхвърля 98%. Резултатите от изследванията, извършени с помощта на хроматография-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от терт-хексил алкохол, съдържа 48 различни C_{12} - C_{18} изомера и не съдържа линейни въглеводороди.

Пример 17. Получаване на керосин от 3-етил-3-пентанол.

3-етил-3-пентанолът се дехидратираща в контакт с катализатор гама Al_2O_3 при температура от 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получените хептени (C_7H_{14}) се отделят от водата и се подават при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Олигомеризацията на изходните хептени се извършва в присъствието на йонообменна смола под формата на катионообменен катализатор Амберлит 15 с определени параметри на процеса, за да се получат C_{14} - C_{21} олефини. Нереагиралите хептени се дестилат от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните хептени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с C_{14} - C_{21} олефините се подава водород към реактора за хидрогениране при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. C_{14} - C_{21} олефините, получени на етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C_{14} - C_{21} парафини. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се насочва към ректификация и се разделя на керосинови и дизелови

фракции, свободни от ароматни съединения. Добивът на C_{12} - C_{18} парафини, по отношение на олигомеризирани хексени, надхвърля 98%. Резултатите от изследванията, извършени с помощта на хроматография-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от *tert*-хексилев алкохол, съдържа 48 различни C_{12} - C_{18} изомера и не съдържа линейни въглеводороди.

Пример 18. Получаване на керосин от *tert*-хептилов алкохол.

2-Метил-хексанол-2 (диметил бутил карбинол) се дехидратиращ в контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура от 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получените хептени (C_7H_{14}) се отделят от водата и се подават при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15. Тези условия осигуряват олигомеризация на хептени, давайки C_{14} - C_{21} олефини. Нереагиралите хептени се дестилират от реакционната маса, получена в процеса на олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните хептени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията, т.е. C_{14} - C_{21} олефините, в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. C_{14} - C_{21} олефините, получени на етапа на олигомеризация, се превръщат в C_{14} - C_{21} парафини. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се насочва към ректификация и се разделя на керосинови и дизелови фракции, свободни от ароматни съединения. Добивът на C_{14} - C_{21} парафини, по отношение на олигомеризирани хептени, надхвърля 95%. Резултатите от изследванията, извършени с помощта на хроматография-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от *tert*-хептилов алкохол, съдържа 28 различни C_{14} - C_{18} изомера и не съдържа линейни въглеводороди.

Пример 19. Получаване на керосин от 2-етилхексил алкохол.

2-етил-хексил алкохол (2-етил-хексанол-1) се дехидратира в контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура от 350 до 400°C и налягане от 0,5 до 2,0 МПа, за да се получат октени. Октените (C_8H_{16}) се отделят от водата и се подават при температура от 150 до 200°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, съдържащ поне 95% ZSM-5 модифициран зеолит с 3.5-5.0% Zn и 0.1-1.5% Се. Тези условия осигуряват олигомеризация на октени за получаване на C_{16} - C_{24} олефини. Нереагиралите октени се дестилрат от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните октени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с олефините C_{16} - C_{24} в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 250 до 350°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. C_{16} - C_{24} олефините, получени в етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C_{16} - C_{24} парафини. Добивът на C_{16} - C_{24} парафини, по отношение на олигомеризирани октени, надхвърля 95%. След това реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се разделя чрез ректификация на керосин и дизелови фракции. Съдържанието на ароматни съединения в тези фракции не надвишава 5,0% маса.

Пример 20. Получаване на керосин от смес от терт-амил и терт-хексил алкохоли. Смес от терт-амил и терт-хексил алкохоли в моларно съотношение 1:1 се дехидратира в контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получената смес от олефини ($\text{C}_5\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{12}$) се отделя от водата и се подава при температура от 100 до 150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Тези условия осигуряват олигомеризация на пентени и хексени за получаване на C_{10} - C_{24} олефини. Нереагиралите

пентени и хексени се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните пентени и хексени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150 ° C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. Ненаситените C₁₀-C₂₄ съединения, получени на етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C₁₀-C₂₄ парафини. След това реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се разделя чрез ректификация в керосин, както и бензинова и дизелова фракция, свободна от ароматни съединения.

Добивът на C₁₀-C₂₄ парафини, по отношение на олигомеризирани пентени и хексени, надхвърля 99%. Резултатите от изследванията, извършени с помощта на хроматография-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от терт-амил и терт-хексил алкохоли, съдържа 78 различни C₁₀-C₂₀ изомера и не съдържа линейни въглеводороди.

Пример 21 . Получаване на керосин от смес от терт-амил, терт-хексил и терт-хептилов алкохол.

Смес от терт-амил, терт-хексил и терт-хептилов алкохол в моларно съотношение 1:1:1 се дехидратира в контакт с катализатора гама Al₂O₃ при температура 100-150°C и налягане 1,0 до 2,0 МПа. Получената смес от олефини (C₅H₁₀ + C₆H₁₂ + C₇H₁₄) се отделя от водата и се подава при температура от 100 до 150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Тези условия осигуряват олигомеризация на пентени, хексени и хептени за получаване на C₁₀-C₂₄ олефини. Нереагиралите пентени, хексени и хептени се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. The реакционната маса, свободна от изходните пентени, хексени

и хептени, се насочва за хидрогениране към реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150 ° C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. Ненаситените C₁₀-C₂₄ съединения, получени на етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C₁₀-C₂₄ парафини. След това реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се разделя чрез ректификация на C₁₁-C₁₈ керосин и C₁₉-C₂₄ дизелови фракции, свободни от ароматни съединения. Добивът на C₁₀-C₂₄ парафини, по отношение на олигомеризирани C₅-C₇ олефини, надхвърля 99%. Резултатите от изследванията, извършени с помощта на хроматография-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от терт-амил, терт-хексил и терт-хептил алкохоли, съдържа 101 различни C₁₀-C₂₀ изомера и не съдържа линейни въглеводороди.

Пример 22. Получаване на керосин от смес от пропилов и 2-метил пентилов алкохол.

Смес от пропилов и 2-метил пентилов алкохол в моларно съотношение (1,0-1,5):1 се дехидратира в контакт с катализатора гама Al₂O₃ при температура от 350 до 450°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получената смес от олефини (C₃H₆ + C₆H₁₂) се отделя от водата и се подава при температура от 250 до 350°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% от ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5 -5,0% Zn и 0,1 -1,5% Се. Тези условия осигуряват олигомеризация на пропилен и хексени, за да се получат C₆-C₂₄ олефини. Нереагиралите пропилен и хексени се дестилат от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от източника на пропилен и хексени, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията в

реактора за хидрогениране се подава водород при температура 120-150 ° C и налягане 4,0-5,0 МПа. Ненаситените C₆-C₂₄ съединения, получени в етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C₆-C₂₄ парафини. След това реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се разделя чрез ректификация на C₁₁-C₁₈ керосин, както и C₆-C₁₀ бензинови и C₁₉-C₂₄ дизелови фракции със съдържание на ароматни съединения не повече от 5,0% маса.

Пример 23. Получаване на керосин от смес от пропилов, изобутилов, 2-метил пентилов и 2-етил хексилов алкохол.

Смес от пропилов, изобутилов, 2-метил пентилов и 2-етил хексилов алкохол в моларно съотношение (1,0-1,5):1:1:(1,0-1,5) се дехидратира в контакт с катализатора гама Al₂O₃ при температура от 350 до 450°C и налягане от 1.0 до 2.0 МПа. Получената смес от олефини (C₃H₆ + C₄H₈ + C₆H₁₂ + C₈H₁₆) се отделя от вода и се насочва при температура от 250 до 350°C и налягане от 3,0 до 5,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с гранулиран катализатор, съдържащ при най-малко 95% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Ce. Тези условия осигуряват олигомеризация на пропилен, изобутилен, изохексени и изооктени, за да се получат C₆-C₂₄ олефини. Нереагиралият пропилен и изобутилен се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходния пропилен и изобутилен, се подава за хидрогениране в реактор с непрекъснат поток, оборудван с катализатор, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Едновременно с продуктите на олигомеризацията в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 200°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. Ненаситените C₆-C₂₄ съединения, получени в етапа на олигомеризация, се хидрогенират в C₆-C₂₄ парафини. Споменатите C₆-C₂₄ парафини се разделят чрез ректификация на фракции C₁₁-C₁₈ керосин, C₆-C₁₀ бензин и C₁₉-C₂₄ дизел. Таблицы 3, 4 и 5 демонстрират свойствата на въглеводородните фракции,

получени чрез метода от изобретението и имащи съдържание на ароматно съединение не повече от 5% маса. Добивът на C_6-C_{24} парафини, по отношение на олигомеризирани C_3-C_8 олефини, надвишава 99%.

Резултатите от изследванията, проведени с помощта на хроматографско-масспектроскопия, показват, че керосинът, получен от пропилов, изобутилов, 2-метил пентилов и 2-етил хексилов алкохол, съдържа 134 различни C_8-C_{18} изомери, като 4,2% маса от тях са линейни въглеводороди.

Таблица 3. Свойства на бензина от пример 23.

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за бензина от пример 23
От изследване октаново число RON	EN ISO 5164		мин 95	96.5
Моторно октаново число MON	EN ISO 5163		мин 85	92.3
Дестилация:				
Първоначална точка на кипене IBP	EN ISO 3405	°C	мин 30	30.6
% пб възстановено при 70C	EN ISO 3405	% об.	20 - 52	22.6
% об. възстановени при 100C	EN ISO 3405	% об.	46 - 72	46.8
% об. възстановено при 150C	EN ISO 3405	% об.	мин 75	85.7
Крайна точка на кипене FBP	EN ISO 3405	°C	макс 210	180.8
Остатък	EN ISO 3405	% об.	макс 2.0	1.2

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за бензина от пример 23
Наситено парно налягане	EN 13016	kPa	мин 45 макс 100	56.7
Плътност при 15°C	EN ISO 3675	kg/m ³	720 - 775	731.6
Олефини	EN ISO 22854	% об.	макс 18.0	< 0.3
Бензен	EN ISO 22854	% об.	макс 1.0	< 0.1
Ароматен въглеводород	EN ISO 22854	% об.	макс 35	< 0.5
Кислород	EN ISO 22854	% масов	макс 3.7	< 0.1
Корозия на медна лента	EN ISO 2160	рейтинг	клас 1	1A
Сяра	EN ISO 20846	mg/kg	макс 10.0	< 0.1
Присъствие еластично вещество неизмит	EN ISO 6246	mg/100ml	макс 5	1.5
Присъствие еластично вещество, измит разтворител	EN ISO 6246	mg/100ml	макс 5	< 1.0

Таблица 4. Свойства на реактивно гориво от пример 23.

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от реактивно гориво от пример 23
Киселинни число	ASTM D 3242	mg KOH/g	макс 0,015	0,004
Плътност при 15°C	ASTM D 4052	kg/m ³	775 - 840	

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от реактивно гориво от пример 23
				780.6
Съдържание на моноароматни вещества	ASTM D 6379	% об.	мин 8 макс 25	< 1.0
Съдържание на полиароматни вещества	EN 12916	% тегл/тегл		< 0.1
Олефили	ASTM D 1319	% об.		1.0
Дестилация IBP	ASTM D 86	°C		168.5
Температура @ 10% рес.	ASTM D 86	°C	макс 205	179.6
Температура @ 20% рес.	ASTM D 86	°C		192.4
Температура @ 50% рес.	ASTM D 86	°C		203.9
Температура @ 90% рес.	ASTM D 86	°C		234.4
Дестилация FBP	ASTM D 86	°C	макс 300	241.4
Остатък	ASTM D 86	% об	макс 1.5	1.1
Загуба	ASTM D 86	% об.	макс 1.5	0.6

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от реактивно гориво от пример 23
Сярно съдържание	ASTM D 5453	mg/kg	макс 0.3	< 0.1
Точка на възпламеняване Abel	IP 170	°C	мин 38	53.5
Точка на замръзване	ASTM D 2386	°C	Макс минус 47	< минус 85
Присъствие на еластични вещества	ASTM D 381	mg/100ml	макс 7	< 0.1
Димна точка	ASTM D 1322	mm	мин 25	32.0
Водна реакция	ASTM D 1094			1b
Индекс на водно разделяне (MSEP)	ASTM D 3948		мин 85	92
Партикулатно замърсяване лаб. тест	ASTM D 5452	mg/l	макс 10	0.72
Корозия на медна лента	ASTM D 130	2h/100°C	клас 1	1A
Цвят (Saybolt)	ASTM D 156		мин 25	30
Проводимост (без антистатични средства)	ASTM D 2624	pS/m	макс 600	<1
JFTOT 260°C, 2.5h	ASTM D 3241	mmHg	макс 25	<1
JFTOT	ASTM D 3241	рейтинг	макс 85	41

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от реактивно гориво от пример 23
JFTOT	ASTM D 3241	ml		460
JFTOT	ASTM D 3241	°C	мин 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD mm	макс 0.85	0.67
Специфична енергия	ASTM D 3338	MJ/kg	мин 42.8	43.86
Вискозитет@-20°C	ASTM D 445	mm ² /s	макс 8.0	5,631

Таблица 5. Свойства на дизела от пример 23.

Свойство	Метод	Единици	Граница	Резултати за дизел от пример 23
Цетаново число	EN ISO 4264		Мин 51	59.2
Цетанов индекс (изчислено)	ISO 6245		Мин 46	64.6
Плътност при 15°C	ISO 12185	kg/m ³	800 - 845	814.1
Съдържание на моноароматни вещества	SS-EN 12916	% об.	Макс 8.0	4.7
Съдържание на полиароматни вещества	SS-EN 12916	% об.	Макс 8.0	< 0.02

Свойство	Метод	Единици	Граница	Резултати за дизел от пример 23
Фракционен състав:	ISO 3405			
Възстановено при 180°C,	ISO 3405	% об.	Макс 10	< 0.1
Възстановено при 250°C,	ISO 3405	% об.	Макс 65	19.7
Възстановено при 340°C,	ISO 3405	% об.	Мин 95	> 98.0
95% об. възстановено при температура	ISO 3405	°C	Макс 360	291.6
Сярно съдържание	ISO 20846	mg/kg	Макс 10	3
Точка на възпламеняване	EN ISO 2719	°C	Мин 55	88.0
Съдържание на пепел	ISO 6245	% масов	Макс 0.010	0,001
Водно съдържание	EN ISO 12937	% масов	Макс 0.020	0,0028
Партикулатно вещество	EN 12662	mg/kg	Макс 24	6.5
Корозия на медна лента	ASTM D	рейтинг	клас 1	1A
Студена филтрация Точка на запушване	EN 116	°C	Макс минус 44	минус 48
Точка на замъгляване	EN 23015	°C	Макс минус 34	< минус 52
Вискозитет@ 40°C,	ISO 3104	mm2/s	1.500 - 4.000	3,000

Свойство	Метод	Единици	Граница	Резултати за дизел от пример 22
Стабилност на окисление 20 h	ISO 12205	g/m ³	Макс 25	2
HFRR Wear Scar (Смазваща способност)	ISO 12156	µm	Макс 460	443

Пример 24. Получаване на тертамил етилов етер от терт-амилов и етилов алкохол.

Полученият по изобретената технология трет-амилов алкохол (2-метил-2-бутанол) се дехидратираща при контакт с катализатора гама Al_2O_3 при температура 100-150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получените пентени C_5H_{10} се отделят от вода, смесват се с етилов алкохол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в моларно съотношение 1 : (1.1 -1.5) и се подават при температура от 50 до 100°C и налягане 0.5-1.0 МПа към реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Натоварването на катализатора е 0,5 до 1,0 литра разтвор на пентени в етилов алкохол на 1,0 литър катализатор, времето за контакт на разтвор на пентени в етилов алкохол с йонообменната смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор е 30 до 60 минути. Реакционната маса, получена на етапа на етерификация, се насочва към ректификация, където етилов алкохол се отделя от етилов трет-амилов етер. Степента на превръщане на пентените в етил терт-амилов етер надвишава 99%. Нереагиралият етилов алкохол се връща обратно в процеса до етапа на смесване с пентени. Терт-амил етилов етер се използва за получаване на стандартен бензин без ароматни съединения.

Пример 25. Получаване на стандартен бензин, съдържащ етери.

За получаване на стандартен бензин без ароматни съединения се използва бензиновата фракция на парафините, получена по технологията съгласно изобретението, и тертамил етилов етер, получен по метода от предходния пример. Бензиновата фракция на парафините, съдържаща C_3 - C_{10} въглеводороди, се смесва с тертамил етилов етер във всяко обемно съотношение, което не нарушава границите за съдържание на кислород в бензина, предписани от съответните стандарти. Концентрации от 15%-22% обемни на тертамил етилов етер в крайната смес с C_3 - C_{10} парафини са предпочитани за бензини, произведени по технологията от изобретението. Таблица 6 показва основните свойства на бензина, който не съдържа ароматни съединения. Бензинът, получен от бензиновата фракция на парафини и тертамил етилов етер, произведен по технологията съгласно изобретението, се характеризира с високи октанови числа. Съдържание от 20,0% обемни на тертамил етилов етер и 80,0% обемни от бензиновата фракция, както е показано в Пример 23, осигурява октаново число RON = 100,9 MON = 93,8. Съдържанието на кислород в такъв бензин е по-малко от 3,0% тегл.

Таблица 6. Свойства на бензина от пример 25.

Свойства	Метод	Единици	Граници	Резултат за бензин от пример 25
Изследователско октаново число RON	EN ISO 5164		Мин 95	100.9
Моторно октаново число MON	EN ISO 5163		мин 85	93.8
Дестилация:				
Първоначална точка на кипене IBP	EN ISO 3405	°C	мин 30	32.4

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за бензин от пример 25
% об. възстановено при 70C	EN ISO 3405	% об.	10 - 50	25.4
% об. възстановено при 100C	EN ISO 3405	% об.	35 - 71	37.8
% об. възстановено при 150C	EN ISO 3405	% об.	Мин 60	83.3
Крайна точка на кипене FBP	EN ISO 3405	°C	Макс 210	177.5
Остатък	EN ISO 3405	% об.	Макс 2.0	1.1
Наситено парно налягане	EN 13016	kPa	Мин 45 Макс 100	59.0
Плътност при 15°C	EN ISO 3675	kg/m ³	720 - 775	737.3
Олефини	EN ISO 22854	% об.	Макс 18.0	< 0.1
Бензен	EN ISO 22854	% об.	Макс 1.0	< 0.1
Ароматен въглеродород	EN ISO 22854	% об.	Макс 35	< 0.5
Кислород	EN ISO 22854	% mass	Макс 3.7	2.99
Корозия на медна лента	EN ISO 2160	rating	клас 1	1A
Сяра	EN ISO 20846	mg/kg	Макс 10.0	< 0.1
Присъствие еластично вещество, неизмито	EN ISO 6246	mg/100ml	Макс 5	0.6

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат за бензин от пример 25
Присъствие еластично вещество, неизмито с разтворител	EN ISO 6246	mg/100ml	Макс 5	< 0.5

Пример 26. Получаване на етери от третични C₅-C₆ алкохоли и етанол.

Смес от третични C₅-C₈ алкохоли, получени чрез теломеризация, бяха изпратени за ректификация за изолиране на третични C₅-C₆ алкохоли. C₅-C₆ третичните алкохоли след това се дехидратират, за да се получат съответните C₅-C₆ олефини. Получените C₅-C₆ олефини се охлаждат и подават при температура от 50 до 100°C и налягане от 0,5-1,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, оборудван с йонообменна смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор. Заедно с C₅-C₆ олефини, етилов алкохол се доставя в реактора в моларно съотношение (C₅H₁₀ + C₆H₁₂):C₂H₅OH = 1:(1.0-1.1). Времето за контакт на C₅-C₆ олефиновия разтвор в етилов алкохол с йонообменната смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, като катализатор е от 30 до 60 минути. Реакционната маса, получена на етапа на етерификация, се изпраща на ректификация за отделяне на нереагирания етилов алкохол от тертамил етил и тертексил етил етери. Степента на превръщане на C₅-C₆ олефини в етил тертамил и етил тертексил етери надвишава 99%. Нереагираният в реакцията на етерификация етилов алкохол се връща обратно в процеса до етапа на смесване с C₅-C₆ олефини. Етил тертамил и етил тертексил етери се използват за производство на бензин с октаново число най-малко 100. Пример 27. Получаване на бензин с октаново число най-малко 100 и съдържание на кислород не повече от 2,7% от масата. За производството на бензин с октаново число най-малко 100 и съдържание на кислород не по-високо от 2,7% маса е необходимо да се използва C₃-C₁₀

бензинова фракция на парафините, получена по технологията на изобретението, както и тертамил етил и тертексил етил етери, получено, както е описано в предишния пример. Освен това, за производството на бензин с октаново число най-малко 100 и съдържание на кислород не повече от 2,7 тегл.%, е необходимо да се използват C_7-C_9 ароматни съединения, получени по изобретената технология. Бензиновата фракция на парафините, съдържаща C_3-C_{10} въглеводороди, се смесва с тертамил етил и тертексил етил етери в произволно обемно съотношение, което не нарушава ограниченията за съдържание на кислород в бензина, определени от съответния стандарт EN228. Предпочитаните обемни концентрации за бензини с октаново число най-малко 100 са 15%-25% тертамил етил и тертексил етил етери в крайния състав с C_3-C_{10} парафини и C_7-C_9 ароматни съединения.

Таблица 7 показва основните свойства на бензина с октаново число най-малко 100 и съдържание на кислород не повече от 2,7% масови.

Таблица 7. Свойства на бензина от пример 27.

Свойство	метод	Единици	Граници	Резултат за бензин от пример 27
Изследователско октаново число RON	EN ISO 5164		Мин 95	100.1
Моторно октаново число MON	EN ISO 5163		Мин 85	93.6
Дестилация:				
Първоначална точка на кипене IBP	EN ISO 3405	°C	Мин 30	36.4
% об. възстановено при 70C	EN ISO 3405	% об.	10 - 50	17.9
% об. възстановено при 100C	EN ISO 3405	% об.	35 - 71	42.7

Свойство	метод	Единици	Граници	Резултат за бензин от пример 27
% об. възстановено при 150C	EN ISO 3405	% об.	Мин 60	84.1
Крайна точка на кипене FBP	EN ISO 3405	°C	Макс 210	178.4
Остатък	EN ISO 3405	% об.	Макс 2.0	1.2
Наситено парно налягане	EN 13016	kPa	45 - 100	58.0
Плътност при 15°C	EN ISO 3675	kg/m ³	720 - 775	757.6
Олефини	EN ISO 22854	% об.	Макс 18.0	< 0.1
Бензен	EN ISO 22854	% об.	Макс 1.0	< 0.1
Ароматен въглеродород	EN ISO 22854	% об.	Макс 35	7.5
Кислород	EN ISO 22854	% mass	Макс 2.7	2.65
Корозия на медна лента	EN ISO 2160	rating	клас 1	1A
Сяра	EN ISO 20846	mg/kg		< 0.1
Присъствие еластично вещество, неизмито	EN ISO 6246	mg/100ml	Макс 5	0.6
Присъствие еластично вещество, неизмито с разтворител	EN ISO 6246	mg/100ml	Макс 5	< 0.5

Пример 28 Получаване на етери от третични C₇-C₈ алкохоли и n-бутилови алкохоли

Смес от третични C₅-C₈ алкохоли, получени чрез теломеризация, беше изпратена за ректификация за изолиране на третични C₇-C₈ алкохоли. След това третичните алкохоли се дехидратират, за да се получат съответните C₇-C₈ олефини. Така получените C₇-C₈ олефини се охлаждат и подават при температура от 50 до 100°C и налягане от 0,5-1,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, където йонообменната смола под формата на катионен обменник Амберлит 15, тъй като беше зареден катализатор. Заедно с олефините C₇-C₈ в реактора се подава n-бутилов алкохол, получен по технологията съгласно изобретението, в моларно съотношение $(C_7H_{14} + C_8H_{16}):C_4H_9OH = 1:(1.0-1.1)$. Времето за контакт на C₇-C₈ олефиновия разтвор в n-бутилов алкохол с йонообменната смола под формата на катионообменник Амберлит 15, като катализатор е от 30 до 60 минути. Реакционната маса, получена в процеса на етерификация, се насочва към ректификация, където n-бутиловият алкохол се отделя от терт-хептил бутил и терт-октил бутил етери. Степента на превръщане на C₇-C₈ олефин в терт-хептил бутил и терт-октил бутил етери надвишава 99%. Нереагиралият в реакцията на етерификация бутилов алкохол се отделя чрез ректификация в ректификационна колона и се връща обратно в процеса към етапа на смесване с C₇-C₈ олефини. Терт-хептил бутиловите и терт-октил бутиловите етери се използват за производство на дизелово гориво, съдържащо кислородни въглеводороди.

Пример 29. Производство на стандартно дизелово гориво, съдържащо кислородни въглеводороди.

За производството на стандартно дизелово гориво, съдържащо кислород-съдържащи въглеводороди, е необходимо да се използва дизелова фракция на C₁₉-C₂₄ парафини, получени по изобретената технология. Освен това като кислородсъдържащи въглеводороди на това дизелово гориво се използват терт-хептилбутил и терт-октилбутил етери.

Методът за получаване на терт-хептил бутил и терт-октил бутил етери е описан в предишния пример. Дизеловата фракция на парафините, съдържаща $C_{19}-C_{24}$ въглеводороди, се смесва с терт-хептил бутил и терт-октил бутил етери във всяко съотношение, което не нарушава изискванията на съответните стандарти за дизелови горива. Предпочитаната концентрация за дизелови горива, произведени по изобретателската технология, е от 5% до 15% обемни от общото количество терт-хептил бутил и терт-октил бутил етери в крайната смес с $C_{19}-C_{24}$ парафини. Таблица 8 показва основните свойства на дизеловото гориво, съдържащо смес от трет-хептилбутил и трет-октилбутил етери в количество 10 об. .%. от крайната смес с $C_{19}-C_{24}$ парафини.

Таблица 8. Свойства на дизелово гориво от пример 29.

Свойство	метод	Единици	Граници	Резултати за дизелово гориво от пример 29
цетаново число	EN ISO 4264		Мин 51	54.6
Цетанов индекс (изчислено)	ISO 6245		Мин 46	61.7
Плътност при 15°C	ISO 12185	kg/m ³	800 - 845	817.0
съдържание на моноароматни съединения	SS-EN 12916	% об.	Макс 8.0	3.5
Съдържание на полиароматни съединения	SS-EN 12916	% об.	Макс 8.0	< 0.01
Фракционен състав:	ISO 3405			
възстановено при 180°C,	ISO 3405	% об.	Макс 10	< 0.1

Свойство	метод	Единици	Граници	Резултати за дизелово гориво от пример 29
възстановено при 250°C,	ISO 3405	% об.	Макс 65	29.9
възстановено при 340°C,	ISO 3405	% об.	Мин 95	> 98
95% об. възстановено при температура	ISO 3405	°C	Макс 360	314.3
съдържание на сяра	ISO 20846	mg/kg	Макс 10	< 2
точка на възпламеняване	EN ISO 2719	°C	Мин 55	88.5
съдържание на пепел	ISO 6245	% mass	Макс 0.01	< 0.001
Водно съдържание	EN ISO 12937	% mass	Макс 0.020	0.0102
Партикулатно вещество	EN 12662	mg/kg	Макс 24	0.76
Корозия на медна лента	ASTM D	rating	class 1	1A
студено филтруване точка на запушване	EN 23015	°C	Макс минус 32	минус 33
точка на замъгляване	EN 116	°C	Макс минус 22	минус 31
вискозитет@ 40°C,	ISO 3104	mm ² /c	1.500 - 4.000	2,852
стабилност на окисление 20 h	ISO 12205	g/m ³	Макс 25	18
HFRR Wear Scar (смазващи свойства)	ISO 12156	µm	Макс 460	396

Пример 30. Производство на етери от третични C_7 - C_8 алкохоли и 2-етил хексиллов алкохол.

Смес от третични C_5 - C_8 алкохоли, получени чрез теломеризация, беше изпратена за ректификация за изолиране на третичните C_7 - C_8 алкохоли. След това изолираните алкохоли се дехидратират, за да се получат съответните C_7 - C_8 олефини. Получените C_7 - C_8 олефини се охлаждат и подават при температура от 50 до 100°C и налягане от 0,5 до 1,0 МРа в реактор с непрекъснат поток, където катализаторът, който е йонообменна смола, в този случай катионът топлообменник Амберлит 15, беше зареден. Заедно с C_7 - C_8 олефините, 2-етил хексиллов алкохол, получен по изобретената технология, се доставя в реактора в моларно съотношение $(C_7H_{14} + C_8H_{16}):C_8H_{17}OH = 1:(1.1 - 1.5)$. Времето за контакт на разтвора на C_7 - C_8 олефини в 2-етил хексиллов алкохол с катализатора, който е йонообменна смола, в този случай катионният обмен е 45 до 60 минути. Реакционната маса, получена на етапа на етерификация, се насочва към ректификация, където 2-етил хексиллов алкохол се отделя от получените трет-хептил 2-етил хексил и трет-октил 2-етил хексил етери. Степента на превръщане на C_7 - C_8 олефин в трет-хептил 2-етил хексил и трет-октил 2-етил хексил етери надвишава 90%. Смес от 2-етил хексиллов алкохол и нереагирани C_7 - C_8 олефини се изолира в ректификационната колона и се връща обратно в процеса до етапа на етерификация. Терт-хептил 2-етил хексил и трет-октил 2-етил хексил етери се използват за получаване на дизелово гориво, включващо в състава си кислородсъдържащи въглеводороди в количество не по-малко от 20 об. %.

Пример 31. Производство на дизелово гориво, включващо в състава си въглеводороди, съдържащи кислород, в количество не по-малко от 20 % об. .

За производството на дизелово гориво, съдържащо в състава си кислородсъдържащи въглеводороди в количество не по-малко от 20 об. %, е необходимо да се използва парафиновата фракция C_{19} - C_{24} , получена по

технологията съгласно изобретението. Освен това, за производството на споменатото дизелово гориво е необходимо да се използват терт-хептил бутил и терт-октил бутилови етери, както и терт-хептил 2-етил хексил и терт-октил 2-етил хексил етери. Методите за получаване на споменатите етери са описани в Примери 28 и 30.

Парафиновата фракция, съдържаща C_{19} - C_{24} въглеводороди, се смесва с трет-хептил бутил и трет-октил бутилови етери, както и трет-хептил 2-етил хексил и трет-октил 2-етил хексил етери. Смесването се извършва по начин, осигуряващ съответствие на свойствата на получените въглеводородни смеси с изискванията на действащите стандарти за дизелово моторно гориво. Предпочитаната концентрация за дизелови горива, произведени по технологията от изобретението и включващи споменатите етери, е от 10% до 20% обемни от общото количество на всички етери в крайната смес с C_{19} - C_{24} парафини. Таблица 9 показва основните свойства на дизеловото гориво, съдържащо не по-малко от 20% об. на въглеводороди, съдържащи кислород.

Таблица 9. Свойства на дизелово гориво от пример 31

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от дизелово гориво от пример 31
цетаново число	EN ISO 5165		Мин 51	59.8
Цетанов индекс (озчислено)	EN ISO 4264		Мин 46	66.2
Плътност при 15°C	EN ISO 12185	kg/m ³	820 - 845	820.8
съдържание на моноароматни съединения	SS-EN 12916	% об.	Макс 8.0	< 0.1

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултати от дизелово гориво от пример 31
Carbon Остатък Micro (10%)	ISO 10370	% mass	Макс 0.30	< 0.02
фракционен състав:	EN ISO 3405			
възстановено при 250°C,	EN ISO 3405	% об.	Макс 65	33.3
възстановено при 350°C,	EN ISO 3405	% об.	Мин 85	> 98.5
95% об. възстановено при температура	EN ISO 3405	°C	Макс 360	314.8
съдържание на сяра	EN ISO 20846	mg/kg	Макс 10	< 2
точка на възпламеняване	EN ISO 2719	°C	Мин 55	88.0
съдържание на пепел	EN ISO 6245	% mass	Макс 0.010	< 0.001
Водно съдържание	EN ISO 12937	% mass	Макс 0.020	11
Партикулатно вещество	EN 12662	mg/kg	Макс 24	16
Корозия на медна лента	EN ISO 2160	rating	class 1	1A
студено филтруване точка на запусване	EN 23015	°C	Макс минус 38	40
точка на замъгляване	EN 116	°C	Макс минус 28	39

Свойство	Метод	Единици	Граници	Разлика от дизелово гориво от пример 31
вискозитет@ 40°C,	EN ISO 3104	mm ² /c	1.500 - 4.000	2,988
стабилност на окисление 20 h	EN ISO 12205	g/m ³	Макс 25	22
HFRR Wear Scar (смазващи свойства)	ISO 12156	µm	Макс 460	419

Пример 32. Получаване на 100% биологичен керосин от етанол, в пълно съответствие с всички изисквания на действащия стандарт Jet A1. Смес от терт-амил, терт-хексил, терт-хептил и терт-октил алкохоли в моларно съотношение 1:1:1:1 се дехидратира в контакт с гама Al₂O₃ катализатора при температура от 100 до 150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа. Получената смес от олефини (C₅H₁₀ + C₆H₁₂ + C₇H₁₄ + C₈H₁₆) се отделя от водата и се подава при температура от 100 до 150°C и налягане от 1,0 до 2,0 МПа в реактор с непрекъснат поток, където катализатор, който е йонообменна смола, в този случай катионообменник Амберлит 15, се зарежда. При тези условия пентените, хексените, хептените и октените се олигомеризират, като се получават C₁₀-C₂₄ олефини. Нереагиралите пентени, хексени, хептени и октени се дестилират от реакционната маса, получена чрез олигомеризация, и се връщат обратно в процеса. Реакционната маса, свободна от изходните пентени, хексени, хептени и октени, се насочва за хидрогениране към реактор с непрекъснат поток, където се зарежда катализаторът, състоящ се от оксидите NiO, CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1:1. Заедно с продуктите на олигомеризацията в реактора за хидрогениране се подава водород при температура от 120 до 150°C и налягане от 4,0 до 5,0 МПа. В хода на хидрогенирането ненаситените C₁₀-C₂₄ съединения, получени в етапа на олигомеризация, се

превръщат в C_{10} - C_{24} парафини. Реакционната маса, получена на етапа на хидрогениране, се насочва към ректификация, където се разделя на керосин и дизелови фракции, свободни от ароматни съединения.

Ненаситените C_2 - C_5 въглеводороди, получени на етапа на дехидратация на съответните C_2 - C_5 алкохоли, се подават към реактора за ароматизиране. Ароматизирането на ненаситените въглеводороди се извършва при температура от 350 до 450°C и налягане от 0,5 до 2,0 МПа в реактор с непрекъсната работа в присъствието на хетерогенен зеолит-съдържащ катализатор съгласно изобретението, съдържащ най-малко 93% ZSM- 5, модифициран с 3,5 до 7,0% Zn. В хода на ароматизирането ненаситените C_2 - C_5 въглеводороди се превръщат в ароматни съединения C_7 - C_{12} . Реакционната маса, получена на етапа на ароматизиране, се изолира от газообразните продукти, които са смес от водород и C_1 - C_4 парафини, и се насочва към ректификация, където се разделя на две фракции: C_7 - C_8 ароматни въглеводороди и C_9 - C_{12} ароматни въглеводороди. C_7 - C_8 ароматните въглеводороди се използват за производството на бензин, докато C_9 - C_{12} ароматните въглеводороди се използват за производството на керосин. Фракцията C_{11} - C_{18} керосин парафини, изолирана от C_{10} - C_{24} парафини, се смесва с ароматните съединения по такъв начин, че концентрацията на ароматните въглеводороди в крайният състав на керосина е в диапазона от 8 об. до 25% об. Таблица 10 показва основните свойства на 100% биологичен керосин, произведен от етанол, който е в пълно съответствие с всички изисквания на действащия стандарт Jet A1.

Таблица 10. Свойства на реактивно гориво от пример 32

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат от реактивно гориво от пример 32
Киселинно число	ASTM D 3242	mg KOH/g	Макс 0.015	0,007

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат от реактивно гориво от пример 32
Плътност при 15°C	ASTM D 4052	kg/m ³	775 - 840	789.5
съдържание на моноароматни съединения	ASTM D 1319	% обемни	Мин 8 Макс 25	9.8
Съдържание на полиароматно съединения	EN12916	%тегл./тегл.		< 0.1
Олефини	ASTM D 1319	% об.		1.8
Дестилация IBP	ASTM D 86	°C		169,9
Температура @ 10% рес.	ASTM D 86	°C	Макс 205	183,1
Температура @ 20% рес.	ASTM D 86	°C		187,2
Температура @ 50% рес.	ASTM D 86	°C		201,4
Температура @ 90% рес.	ASTM D 86	°C		223,0
Дестилация FBP	ASTM D 86	°C	Макс 300	235,3
Остатък	ASTM D 86	% об.	Макс 1.5	1,5
Загуба	ASTM D 86	% об.	Макс 1.5	0,2
съдържание на сяра	ASTM D 5453	mg/kg	Макс 0.3	< 0.1
точка на възпламеняване Abel	ASTM D 56	°C	Мин 38	51.0
Точка на замръзване	ASTM D 2386	°C	Макс минус	< минус

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат от реактивно гориво от пример 32
			47	85
Присъствие на еластично вещество	ASTM D 381	mg/100ml	Макс 7	< 1
Точка на димене	ASTM D 1322	mm	Мин 25	35
Водна реакция	ASTM D 1094			1b
Индекс на разделяне на вода (MSEP)	ASTM D 3948		Мин 85	97
Партикулатно замърсяване Лаб. тест	ASTM D 5452	mg/l	Макс 10	0.36
Корозия на медна лента	ASTM D 130	2h/100°C	клас 1	1A
Цвят (Saybolt)	ASTM D 156		Мин 25	30
Проводимост (няма антистатичен агент)	ASTM D 2624	pS/m	Макс 600	<1
JFTOT 2.5h 260°C	ASTM D 3241	mm Hg	Макс 25	<1
JFTOT рейтинг	ASTM D 3241	nm	Макс 85	9
JFTOT	ASTM D 3241	ml		447
JFTOT	ASTM D 3241	°C	Мин 325	325
BOCLE	ASTM D 5001	WSD mm	Макс 0.85	0.69
Специфична енергия	ASTM D 3338	MJ/kg	Мин 42.8	43.75

Свойство	Метод	Единици	Граници	Резултат от реактивно гориво от пример 32
вискозитет@-20°C	ASTM D 445	mm ² /s	Макс 8.0	4,893

ПАТЕНТНИ ПРЕТЕНЦИИ

1. Метод за производство от етанол на моторно гориво, избрано от бензин, керосин и дизел, включващ следните взаимосвързани етапи:
етап 1.1 превръщане на смес от етанол и вода в:
 - изопропанол и C_5 алкохоли;
 - ацеталдехид;
 - смес от C_1 - C_4 парафини и C_2 - C_4 олефини;
 - смес от въглероден диоксид и водород;
етап 1.2 превръщане на сместа от въглероден диоксид и водород, получена в етап 1.1, допълнителен водород и смес от C_1 - C_4 парафини в синтез газ;

етап 1.3 превръщане на етанол и C_3 - C_8 алкохоли, включително C_5 алкохоли, получени от етап 1.1, в:
 - C_2 - C_8 олефини, включително етилен и пропилен;
етап 1.4 превръщане на смес от нереагирал етанол от етап 1.1, изопропанол, получен в етап 1.1, етилен, получен в етап 1.3, като се използва реакция на теломеризация във вторичен бутанол и третични C_5 - C_8 алкохоли, като третичните C_5 и C_7 алкохоли се получават от изопропанола, и третичните C_6 and C_8 алкохоли се получават от етанола, при което полученият вторичен бутанол се насочва към етап 1.3;

етап 1.5 превръщане на C_5 - C_8 третичните алкохоли, получени в етап 1.4, чрез дехидратиране в C_5 - C_8 олефини;

етап 1.6 превръщане на първа част от C_5 - C_8 олефини, получени в етап 1.5, чрез олигомеризация в C_{10} - C_{24} олефини;

етап 1.7 превръщане на C_{10} - C_{24} олефините, получени в етап 1.6, чрез хидрогениране с помощта на водород, получен от етап 1.1, в C_{10} - C_{24} парафини;

етап 1.8 превръщане на синтезния газ, получен в етап 1.2, в етилен, получен в етап 1.3, пропилен, получен в етап 1.3, и ацеталдехидът, получен в етап 1.1, чрез хидроформилиране и алдолна кондензация в смес от C_3 - C_4 алдехиди и C_5 - C_8 алдоли, споменатата смес от C_3 - C_4 алдехиди и C_5 - C_8 алдоли след това се хидрогенира, за да се получи C_3 - C_8 алкохоли, които алкохоли се насочват към етап 1.3 за получаване на C_3 - C_8 олефини, където ацеталдехидът произвежда C_5 алкохол, етиленът от етап 1.3 произвежда C_3 и C_6 алкохоли, а пропиленът от етап 1.3 произвежда C_4 и C_8 алкохоли; и където етиленът и пропиленът от етап 1.3 произвеждат C_7 алкохол;

етап 1.9 превръщане на C_2 - C_8 олефини от етап 1.3, чрез олигомеризация в C_6 - C_{24} олефини;

етап 1.10 превръщане на C_6 - C_{24} олефини, получени в етап 1.9, и водород, чрез хидрогениране в C_6 - C_{24} парафини;

етап 1.11 превръщане на нереагирани C_2 - C_5 олефини от етап 1.9 и сместа от C_2 - C_4 олефини и C_1 - C_4 парафини, получени в етап 1.1, чрез ароматизиране в C_7 - C_{12} ароматни въглеводороди, водород и смес от C_1 - C_4 парафини, където а първата част от получения водород се насочва към етап 1.10, а останалата втора част от получения водород и сместа C_1 - C_4 парафини се насочват към етап 1.2;

етап 1.12 превръщане на останалата втора част от сместа от C_5 - C_8 олефини, получена в етап 1.5, и част от C_2 - C_8 алкохоли от етап 1.3, в C_7 - C_{16} етери; и

етап 1.13 преобразуване на C_{10} - C_{24} парафините, получени в етап 1.7, и C_6 - C_{24} парафините, получени в етап 1.10, в C_6 - C_{10} бензин,

C₁₁-C₁₈ керосин и C₁₉-C₂₄ дизелови фракции от моторно гориво; превръщане на C₇-C₁₂ ароматните въглеводороди, получени в етап 1.11, в C₇-C₈ бензин и C₉-C₁₂ керосин фракции на моторно гориво; и превръщане на C₇-C₁₆ етери, получени в етап 1.12, в C₇-C₁₀ бензин и C₁₁-C₁₆ дизелови фракции на моторно гориво, и също смесване на избрани техни фракции в моторно гориво, избрано от бензин, керосин и дизел.

2. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, където, в етап 1.1, смес от етанол и вода, притежаваща водно съдържание в рамките на 25% - 35% от общия обем на сместа, влиза в контакт при налягане от 0.5-1.5 МПа и температура от 500°C. -515°C, с хетерогенен катализатор, състоящ се от следните метални оксиди: ZnO 60-63% маса, CeO₂ 1-6% маса, MgO 12-18% маса; и Al₂O₃ 13-23% маса, с пропорциите, изчислени по отношение на метален оксид, където сместа от етанол и вода се подава към катализатора при обемна скорост от 0.5-0.9 h⁻¹ като по този начин се получава ацетон; полученият ацетон се изолира от реакционната смес и се хидрогенира при температура 100-150°C и налягане 0,5-0,9 МПа в присъствието на катализатор, състоящ се от CuO и Cr₂O₃ в моларно съотношение 1:1, чрез получен водород от сместа от етанол и вода, като по този начин се получава изопропанолът.
3. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 2, където в етап 1.4 изопропанолът реагира в присъствието на дитертамил пероксид при налягане P = 1.0 -5.0 МПа и температура 100-130°C. °C с етилена и по този начин се превръща в третични C₅ и C₇ алкохоли.
4. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 2, където в етап 1.4 нереагираният етанол от етап 1.1

реагира в присъствието на ди-трет-бутил пероксид или ди-трет-амил пероксид под налягане $P = 1.0-5.0$ МПа и при температура $100-130^{\circ}\text{C}$ с етилена, за да се получи вторичен бутанол, който след това реагира с етилен и се превръща в третични C_6 и C_8 алкохоли.

5. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в етап 1.8 етиленът или пропиленът се превръщат в хидроформирането в присъствието на водоразтворим Rh катализатор с концентрация на метал по отношение на водната фаза от 30 ppm до 50 ppm, при температура $70-90^{\circ}\text{C}$ и налягане $P=1.0-5.0$ МПа в пропанал или n-бутанал и изобутанал, след това смес от пропанал, n-бутанал и ацеталдехидът, получен в етап 1.1, се превръща чрез кръстосана алдолна кондензация в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-7,0% Zn, или гранулиран катализатор, съдържащ най-малко 95% от зеолит ZSM-5, модифициран с 3,5-5,0% Zn и 0,1 -1,5% Ce в смес от $\text{C}_3\text{-C}_4$ алдехиди и $\text{C}_5\text{-C}_8$ алдоли, след това сместа от $\text{C}_3\text{-C}_4$ алдехиди и $\text{C}_5\text{-C}_8$ алдоли се хидрогенира в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от NiO , CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1 : 1 : 1, при температура $150-200^{\circ}\text{C}$ и налягане от $P=4.5-5.0$ МПа, за да се получи сместа от $\text{C}_3\text{-C}_8$ алкохоли.
6. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 5, характеризиращ се с това, че натриеви соли на трифенилфосфин-сулфонова киселина, а именно: от натриева сол на трифенилфосфин-3-сулфонова киселина към тринатриева сол на трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова киселина в тегловно съотношение (10-30):1 към метален Rh се използват

като лиганд в етап 1.8 в хидроформилирането на етилена или пропилена за получаване на водоразтворимия катализатор.

7. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 6, характеризиращ се с това, че за да се увеличи скоростта на реакцията и добивът на изобутанал в етап 1.8, хидроформилирането на пропилен чрез синтез газ се извършва в присъствието на вода - разтворим Rh катализатор, получен съгласно претенция 6; C_2 - C_3 алкохоли се добавят към споменатия катализатор в обемно съотношение $H_2O:(C_2-C_3) = (0,95-0,65):(0,05-0,35)$, докато съотношението на бутанал и изобутанал, получено в реакционната среда, е в диапазона $(n-C_4H_8O):(iso-C_4H_8O) = (2-3):1$
8. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в етап 1.8 етиленът или пропиленът се превръщат в реакцията на хидроформилиране в присъствието на водоразтворим Co катализатор, с концентрация на Co метал по отношение на водната фаза от 0,1% до 1,0%, при температура 120-140°C и налягане $P=2,0-5,0$ MPa, в пропанал, 2-метилпентенал и 2-метилпентанал или в n-бутанал, 2-етилхексенал, 2-етилхексанал и изобутанал, и след това сместа от C_3 - C_4 алдехиди и C_6 - C_8 алдоли са в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1: 1, при температура от 150-200°C и налягане от $P = 4.5-5.0$ MPa хидрогениран за получаване на смес от C_3 - C_8 алкохоли.
9. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 8, характеризиращ се с това, че в етап 1.8 трифенилфосфин-сулфонова киселина натриеви соли, а именно: от трифенилфосфин-3-сулфонова киселина натриева сол до

трифенилфосфин-3,3',3''-трисулфонова кисела тринатриева сол се използват като лиганд в тегловно съотношение (1-30):1 към метал Со в хидроформирането на етилен или пропилен за получаване на водоразтворим Со катализатор.

10. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 9, характеризиращ се с това, че, за да се увеличи скоростта на реакцията и добивът на изобутанал в етап 1.8, при хидроформирането на пропилен C_2-C_3 алкохоли се добавят към катализатора в обемно съотношение $H_2O:(C_2-C_3) = (0,95-0,5):(0,05-0,5)$, където съотношението на бутанал и изобутанал, получени в реакционната среда, е в диапазона от $(n-C_4H_8O):(изо-C_4H_8O) = (2-3):1$.

11. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че, в етап 1.9, C_2-C_8 олефините се олигомеризират в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% ZSM-5 зеолит, модифициран с 3.5 - 7.0 % Zn или хетерогенен катализатор, съдържащ поне 95% зеолит ZSM-5, модифициран с 3,5-5,0% Zn и 0,1-1,5% Се при температура 250-350°C и налягане $P=4,5-5,0$ МПа за получаване на C_6-C_{24} олефините, където нереагиралите C_2-C_5 олефини се отделят чрез ректификация от C_6-C_{24} олефините и се насочват към етап 1.11;
където, в етап 1.10, хидрогенирането на C_6-C_{24} олефини се извършва в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1, при температура 150-200°C и налягане на $P = 4.5-5.0$ МПа за получаване на C_6-C_{24} парафини;
и където, в етап 1.13, C_6-C_{24} парафините се ректифицират за изолиране на C_6-C_{10} парафинова бензинова фракция, $C_{11}-C_{18}$

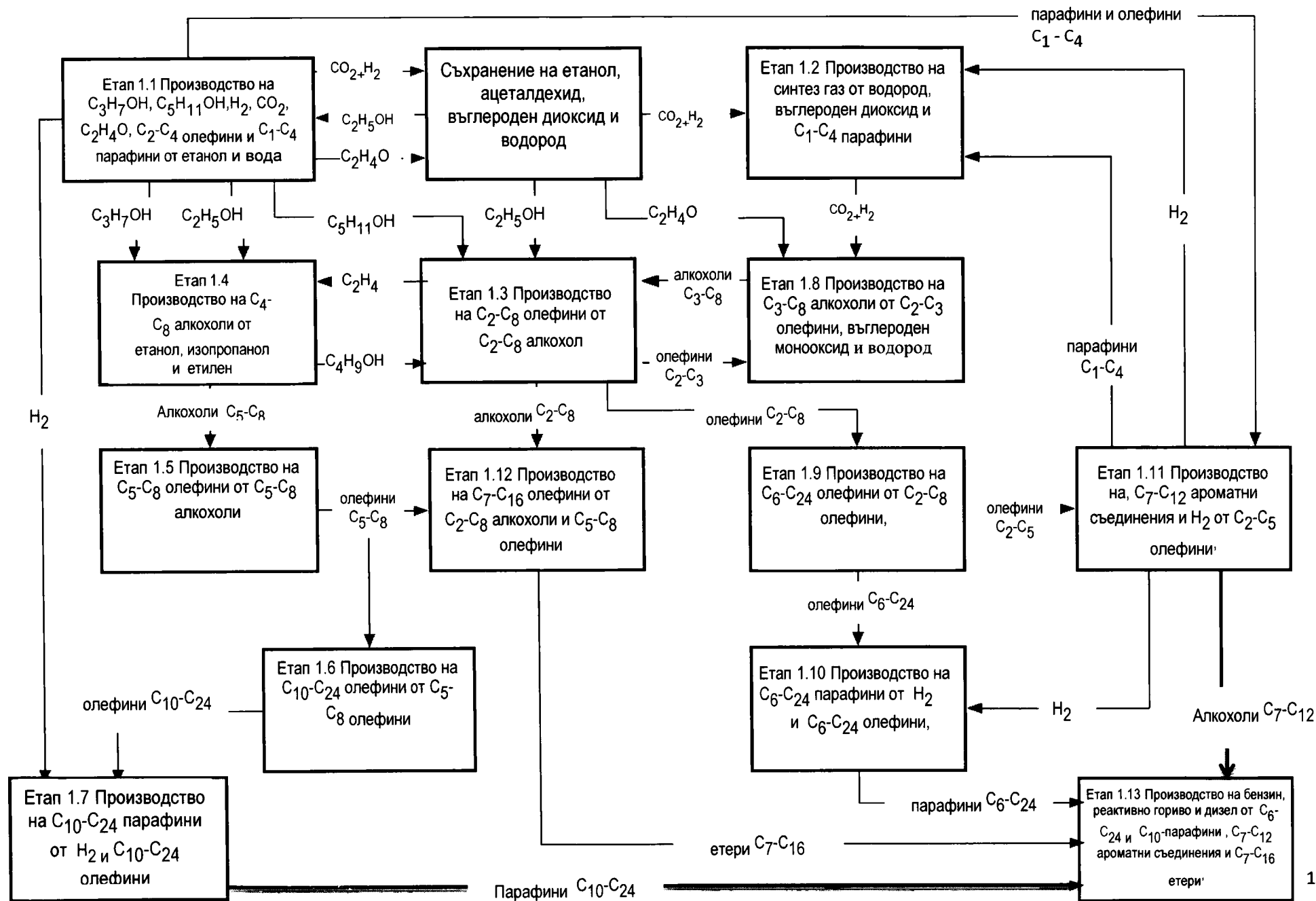
парафинова керосинова фракция и C_{19} - C_{24} парафинова дизелова фракция на моторно гориво.

12. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 11, характеризиращ се с това, че в етап 1.11 нереагиралите C_2 - C_5 олефини се ароматизират заедно в смес с C_2 - C_4 олефини и C_1 - C_4 парафини, в присъствието на хетерогенен катализатор, съдържащ най-малко 93% от ZSM-5 зеолит, модифициран с 3,5-7,0% Zn при температура от 350-450°C и налягане от $P = 0,5$ -2,0 MPa, за да се получат ароматните C_7 - C_{12} съединения,
- и при което в етап 1.13, ароматните C_7 - C_{12} съединения се коригират, за да се изолират C_7 - C_8 ароматно съединение бензинова фракция и C_9 - C_{12} ароматно съединение керосин фракция на моторно гориво.
13. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в етап 1.6, C_5 - C_8 олефините се олигомеризират с помощта на йонообменна смола под формата на катионен обменник, за предпочитане Amberlite 15, като катализатор, при температура от 70-120°C и налягане $P = 1.0$ -2.0 MPa, и
- където, в етап 1.7, C_{10} - C_{24} олефините се хидрогенират в присъствието на хетерогенен катализатор, състоящ се от NiO, CuO и Cr_2O_3 в моларно съотношение 1:1:1 при температура 150-200°C и налягане $P = 4,5$ -5,0 MPa, за да се получи сместа от C_{10} - C_{24} парафини, и
- където, в етап 1.13, C_{10} - C_{24} парафините се коригират, за да се изолират C_{11} - C_{18} парафинова керосинова фракция и C_{19} - C_{24} парафинова дизелова фракция на моторно гориво, където останалите C_{10} парафини се смесват с C_6 - C_{10} парафинова

бензинова фракция на моторно гориво , получен в етап 1.13 чрез ректификация на C_6 - C_{24} парафините.

14. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 13, характеризиращ се с това, че в етап 1.12 етерификацията се извършва върху смес от C_5 - C_8 олефини и C_2 - C_8 алкохол, като се използва като катализатор йонообменна смола под формата на катионен обменник, за предпочитане Amberlite 15, при температура 70-120°C и налягане $P = 1.5-2.0$ МПа, за да се получат C_7 - C_{16} етери, и при което, в етап 1.13, получените C_7 - C_{16} етери се ректифицират за изолиране на C_7 - C_9 етерна фракция за производство на бензин и C_{10} - C_{16} етерна фракция за производство на дизел.
15. Метод за производство на моторно гориво от етанол съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че в етап 1.13, за да се получи керосин, напълно отговарящ на изискванията на текущия стандарт Jet A-1, C_{11} - C_{18} парафините се изолират от сместа C_6 - C_{24} парафини получени от етап 1.10, C_{11} - C_{18} парафини се изолират от сместа от C_{10} - C_{24} парафини, получени в етап 1.7, и ароматни C_9 - C_{12} въглеводороди, се изолират от сместа C_7 - C_{12} ароматни въглеводороди, получена в етап 1.11 и изолираните C_{11} - C_{18} парафини и ароматните C_9 - C_{12} въглеводороди се смесват така, че концентрацията на ароматните C_9 - C_{12} въглеводороди да е в диапазона от 8-25% об. и така, че полученият керосин ще съдържа най-малко 100 различни въглеводороди и за предпочитане 150 различни въглеводороди, имат точка на дим минимум 30 mm и точка на замръзване максимум минус 80°C.

ЧЕРТЕЖИ



Фигура 1