



(51) МПК

C10L 1/185 (2006.01)*C10L 1/04* (2006.01)*C10L 1/10* (2006.01)*C10L 10/00* (2006.01)*C07C 43/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012123695/04, 08.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.06.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.06.2012

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2013 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 20090270643 A1 29.10.2009 RU
2365617 C1 27.08.2009 DE 4445635 A1
27.06.1996 US 4541836 A1 17.09.1985

Адрес для переписки:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинский пр., 29,
ИНХС РАН, Рук. пат. гр. Г.Ф. Иванова

(72) Автор(ы):

Хаджиев Саламбек Наирович (RU),

Максимов Антон Львович (RU),

Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович

(RU),

Нехаев Андрей Иванович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Ордена Трудового

Красного Знамени Институт

нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук (ИНХС РАН)

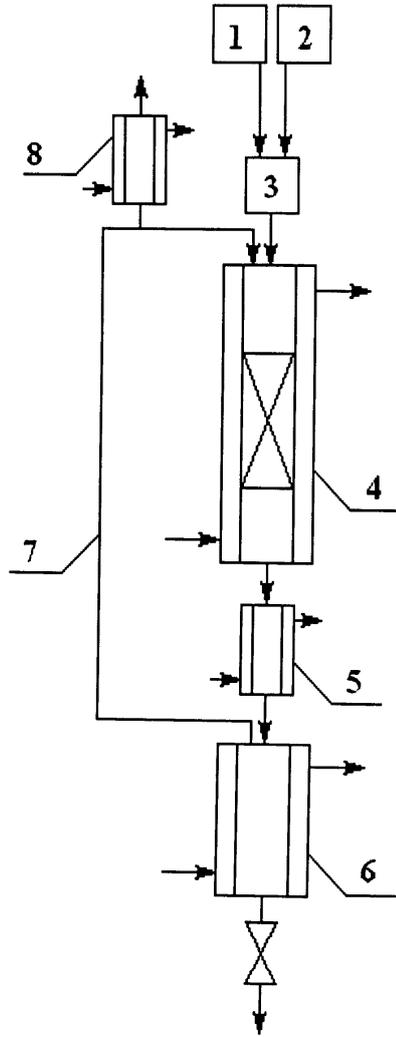
(RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ, ПОВЫШАЮЩИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТОПЛИВ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ (ВАРИАНТЫ)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, в котором взаимодействие глицерина с ацетоном происходит на кислотном катализаторе, причем процесс происходит на гетерогенном катализаторе в одну стадию в проточном реакторе при регулировке подачи реагентов в соотношении глицерин: ацетон (1):(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала как основного продукта, и возвращении непрореагировавшего ацетона в реактор. Также описывается способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, в котором взаимодействие глицерина с ацетоном происходит на кислотном катализаторе, причем при взаимодействии глицерина с ацетоном дополнительно используют трет-бутанол, процесс

происходит на гетерогенном катализаторе в одну стадию в проточном реакторе при регулировке подачи реагентов в соотношении глицерин: трет-бутанол:ацетон (1):(3-5):(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала и трет-бутилового эфира золькетала как основных продуктов, и возвращении непрореагировавших ацетона и трет-бутанола в реактор. Техническим результатом настоящего изобретения является создание эффективных способов получения экологически безопасных высокооктановых оксигенатных добавок к автомобильным и авиационным топливам, высокоцетановых оксигенатных добавок к дизельным топливам, не содержащих глицерина за счет обеспечения полной конверсии глицерина при одностадийности процесса. 2 н.п. ф-лы, 1 ил., 4 табл.



Принципиальная технологическая схема способа получения оксигенатов

Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C10L 1/185 (2006.01)*C10L 1/04* (2006.01)*C10L 1/10* (2006.01)*C10L 10/00* (2006.01)*C07C 43/00* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012123695/04, 08.06.2012

(24) Effective date for property rights:
08.06.2012

Priority:

(22) Date of filing: 08.06.2012

(43) Application published: 20.12.2013 Bull. № 35

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

119991, Moskva, GSP-1, Leninskij pr., 29, INKhS
RAN, Ruk. pat. gr. G.F. Ivanova

(72) Inventor(s):

**Khadzhev Salambek Naibovich (RU),
Maksimov Anton L'vovich (RU),
Ramazanov Dzhamalutdin Nazhmutdinovich
(RU),
Nekhaev Andrej Ivanovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Ordena Trudovogo
Krasnogo Znameni Institut neftekhimicheskogo
sinteza im. A.V. Topchieva Rossijskoj akademii
nauk (INKhS RAN) (RU)**(54) **METHOD OF OBTAINING OXYGENATES INCREASING EXPLOITATION PROPERTIES OF FUELS FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES (VERSIONS)**

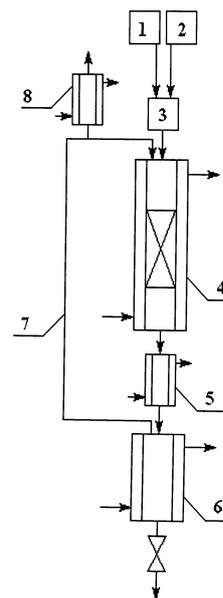
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of obtaining oxygenates which increase exploitation properties of fuels for internal combustion engines, in which the interaction of glycerol with acetone takes place on an acidic catalyst, with the process taking place on a heterogenic catalyst in one stage in the flow reactor with regulation of a reagent supply in a ratio glycerol: acetone (1):5-20) and support in the reactor of a temperature from 35°C to 55°C, volume rate 0.5-1.5 h⁻¹ and atmospheric pressure, with obtaining solketal as the main product, and return of acetone that did not react into the reactor. Also described is a method of obtaining oxygenates which increase exploitation properties of fuels for the internal combustion engines, in which the interaction of glycerol with acetone takes place on an acidic catalyst, with additional application of tert-butanol in interaction of glycerol with acetone, and the process takes place on a heterogenic catalyst in one stage in the flow reactor with regulation of a reagent supply in a ratio glycerol:tert-butanol:acetone (1):(3-5):(5-20) and support in the reactor of a temperature from 35°C to 55°C, volume rate 0.5-1.5 h⁻¹ and atmospheric pressure, with obtaining solketal and tert-butyl ether of solketal as the main products, and return of acetone and tert-butanol that did not react into the reactor.

EFFECT: creation of efficient methods of obtaining environmentally friendly highly active oxygenate additives to automobile and aviation fuels, high-cetane oxygenate additives to Diesel fuels, which do not contain glycerol, due to ensuring complete glycerol conversion in a one-stage process.

2 cl, 1 dwg, 4 tbl



Принципиальная технологическая схема способа получения
оксигенатов
Фиг. 1

Изобретение относится к топливам и топливным композициям, применимым для автомобильных и авиационных двигателей внутреннего сгорания, содержащим кислородсодержащие соединения (оксигенаты), конкретно к получению и применению простых эфиров, в частности кеталей, глицерина в качестве оксигенатов для производства автомобильных и авиационных топлив, не изменяющих своих физико-химических свойств при контакте с водой.

Техническим результатом применения оксигенатов в производстве топлив является снижение токсичности выхлопных газов, а также повышение их детонационной стойкости в случае применения в карбюраторных двигателях и цетанового числа в случае применения в дизельных двигателях.

В настоящее время в связи с национальными программами защиты окружающей природной среды от воздействия автотранспорта в производстве автомобильных топлив и топливных композиций существует устойчивая тенденция перехода от топлив и топливных композиций на основе нефтяных фракций к реформулированным топливам с повышенным содержанием оксигенатов. Повышение содержания оксигенатов в реформулированных бензинах компенсирует исключение из состава автомобильных топлив высокооктановых бензиновых фракций риформинга, алкилирования бензола, термического и каталитического крекинга, содержащих непредельные и ароматические углеводороды, ответственные за продукты сгорания, наносящие наиболее существенный вред людям и окружающей природной среде.

С 2008 г производство авиабензинов в РФ прекращено, однако в Европе и США продолжается производство этилированного авиабензина - топлива для авиации общего назначения. Существующие альтернативы - разработка высокооктанового неэтилированного авиабензина и переход малой авиации на дизельные двигатели. И в том, и в другом случае оксигенаты улучшают эксплуатационные свойства топлив для авиации общего назначения, поскольку могут служить высокооктановыми компонентами бензинов и уменьшают их склонность к смолообразованию, снижают температуру замерзания дизельных топлив, улучшают их смазывающие свойства и уменьшают выброс твердых частиц [WO Pat. Appl. 2005/093 015 Al. 2005. US Pat. Appl. 2004/0025 417 Al. 2004. Пат.РФ 2365617 Cl. 2009. WO Pat. Appl. 2010/151558 Al. 2010. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. // Biores. Techn. 2010. V. 101. №15. P. 6225-6229]. Кеталь глицерина и ацетона (золькеталь) обладает октановым числом смешения 98 [Wessendorf R. // Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1995. Bd. 48. №3. S. 138]. Его добавки в количестве 1 - 5% существенно увеличивают окислительную стойкость бензинов [Mota C.J.A., da Silva C.X.A., Rosenbach N., Jr., et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2733]. По совокупности положительных свойств золькеталь является превосходной добавкой для улучшения качества бензина, дизельного и биодизельного топлива [Vicente G., Melero J.A., Morales G., Paniagua M., Martin E. // Green Chem. 2010. V. 12. P. 899]. Простые эфиры имеют высокие октановые и цетановые числа [Грехов Л.В., Марков В.А. // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. №3 (15). С.62-71].

Широко применяемый с начала 1970-х годов в качестве оксигената метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) имеет ряд существенных недостатков: высокую летучесть, растворимость в воде (4.8 масс.% при 20°C), высокую токсичность и мутагенность. По этой причине в ряде стран запретили его производство и применение в составе автобензинов [Приоритеты в развитии производства оксигенатов для российских автомобильных бензинов // Рылеев Г.И.< >]. Предложенные вместо МТБЭ простые эфиры спиртов C₂ - C₃ не имеют перспективы увеличения промышленного производства из-за высокой стоимости и недостаточной сырьевой базы. Спирты из-за высокой

полярности и летучести плохо совместимы с базовыми неполярными углеводородными нефтяными фракциями, что сказывается на неравномерности их испарения и распределения детонационной стойкости по фракциям при сгорании в рабочей камере двигателя.

5 Несмотря на указанные недостатки, перспективным направлением в России и за рубежом считают увеличение выпуска реформулированных бензинов, содержащих этиловый спирт (ОЧм=102), или перевод двигателей с искровым зажиганием на топливный этанол.

В настоящее время в Бразилии, США, Канаде и ряде других стран в промышленном масштабе производят смеси бензина с этанолом Е 10 (10% этанола), Е 85 (85% этанола), Е 95 (95% этанола) и чистый этанол Е 100. Типовое топливо Е 10, в котором этанол заменяет МТБЭ, обеспечивает безопасную эксплуатацию всех типов современных автомобилей этих стран [Использование этилового спирта в качестве компонента автомобильного бензина.<>]. Однако широкому распространению производства этанола и реформулированного бензина на его основе препятствуют три причины: первая, техническая - фазовая неустойчивость спиртосодержащего бензина при контакте с водой, приводящая к неконтролируемому ухудшению качества бензина; вторая, законодательная - нет разницы в государственном регулировании распределения этанола для алкогольных напитков и реформулированного бензина, содержащего этиловый спирт; третья, экономическая налогообложение производства этилового спирта, не различающее его применение [Биоэтанол - завтрашний день транспортной энергетики/ М.Михайлов, В.Третьяков, Т.Бурдейная, и др.</equipment/-2006/06/etanol/>].

Первую причину - фазовую неустойчивость - пытаются устранить применением стабилизирующих добавок (соразтворителей), гомогенизирующих систему бензин-вода-спирт [Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины. Карпов С.А., Кунашев Л.Х., Царев А.В., Капустин В.М. Нефтегазовое дело, 2006,<<http://www.ofibus.ru>>]. Применение соразтворителей усложняет и удорожает промышленное производство и применение содержащих спирты реформулированных бензинов, полностью не решает проблему расслоения бензино-спиртовых смесей при контакте с водной фазой.

Повышения детонационной стойкости и фазовой стабильности автомобильных бензинов можно добиться использованием композиций, содержащих циклические кетали и этиловый спирт [Пат. РФ 2365617 С1. 2009]. Составной частью национальных программ по защите окружающей среды является использование так называемого биодизеля, который производят алкилированием растительных и животных жиров алифатическими спиртами С₁ - С₃. Положительным техническим результатом применения биодизеля является уменьшение токсичных компонентов в выхлопных газах. Однако широкое применение биодизеля ограничивает недостаточная по объему производства и неоднородная по составу сырьевая база, высокая стоимость, необходимость переделки двигателей для работы на биодизеле [Биодизель: проблемы и перспективы <http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=46>]. Кроме того, крупнотоннажным отходом производства биодизеля является глицерин, со сбытом которого имеются трудности.

Глицерин можно использовать как сырье для получения ацеталей и кеталей - продуктов взаимодействия глицерина с альдегидами и кетонами в присутствии кислотного катализатора. Для увеличения растворимости в углеводородах ОН-группу в ацеталах глицерина замещают на трет-бутилокси-группу [WO Pat.Appl. 2005/010131 A1. 2005. US Pat. Appl. 2009/0270643 A1. 2009].

Использование кислотных катализаторов для получения кеталей глицерина известно в литературе. В Патенте США №5917059 (1999) и Заявке US Pat. Appl. 2009/0270643 A1, дата публикации 29.10.2009, описано применение *n*-толуолсульфоукислоты в качестве гомогенного катализатора. Процесс сопровождается образованием кислых сточных вод, требующих сложной технологии очистки.

Гетерогенные катализаторы не имеют указанного недостатка. Использование кислотных гетерогенных катализаторов для получения циклических кеталей глицерина при температуре от 10°C до 30°C описано в Заявке PCT WO №010527, дата публикации 22.01.2009.

По данным, опубликованным в Green Chem. 2009. V.11. №1. P.38 - 4, в качестве гетерогенных катализаторов могут применяться катионообменные смолы и цеолиты.

В Патентах США №6890364 (2005) и №7488851 (2009) предложено получать ацетали на катионообменной смоле Amberlist 15. Ионообменные смолы имеют низкую термическую устойчивость, невысокую способность к регенерации и небольшую удельную поверхность.

В Заявке WO Pat. Appl. №011156, дата публикации 28.01.2010 описано получение ацеталей и кеталей с использованием катионита КУ 2-8, сульфокатионита волокнистого ФИБАН К-1 и сульфоугля СК при температуре от -10°C до +120°C.

Наиболее близким к заявленному способу получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, является способ по Заявке US Pat. Appl. 2009/0270643 A1, дата публикации 29.10.2009, в которой описано получение оксигенатов для улучшения качества бензина, дизельного топлива и биодизеля. Способ включает две стадии. На первой стадии происходит взаимодействие многоатомного спирта, например, глицерина с альдегидом или кетоном, в том числе ацетоном, при комнатной температуре в присутствии кислотного катализатора - *n*-толуолсульфоукислоты для получения ацеталей и кеталей. Продукт реакции, выделенный после фракционированной перегонки, помещают в автоклав для проведения второй стадии. На второй стадии свободные гидроксильные группы в продуктах реакции этерифицируют третичным олефином. Для этого в автоклав добавляют избыток, например, изобутилена и *n*-толуолсульфоукислоту. Вторую стадию проводят при температуре 90°C. Недостатком известного решения является неполная конверсия глицерина и двухстадийность процесса.

Задача изобретения состоит в достижении полной конверсии глицерина, сокращении числа стадий, улучшении технологических показателей процесса получения оксигенатов.

Решение поставленной задачи достигается тем, что способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, заключается во взаимодействии глицерина с ацетоном на кислотном гетерогенном катализаторе, причем процесс осуществляют в одну стадию в проточном реакторе - при регулировке подачи реагентов в мольном соотношении глицерин: ацетон - 1:(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала как основного продукта, и возвращении непрореагировавшего ацетона в реактор.

Такие условия протекания процесса можно назвать «структурированным режимом» (Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М. // Chem. J. 2010. Март. С.50).

Также решение поставленной задачи достигается тем, что способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, заключается во взаимодействии глицерина с ацетоном и трет-бутанолом на кислотном гетерогенном катализаторе, причем процесс осуществляют

в одну стадию в проточном реакторе - при регулировке подачи реагентов в мольном соотношении глицерин: трет-бутанол: ацетон (1):(3-5):(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала и трет-бутилового эфира золькетала как основных продуктов, и возвращении непрореагировавших ацетона и трет-бутанола в реактор.

Заявитель обнаружил, что, во-первых, стадию получения кеталей можно объединить со стадией этерификации свободной гидроксильной группы, если вместо изобутилена использовать трет-бутанол (III), который вводит вместе с ацетоном (II) для взаимодействия с глицерином (I). При этом найдены условия, при которых образуются только 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV) - продукт реакции глицерина с ацетоном, его изомер 2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI) (в 4-7 раз меньше, чем IV) и их трет-бутиловые эфиры - продукты этерификации трет-бутанолом по свободной гидроксильной группе: 2,2-диметил-4-трет-бутоксиметил-1,3-диоксолан (V) и 2,2-диметил-5-трет-бутокси-1,3-диоксан (VII), которые гораздо лучше золькетала смешиваются с углеводородными топливами.

Во-вторых, применение реактора со «структурированным» режимом дает возможность непрореагировавшим ацетону и трет-бутанолу рециркулировать в непрерывном процессе и тем самым создавать дополнительно значительный избыток этих реагентов по отношению к глицерину, что позволяет достичь полной конверсии глицерина. Это весьма важное достижение, поскольку глицерин не смешивается с углеводородными топливами. Применение гетерогенных катализаторов создает нейтральную реакционную среду, сокращает количество сточных вод, исключает коррозию оборудования, упрощает и удешевляет процесс.

Второе из указанных преимуществ обеспечивается и в том случае, когда в реакции не используют трет-бутанол. В этом случае трет-бутиловый эфир золькетала не образуется, но возрастает содержание золькетала в продуктах взаимодействия.

Реактор со «структурированным» режимом состоит из секции, заполненной гетерогенным катализатором, в которую насосами подают исходные реагенты: глицерин (I), ацетон (II), трет-бутанол (III), холодильника и приемника, в котором собираются продукты взаимодействия глицерина с ацетоном и трет-бутанолом - золькеталь (IV), 2,2-диметил-4-трет-бутоксиметил-1,3-диоксолан - продукт этерификации золькетала трет-бутанолом по свободной гидроксильной группе (V) (трет-бутиловый эфир золькетала), 2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI) и 2,2-диметил-5-трет-бутокси-1,3-диоксан (VII). В рубашку приемника подается вода с температурой 90°C для отгонки непрореагировавших ацетона и трет-бутанола, которые по обогреваемому трубопроводу вновь поступают на вход в каталитическую секцию для взаимодействия с глицерином.

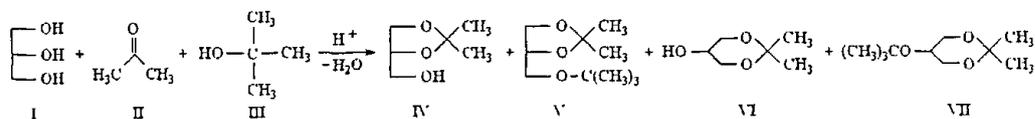
Реакцию проводят при температуре от 35 до 55°C, предпочтительно от 40 до 50°C, мольном соотношении реагентов: глицерин (1)-трет-бутанол (3-5, предпочтительно 3.44) - ацетон (5-20, предпочтительно 18), объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ предпочтительно 0.5 ч⁻¹, и атмосферном давлении. Показано, что при одновременном взаимодействии глицерина с ацетоном и трет-бутанолом при доле ацетона в смеси 75% простые эфиры глицерина с трет-бутанолом не образуются. В смесях с меньшей долей ацетона образование простых эфиров глицерина с трет-бутанолом начинается при температуре 50°C и выше.

Техническим результатом настоящего изобретения является создание эффективного способа получения экологически безопасных высокооктановых оксигенатных добавок к автомобильным и авиационным топливам, реформулированным бензинам,

высокоцетановых оксигенатных добавок к дизельным топливам, за счет обеспечения полной конверсии глицерина при одностадийности процесса.

Технического результата достигают путем одностадийного взаимодействия глицерина, ацетона и трет-бутанола или глицерина и ацетона на гетерогенном катализаторе в реакторе со «структурированным режимом».

Реакция образования кеталей описывается следующей схемой:



В качестве катализаторов в работе используют: катионит в кислой форме КУ-2; фторированный сульфокатионит Ф-4СФ (сополимер тетрафторэтилена и перфторо-3,6 диокси-4-метил-7-октен-сульфо кислоты) в кислой форме с эквивалентной массой 890; нанесенный на силикагель полимер Ф-4СФ (25%); цеолит-бета Zeolyst CP811TL в кислой форме, цеолит-бета Zeolyst CP814E в кислой форме, цеолит Y (Aldrich) в кислой форме, катализатор на основе цеолита Y-Цеокар 600 (10% цеолита Y); катализатор на основе морденита Zeolyst ZD 04028. Кислую форму цеолита Y (Aldrich) и цеолита-бета (Zeolyst CP814E) получают прокаливанием NH₄-формы коммерческих образцов при 550°C в течение 6 ч в токе сухого воздуха.

Катализатор на основе нанесенного полимера Ф-4СФ получают следующим образом. К рассчитанному раствору перфторсульфополимера (содержащего 7.2% Ф-4СФ эквивалентной массой 890 в изопропанол) приливают при интенсивном перемешивании 93 мл 0.4 моль/л раствора NaOH, а затем 75 мл воды. К полученному раствору, упаренному в вакууме до объема 330 мл, добавляют смесь 138 г тетраэтилортосиликата с 20 мл воды и несколькими каплями раствора HCl. Образовавшийся гель выдерживают на воздухе при комнатной температуре 8 часов, а затем сушат при 95°C в течение 2-х дней до воздушно-сухого состояния. Полученный композит обрабатывают 300 мл 15%-ной азотной кислоты при 70°C в течение 7 часов. Твердую фазу отделяют от раствора фильтрованием, промывают дистиллированной водой и сушат в вакууме при 100°C в течение 24 часов, получая твердый стеклообразный материал массой 59 г (выход 95%).

Для определения количества кислотных центров в катализаторе на основе Ф-4СФ и катионите КУ-2 используют метод кислотно-основного титрования. Навеску образца выдерживают 4 ч при интенсивном перемешивании в 10% водном растворе NaCl, затем твердую фазу отделяют фильтрованием, а раствор титруют 0,01000 моль/л раствором NaOH (индикатор - фенолфталеин). Данные по общей кислотности цеолитов были предоставлены поставщиками и дополнительно подтверждены с использованием указанного метода.

Характеристики пористой структуры имеющихся образцов цеолитов и нанесенного катализатора на основе Ф-4СФ определяют на анализаторе ASAP-2010N (Micrometrics).

Перед анализом образец вакуумируют при 200°C в течение 6 часов до давления 1·10⁻³ атм. Изотерму адсорбции-десорбции азота снимают при температуре 77 К.

Характеристики пористой структуры рассчитывают с использованием стандартного программного обеспечения прибора ASAP-2010N. Для характеристик образцов используют величины площади поверхности (по методу BET), объема (при p/p₀=0,95) и диаметра пор. Для получения кривой распределения пор используют метод ВЖН. Характеристики катализаторов приведены в табл.1.

Таблица 1. Характеристика использованных в работе катализаторов					
Катализатор	Кислотность, мэкв Н+/г*	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм	Si/Al активного компонента
КУ-гв Н ⁺ форме	1.4	15	2.7	-	-
Цеолит-бета Zeolyst CP811T1	0.81	752	0.58	0.69	20
Цеолит-бета Zeolyst CP814E	1.4	680	0.62	0.70	12.5
Цеолит Y	2.1	629	0.56	0.74	2.5
Цеокар-600**	0.54	321	0.5	-	5
Zeolyst ZD 04028***	0.97	492	0.58	0.78	10
Ф4СФ****	0.96	0.06	-	-	-
SiO ₂ /25%-Ф4СФ	0.24	231	0.13	0.73	-

*Для цеолитсодержащих катализаторов по данным производителей
 **10% цеолита Y. РЗЭ в пересчете на оксид 1.8%, Na₂O не более 0.55%
 ***85% морденита в Н⁺ форме, Na₂O не более 0.06%
 ****сополимер тетрафтороэтилена и перфторо-3,6-диокси-4-метил-7-октен-сульфокислоты.

Несколько иллюстративных, но не ограничивающих примеров приведены в таблицах 2-4 для лучшего понимания настоящего изобретения и его реализации.

Принципиальная технологическая схема (Фиг.1) поясняет заявленное техническое решение. Ацетон (II) (насос 1) и глицерин (I) (насос 2) в заданном соотношении и с нужной объемной скоростью (0.5-1.5 ч⁻¹) подают в смеситель 3 и далее на вход в каталитическую секцию 4, заполненную гранулами катализатора. В рубашку каталитической секции 4 поступает вода с требуемой температурой (3-55°C). Образовавшиеся 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV) - продукт реакции глицерина с ацетоном и минорный изомер золькеталья - 2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI), а также непрореагировавший ацетон через холодильник 5 поступают в приемник 6. В рубашку приемника подают воду с температурой 90°C для отгонки ацетона. По обогреваемому трубопроводу 7 его возвращают в каталитическую секцию 4 для взаимодействия с глицерином. Через холодильник 8 обеспечивается связь с атмосферой для поддержания атмосферного давления.

В другом варианте осуществления изобретения ацетон (II) (насос 1) и смесь глицерина (I) с трет-бутанолом (III) (насос 2) в заданном соотношении и с нужной объемной скоростью (0.5-1.5 ч⁻¹) подают в смеситель 3 и далее на вход в каталитическую секцию 4, заполненную гранулами катализатора. В рубашку каталитической секции 4 поступает вода с требуемой температурой (35-55°C). Образовавшиеся 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV) - продукт реакции глицерина с ацетоном, 2,2-диметил-4-трет-бутоксиметил-1,3-диоксолан (V) - продукт этерификации золькеталья трет-бутанолом по свободной гидроксильной группе (трет-бутиловый эфир золькеталья), минорный изомер золькеталья 2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI) и продукт его этерификации трет-бутанолом 2,2-диметил-5-трет-бутокси-1,3-диоксан (VII), а также непрореагировавшие ацетон и трет-бугаол через холодильник 5 поступают в приемник 6. В рубашку приемника подают воду с температурой 90°C для отгонки ацетона и трет-бутанола. По обогреваемому трубопроводу 7 непрореагировавшие ацетон и трет-бутанол вновь поступают на вход в каталитическую секцию 4 для взаимодействия с глицерином.

Примеры 1-12 приведены в таблице 2, примеры 13-38 - в таблице 3, примеры 39-60 - в таблице 4. Эти примеры наглядно показывают, что при температурах 50°C и выше и при недостаточно большом избытке ацетона происходит образование 1- и 2-трет-

5 бутшových эфиров глицерина, плохо смешивающихся с углеводородными топливами. В условиях, приведенных в таблице 2, трет-бутиловые эфиры глицерина не образуются. При взаимодействии ацетона и глицерина в отсутствие трет-бутанола (примеры 7-12) содержание золькетала в продуктах возрастает до 83-88 и более %мас.

10

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 2. Выходы золькетала (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан) (IV), его изомера (VI) и их трет-бутиловых эфиров (V и VII соответственно) при соотношении исходных реагентов, моль: трет-бутанол (3,44) - ацетон (18) в примерах 1-6 и глицерин (1) - ацетон (18) в примерах 7-12.

№№	Темп., °С	Объём. скорость, ч ⁻¹	Конверсия глицерина, % мас.	Выход, % мас.			
				2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV)	2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI)	трет-бутиловый эфир золькетала (V)	2,2-диметил-5-окситрет-бутил-1,3-диоксан (VII)
1	40	0.5	100	44.2	10.2	43.0	2.6
2	40	1.0	100	65.6	13.7	20.0	0.7
3	40	1.5	100	78.2	10.7	11.1	-
4	50	0.5	100	43.7	11.4	42.3	2.6
5	50	1.0	100	51.0	13.2	34.1	1.7
6	50	1.5	100	68.0	12.0	19.5	0.5
7*	40	0.5	100	79.7	20.3	-	-
8*	40	1.0	100	84.6	15.4	-	-
9*	40	1.5	100	88.4	11.6	-	-
10*	50	0.5	100	79.5	20.5	-	-
11*	50	1.0	100	83.8	16.2	-	-
12*	50	1.5	100	85.3	14.7	-	-

*В примерах 7 – 12 трет-бутанол отсутствует.

Таблица 3. Выходы кеталей и простых эфиров глицерина при соотношении реагентов, моль: глицерин (1) – *трет*-бутанол (3,44) - ацетон (10)

№ п/п	Темп., °С	Объём, скорость, ч ⁻¹	Конверсия глицерина, % мас.	Выход, % мас.								
				2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV)	2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI)	трет-бутиловый эфир золькетала (V)	1-трет-бутиловый эфир глицерина	2-трет-бутиловый эфир глицерина	1,3-ди(трет-бутиловый) эфир глицерина	1,2-ди(трет-бутиловый) эфир глицерина		
13	35	0,5	100	79,2	6,8	14,0	-	-	-	-	-	-
14	35	1,0	100	80,3	10,7	9,0	-	-	-	-	-	-
15	35	1,5	100	80,0	14,5	5,5	-	-	-	-	-	-
16	40	0,5	100	70,0	9,0	19,0	-	-	-	-	-	-
17	40	1,0	100	80,0	9,0	11,0	-	-	-	-	2,0	-
18	40	1,5	100	82,7	12,3	5,0	-	-	-	-	-	-
19	45	0,5	100	66,3	9,0	24,0	-	-	-	-	-	-
20	45	1,0	100	77,2	8,3	14,5	-	-	-	-	0,7	-
21	45	1,5	100	80,2	10,2	9,6	-	-	-	-	-	-
22	50	0,5	100	58,0	6,7	32,5	-	-	-	-	-	-
23	50	1,0	100	61,8	10,7	26,3	-	-	-	-	1,6	-
24	50	1,5	100	69,7	9,0	19,5	-	-	-	-	1,2	-
25	55	0,5	100	41,8	7,8	44,8	-	-	-	-	0,8	-
26	55	1,0	100	57,6	11,0	28,0	-	-	-	-	3,4	-
27	55	1,5	100	65,0	10,4	22,3	-	-	-	-	1,5	0,6
28	60	0,5	86,0	34,5	7,5	36,0	-	-	-	-	1,3	-
											2,9	1,8
											3,3	

Продолжение Таблицы 3.

29	60	1,0	92,0	47,4	9,7	30,0	1,5	-	2,4	1,0
30	60	1,5	92,0	52,1	10,5	25,0	1,8	-	1,7	0,9
31	65	0,5	70,1	13,6	1,9	20,0	23,8	4,0	4,2	2,6
32	65	1,0	77,4	25,6	3,4	16,0	22,7	3,4	4,0	2,3
33	65	1,5	83,7	35,5	8,2	33,0	2,5	-	3,0	1,5
34	70	0,5	32,3	7,6	0,7	21,0	1,6	-	1,4	-
35	70	1,0	57,2	9,8	1,3	10,5	27,3	2,3	4,0	2,0
36	70	1,5	70,1	19,8	2,4	16,4	20,5	4,2	4,2	2,6
37	75	1,0	48,9	10,7	3,5	12,4	14,5	3,5	2,8	1,5
38	75	1,5	59,1	13,0	2,6	20,0	13,0	5,0	3,5	2,0

Таблица 4. Выходы кеталей и простых эфиров глицерина при соотношении реагентов, моль: глицерин (1) – трет-бутанол (3,44) - ацетон (5,33)

№	Темп., °С	Объём, ч. ¹	Конверсия глицерина, % мас.	Выход, % мас.							
				2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) (IV)	2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-диоксан (VI)	трет-бутиловый эфир золькетала (V)	1-трет-бутиловый эфир глицерина	2-трет-бутиловый эфир глицерина	1,3-ди(трет-бутиловый) эфир глицерина	1,2-ди(трет-бутиловый) эфир глицерина	
39	40	0,5	100	65,0	8,7	26,3	-	-	-	-	-
40	40	1,0	100	78,0	13,2	8,8	-	-	-	-	-
41	40	1,5	100	77,4	14,0	8,6	-	-	-	-	-
42	45	0,5	100	53,2	9,8	37,0	-	-	-	-	-
43	45	1,0	100	68,2	11,0	20,8	-	-	-	-	-
44	45	1,5	90,8	66,0	10,8	14,0	-	-	-	-	-
45	50	0,5	84,0	43,3	6,1	16,0	12,5	2,0	2,6	1,5	-
46	50	1,0	87,0	52,7	7,0	25,0	1,0	-	1,3	-	-
47	50	1,5	86,0	58,0	7,0	21,0	-	-	-	-	-
48	55	0,5	84,0	35,4	6,0	15,2	18,8	2,8	4,0	1,8	-
49	55	1,5	89,9	53,5	8,4	24,5	1,3	-	2,2	-	-
50	60	0,5	80,7	30,4	5,7	14,7	22,0	2,4	4,0	1,5	-
51	60	1,5	85,4	42,3	9,5	26,3	2,3	0,7	2,8	1,5	-
52	65	0,5	68,9	13,3	3,7	11,0	30,0	6,3	3,6	1,0	-
53	65	1,0	73,2	22,5	6,0	20,0	16,5	2,2	4,3	1,7	-

Продолжение Таблицы 4.

54	65	1,5	78,5	28,0	7,0	35,5	2,5	-	3,8	1,7
55	70	0,5	47,0	4,6	1,3	9,0	25,0	1,9	3,4	1,8
56	70	1,0	61,7	7,3	2,0	11,7	31,5	2,4	4,0	2,8
57	70	1,5	71,6	16,7	2,6	29,0	12,5	2,8	5,8	2,2
58	75	0,5	34,1	1,9	0,4	6,5	21,0	1,7	1,8	0,8
59	75	1,0	50,1	3,7	0,5	7,4	28,0	4,0	4,7	1,8
60	75	1,5	58,9	7,2	1,1	17,6	22,0	4,0	5,0	2,0

Формула изобретения

1. Способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, заключающийся во взаимодействии глицерина с ацетоном на кислотном катализаторе, отличающийся тем, что процесс проводят на гетерогенном катализаторе в одну стадию в проточном реакторе при регулировке подачи реагентов в мольном соотношении глицерин:ацетон - 1:(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала как основного продукта, и возвращении непрореагировавшего ацетона в реактор.

2. Способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания, заключающийся во взаимодействии глицерина с ацетоном на кислотном катализаторе, отличающийся тем, что при взаимодействии глицерина с ацетоном дополнительно используют трет-бутанол, процесс проводят на гетерогенном катализаторе в одну стадию в проточном реакторе при регулировке подачи реагентов в мольном соотношении глицерин:трет-бутанол:ацетон (1):(3-5):(5-20) и поддержании в реакторе температуры от 35°C до 55°C, объемной скорости 0.5-1.5 ч⁻¹ и атмосферного давления с получением золькетала и трет-бутилового эфира золькетала как основных продуктов, и возвращении непрореагировавших ацетона и трет-бутанола в реактор.

25

30

35

40

45