**Производство Добавки Т-11 (компонент дизельного топлива) методом гетерогенного каталитического превращения этанола**

**от ООО «Производственная группа «Техинсервис»**

*Патент на изобретение – «**Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксиэтана», №2535373 от 14.10.14 (РФ)*

*Патент на изобретение – «Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксиэтана», №103935 от 10.12.13 (UA)*

Т-11 (1,1-диэтоксиэтан) – продукт, который может быть использован в качестве добавки к автомобильному топливу.

Известные способы получения 1,1-диэтоксиэтана:

1. Взаимодействие этанола и уксусного альдегида в проточном реакторе на гетерогенном твердом кислотном катализаторе при нормальных условиях. **Недостатком** данного способа является необходимость проведения предварительного синтеза по получению промежуточных реагентов и наличие в получаемом продукте до 12% уксусного альдегида (токсичное вещество), который не вступил в реакцию;
2. Частичное окисление этанола кислородом в присутствии гомогенного катализатора Pd(OAc)2/Cu(OAc)2/р-толуолсульфокислота (TsOH), при температуре +70 ℃ и давлении 10 атм. в течении 6 часов. **Недостатками** данного способа являются: низкая конверсия этанола (до 30%), а следовательно – низкий выход продукта; взрывоопасность смеси этанол/воздух; дороговизна и необходимость регенерации палладий содержащего катализатора;
3. Парофазное, гетерогенное каталитическое превращение этанола в 1,1-диэтоксиэтан в реакторе с гетерогенным твёрдым катализатором RuO2/SnO2. **Недостатком** данного способа является низкая конверсия этанола (10-15%), а следовательно – низкий выход продукта (до 12,2%) и применение катализатора с содержанием дорогостоящего рутения.

Компания Техинсервис разработала технологию, позволяющую: увеличить выход готового продукта, отказаться от дорогостоящих катализаторов, упростить и сделать безопасным технологический процесс получения присадки Т-11 (1,1-диэтоксиэтан).

В основе технологии Техинсервис реакция превращения обезвоженного этанола в 1,1-диэтоксиэтан, с выделением водорода и воды:

3С2Н5ОН→СН3СН(ОС2Н5)2+Н2+Н2О

организованная как двух стадийный процесс:

1 стадия – дегидрирование обезвоженного этанола до уксусного альдегида с выделением водорода, в реакторе с медьсодержащим катализатором Cu/SiO2 либо Cu/Al2O3, при температуре +200-250 ℃ и атмосферном давлении;

2 стадия – алкилирование этанолом уксусного альдегида в 1,1-диэтоксиэтан в реакторе с кислотным катализатором ZrO2/SiO2 либо ионообменной сульфосмолой типа Ку-2, при температуре +10-30 ℃ и атмосферном давлении.

Разработанные компанией Техинсервис технология и катализатор обеспечивают 48,2% конверсию этанола при 73,4% селективности по 1,1-диэтоксиэтану. Выход 1,1-диэтоксиэтана при этом составляет 35,4% от теоретически возможного.

**Основные показатели процесса:**

1. **Продукты производства**
	1. Присадка Т-11:

расчётный выход при переработке 1 кг безводного спирта – 0,795 кг

 массовая доля основного вещества – не менее 98,0 %

* 1. Расчётный выход побочных продуктов при переработке 1 кг безводного спирта:

водород – 0,015 кг

вода – 0,123 кг

отходы и потери – 0,067 кг

\* - в пересчёте на абсолютное вещество

**Основные стадии процесса:**

1. Обезвоживания этанола

2. Стадия превращения обезвоженного этанола в 1,1-диэтоксиэтан

3. Стадия выделение товарного продукта (Присадки Т-11) из реакционной смеси

4. Утилизация водорода с выработкой тепла

**Применение Добавки Т-11 в композиции с дизельным топливо:**

Композиция Присадки Т-11 с дизельным топливом приводит к повышению цетанового числа, при этом происходит снижение температур отгона 50 и 96 % объема смеси, что говорит об облегчении фракционного состава получаемых композиций. Вязкость топливной композиции при 20 ºС практически прямолинейно снижается при увеличении концентрации Присадки Т-11 от 0 до 30% об., рис.1.



Содержание Присадки Т-11 в композиции, % об.



Рис. 1. Зависимость вязкости и плотности топливных композиций

от содержания Присадки Т-11

При этом снижаются температуры помутнения и замерзания, рис.2.

Также добавление Присадки Т-11 к дизельному топливу приводит к резкому снижению показателя температуры вспышки топлива, что обусловлено высоким давлением насыщенных паров вводимого компонента, и незначительному снижению показателей зольности и коксуемости композиций, что связано с облегчением фракционного состава топлива. Несмотря на увеличение плотности смесей дизельного топлива и Присадки Т-11 при увеличении концентрации последнего, данный показатель не превышает требований ГОСТ 305-82 в исследованных пределах концентраций компонентов, рис.1.

Таким образом Присадка Т-11 совместим с дизельным топливом во всех соотношениях. При увеличении концентрации Присадки Т-11 происходит улучшение основных эксплуатационных показателей его композиций с дизельным топливом таких, как цетановое число, низкотемпературные свойства и фракционный состав. Снижение показателей вязкости и температуры вспышки обуславливают предел содержания Присадки Т-11 в дизельном топливе на уровне 15% (об.). При этом получаемые композиции полностью удовлетворяют требованиям ГОСТа 302-85 на дизельное топливо. Необходимо отметить, что свойства композиций Присадки Т-11 во многом зависят от исходных характеристик дизельного топлива.



Содержание Присадки Т-11 в композиции, % об.



Рис. 2. Зависимость вязкости и плотности топливных композиций

от содержания Присадки Т-11

**Свойства композиций Присадки Т-11 с дизельным топливом, максимально удовлетворяющие требования ГОСТа 305-82 на дизельное топливо**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Наименование показателей | Норма по ГОСТу | ИсходноеДТ | КомпозицияДТ + Т-11(90:10% об.) |
| Л-0,5-40 | З-0,5 минус 35 |
| 1 | Цетановое число, не менее | 45,0 | 45,0 | 45,5 | 45,9 |
| 2 | Фракционный состав: Температура перегонки, 0С 50% объема , не выше 96% объема , не выше | 280360 | 280340 | 248317 | 239314 |
| 3 | Кинематическая вязкость при 20 0С, мм2/с (сСт)  | 3,0-6,0 | 1,8-5,0 | 3,3 | 2,6 |
| 4 | Температура застывания, 0С не выше  | -10 | -35 | - 27,5 | - 28,6 |
| 5 | Температура помутнения, 0С не выше  | -5 | -25 | - 20,9 | - 21,5 |
| 6 | Температура вспышки (в закрытом тигле), 0С, не ниже  | 40 | 35 | 74 | 43 |
| 7 | Массовая доля серы, %, не более - в топливе вида I  | 0,2 | 0,2 | - | - |
| - в топливе вида II  | 0,5 | 0,5 | 0,774 | 0,634 |
| 8 | Массовая доля меркаптановой серы, %, не более  | 0,01 | 0,01 | 0,003 | 0,002 |
| 9 | Содержание сероводорода  | Отсутств. | Отсутств | Отсутств. | Отсутств. |
| 10 | Испытание на медной пластине  | Выдерж. | Выдерж. | Выдерж. | Выдерж. |
| 11 | Содержание водорастворимых кислот и щелочей  | Отсутств. | Отсутств. | Отсутств. | Отсутств. |
| 12 | Концентрация фактических смол в мг на 100 см3 топлива, не более  | 40 | 30 | 8,0 | 9,0 |
| 13 | Кислотность, мг КОН на 100 см3 топлива, не более  | 5 | 5 | 0,84 | 2,21 |
| 14 | Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более  | 6 | 6 | 0,64 | 0,43 |
| 15 | Зольность, %, не более  | 0,01 | 0,01 | 0,003 | 0,003 |
| 16 | Коксуемость 10 %-го остатка, %, не более  | 0,20 | 0,30 | 0,15 | 0,15 |
| 17 | Коэффициент фильтруемости, не более  | 3,0 | 3,0 | 1,3 | 1,2 |
| 18 | Содержание механических примесей  | Отсутств. | Отсутств | Отсутств. | Отсутств. |
| 19 | Содержание воды  | Отсутств. | Отсутств | Отсутств. | Отсутств. |
| 20 | Плотность при 20 0C, кг/м3 , не более  | 860 | 840 | 826 | 827 |

**Результаты моторных испытаний**

**композиции Присадки Т-11 с дизельным топливом**

