

МТБЭ: вопросов больше, чем ответов

А.М.Данилов, ВНИИ НП

**IV Международная конференция
«Метанол и производные 2009»**

19 июня 2009, Москва

Производство МТБЭ - один из стабильных потребителей метанола. И хотя это не самый крупный потребитель (около 10% объёма производства MeOH), он интересен своей перспективой. Год назад мы прогнозировали 3-кратный рост потребности в МТБЭ (~ до 1 млн. т/год) к 2010 г. для покрытия дефицита в высокооктановых фракциях бензина на уровне 7 млн. т.


Тем не менее, в последние годы появились новые вопросы, на которые необходимо ответить, чтобы оценить реальную потребность в МТБЭ. Но ясности всё меньше и меньше.

МТБЭ - основная составляющая часть концепции реформулированного бензина. Его массовое использование в автобензинах начато в 1979 г.

Достоинства МТБЭ:

- Отличная смешиваемость с углеводородами
- Хорошая совместимость с конструкционными и уплотнительными материалами
- Корректировка «октановой ямы»
- Снижение содержания серы, бензола, олефиновых и ароматических углеводородов за счёт разбавления
- Дополнительный ненефтяной источник сырья (1 т МТБЭ экономит 2 т нефти)

Вопросы:

- **Влияние МТБЭ на токсичность отработавших газов**
 - **Токсичность самого МТБЭ**
 - **Альтернатива МТБЭ**
- 

Влияние МТБЭ на токсичность отработавших газов

В США было отмечено, что в присутствии МТБЭ и других оксигенатов (этанол, ЭТБЭ и др.) увеличиваются выбросы оксидов азота и альдегидов - основных смогообразующих веществ. Это омрачало концепцию реформулированного бензина. Однако МТБЭ был лучшей альтернативой свинецсодержащим добавкам, поэтому с этим недостатком мирились.

Но другие страны (Япония) ввели строгие ограничения на содержание МТБЭ в бензине.

Влияние МТБЭ на выбросы других вредных компонентов было положительным.

Влияние оксигенатов на эмиссию некоторых веществ с ОГ автомобиля, %

Токсичный компонент ОГ	МТБЭ	Этанол	МТБЭ
Углеводороды	- 7	- 5	- 5
Оксид углерода	- 9	- 13	- 14
Формальдегид	+ 16	+ 19	+ 16
Ацетальдегид	- 1	+ 160	+ 250
Оксиды азота	+ 5	+ 5	+ 7

**Компенсируется ли снижение эмиссии
одних веществ увеличением эмиссии
других веществ:**

Токсичный компонент	ПДК рз, мг/м³	Изменение эмиссии, % (Δ)	Относительная токсичность (Δ / ПДК)
Углеводороды	50 (ксилолы)	- 7	- 0,14
Оксид углерода	20	- 9	- 0,45
Формальдегид	2	+ 16	+ 8
Оксиды азота	0,5	+ 5	+ 10

Токсичность МТБЭ

Вначале считалось, что по токсичности МТБЭ и бензин равноценны (Химическая энциклопедия, 1992 г)

Значения ПДК МТБЭ (Россия):

- в воздухе рабочей зоны - 100 мг/м³
- среднесуточная - 0,5 мг/м³
- в питьевых водоёмах - 0,3 мг/л
- в рыбохозяйственных водоёмах - 0,001 мг/л
- в питьевых водоёмах (Калифорния) - 0,0005 мг/л

Влияние МТБЭ на человека

- астматические явления
- раздражение кожи
- головная боль
- кратковременная потеря памяти
- мутагенное действие ?
- канцерогенное действие
- кервнотоксическое действие
- ухудшение органолептических свойств воды

Проблема загрязнения воды

- Многочисленные случаи коррозии резервуаров и утечки бензина привели к попаданию МТБЭ в питьевую воду в концентрациях, делающих её непригодной для употребления.
- Деятельность аграрного лобби США привела к тому, что проблема решалась не техническим путём (состояние резервуаров), а политическим: замена МТБЭ на этанол или хотя бы на ЭТБЭ
- 5 июня 2003 года Сенат США принял решение о полном прекращении использования МТБЭ с 2012 г.
- Вопрос о постепенном прекращении использования МТБЭ решают Япония, ЕС и некоторые другие страны. В странах восточной Европы и, особенно, в Азии, напротив, прогнозируется рост потребности в МТБЭ.

Возможные альтернативы

- Высокооктановые фракции нефтепереработки
- Этанол
- *Этил-трет-бутиловый* эфир
- Биобутанол (втор-бутанол ацетонбутилового брожения)
- Применение ММА и добавок на его основе
- Димеризация изобутилена с последующим гидрированием

Октановые числа смешения (и.м.) некоторых компонентов бензина:

- фракции каталитического крекинга - 92 - 94)
- Фракции гидрокрекинга - до 95
- изомеризат - до 92
- алкилат - 92 - 96
- фракции риформинга (сокращаются) - 89-92
- МТБЭ - 125
- ЭТБЭ - 118
- технический изооктан - 100

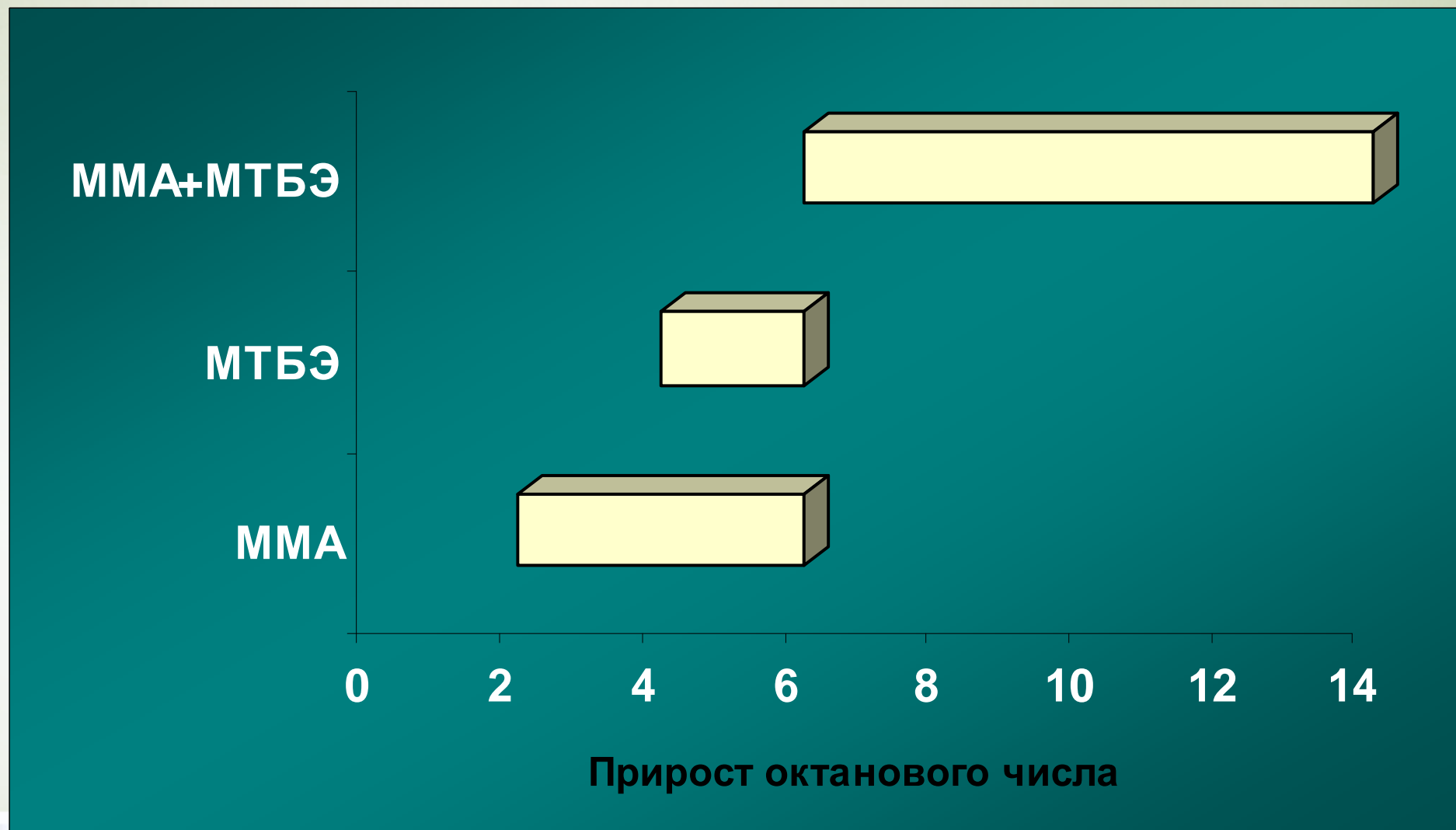
ЭТБЭ и диизобутилен

- ЭТБЭ (Этил-трет-бутиловый эфир)
 - сырьё - этанол;
 - допустимо вводить в бензин на 14% больше, чем МТБЭ (при условии 2,7% кислорода)
 - с допустимым количеством в бензин вносится на 9-11% больше «октанового числа»
 - считается менее токсичным, чем МТБЭ
- Диизобутилен (изооктен)
 - чистый углеводород, аналог изооктана (ОЧМ = 88, ОЧИ - 100).
 - может быть прогидрирован в изооктан (ОЧ = 100)
 - не требуется дополнительное сырьё - спирты
 - нет ограничений по содержанию в бензине
 - нетоксичен

Биобутанол

- В 1996 г. ВР и Dupon de Nemour объявили о совместной работе по началу работ по биобутанолу. Современные технологии делают этот продукт экономически выгодным.
- Преимущества биобутанола:
 - отличная смешиваемость с бензином
 - меньшая коррозионная агрессивность по сравнению с метанолом и этанолом
 - меньшая летучесть по сравнению с бензином и этанолом
 - энергоотдача горючих смесей с бутанолом и бензином примерно одинакова
- В России проблемой биобутанола предпологает заниматься ОАО «Корпорация биотехнологии» (г. Тулун Иркутской обл.).

Прирост ОЧ бензина при добавке ММА, МТБЭ и их смесей (в максимально допустимых концентрациях)



Сравнение эффекта от использования ММА и МТБЭ (без НДС)

Показатели	ММА	МТБЭ
Максимальное количество в бензине, кг/т	13	150
Цена, руб/кг добавки	75	25,5
Стоимость добавки, руб/т бензина	975	3825
Прирост ОЧ	2-6	4-6
Стоимость 1 октановой ед. на тонну бензина, руб	160-480	650-925

Недостатки ММА

- Токсичность
- Плохие органолептические свойства
- Опасность передозировки
- Низкая химическая стабильность

Эти факторы сдерживают потребление ММА, но отдельные предприятия продолжают испытывать в нём потребность на фоне роста требований к ОЧ, снижения концентрации ароматических углеводородов и возможного уменьшения потребления МТБЭ.

О перспективе МТБЭ в России

- Дефицит высокооктановых бензинов, составляющий несколько миллионов тонн в год, в ближайшее время не может быть покрыт выработкой нефтяных фракций соответствующего качества. Поэтому потребность в МТБЭ будет расти, так же, как и в Азии, и в несколько меньшей степени, в Восточной Европе.
- Потребность российских НПЗ в МТБЭ на 2010-2011 г. нами оценивается в 1 млн.т/год. По некоторым прогнозам к 2030 г. она составит 3,2 млн.т /год.
- Проблема токсичности МТБЭ будет стоять не так остро, как в США:
 - сведения о вредном действии МТБЭ подлежат проверке
 - недостаточно альтернативных технических решений
 - содержание МТБЭ в общем бензиновом фонде России пока не слишком велико (в США - 3,1%; в ЕЭС - 2%, в России - 0,5%).
- Рост потребления МТБЭ будет сдерживаться дефицитом изобутилена. Частично этот дефицит будет компенсироваться технологиями синтеза эфиров непосредственно из газов нефтепереработки.