

# Etery alkilowe jako komponenty benzyn

Jacek Molenda

Wielkość światowej produkcji benzyn przekracza 1 mld t/rok i od wielu lat ma tendencję wzrostową. Szczęólnego znaczenia nabierało przy tym produkowanie benzyn wysokooktanowych o takim składzie, aby ich spalanie nie powodowało naruszenia coraz ostrzejszych limitów zawartości w spalinach samochodowych niespalonych węglowodorów (zwłaszcza aromatycznych), tlenków węgla, tlenków azotu oraz związków ołowiu.

Przemysł rafineryjny oraz syntezy organicznych stanęły przed wyzwaniem polegającym na zintegrowaniu wysiłków w organizowaniu produkcji benzyn wysokooktanowych tzw. *nowej formuły*. Nazywa się tak benzyny, które wytwarza się przez komponowanie w stosownych proporcjach lekkich frakcji naftowych oraz wysokooktanowych składników syntetycznych: eterów alkilowych (patrz dalej), niższych alkoholi oraz tzw. alkilatów (produkty alkilowania izobutanu alkenami C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>) i izomeryzatów (izobutylen z *n*-butenów oraz etery alkilowe z izobutylenem).

## Komponowanie wysokooktanowych benzyn

Komponowanie z powyższych składników wysokooktanowych benzyn *nowej formuły* umożliwiło wyeliminowanie ołowiu (tj. zarzucenie tzw. etylizowania). Jednocześnie benzyny te są wysokooktanowe mimo istotnie zmniejszonej zawartości węglowodorów aromatycznych. Dzięki temu można było sprostać zaostającym się wymaganiom dotyczącym maksymalnie dopuszczalnej zawartości tych węglowodorów w benzynach, która w przypadku benzenu wynosi 1% objętości. Jest to osiągalne, jeśli przy komponowaniu benzyn nowej formuły zmniejszy się np. o 8-10% zawartości reformatu, wprowadzając w zamian więcej o ok. 10% obj. MTBE (lub innych eterów) oraz po kilka procent więcej wysokooktanowych alkilatów i izomeryzatów. Te wysokooktanowe komponenty benzyn (zwłaszcza etery) wytwarzane są w kilkuetapowych syntezach (rys. 1).

Wiele lat temu najbardziej istotnym problemem był wybór optymalnej „głębokości” wydzielania jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z reformatów. Z jednej bowiem strony istniało zapotrzebowanie na wysokooktanowe reformaty (tj. bogate w wysokooktanowe węglowodory aromatyczne) jako składniki benzyn handlowych, natomiast z drugiej strony węglowodory te były poszukiwane jako surowce w przemyśle syntezy organicznych. Sytuacja ulegała jednak zasadniczej zmianie będącej konsekwencją wprowadzania ze względów ekologicznych przepisów ostro limitujących w benzynach wysokooktanowych zawartość nie tylko ołowiu i siarki, ale również benzenu oraz sumy jednopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (benzen-toluen-ksyleny). W związku z tym wysoka oktanowość przestała być

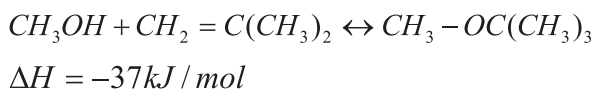
nadawana przede wszystkim przez wprowadzanie do benzyn węglowodorów aromatycznych „w składzie” reformatów czy benzyn pirolitycznych. W miejsce części tych węglowodorów wprowadza się bowiem określoną (też limitowaną) ilość wymienionych wyżej syntetycznych komponentów wysokooktanowych. Są to przede wszystkim związki organiczne zawierające tlen związany (etery alkilowe, alkohole).

- W porównaniu z innymi „tlenowymi” zamiennikami TEO (tetraetylu ołowiu) eter metylo-*tert*-butylowy (MTBE) ma istotne zalety: zła rozpuszczalność w wodzie, doskonała rozpuszczalność w węglowodorach, niska prężność par, mała gęstość, a przede wszystkim zdolność znacznie większego zwiększenia LOB i LOM benzyn, a zwłaszcza ich frakcji wrzącej do 100°C, co ma wielkie znaczenie przy uruchamianiu i w pierwszym okresie pracy silników samochodowych.

W niektórych nielicznych zakładach petrochemicznych spotyka się integrowanie instalacji syntezy MTBE z instalacją jego krakingu do substratów tej syntezy: metanolu oraz bardzo już czystego (>99%) tzw. „polimeryzacyjnego” izobutylenem (lewa część rys. 1).

Duża selektywność katalitycznych reakcji izobutylenem z metanolem (→MTBE), etanolem (→ETBE) i wodą (→TBA), a także reakcji jego dimeryzacji umożliwia kierowanie do reaktorów (ok. 1 MPa, temp. 90-100°C) całego strumienia rafinatu I (butany, *n*-buteny, izobutylen). Następuje selektywne „wychwycenie” izobutylenem. Z poszczególnych instalacji odbiera się wysokooktanowe produkty główne (etery alkilowe, TBA, izooktan) oraz rafinat II (*n*-buteny + butany). Uwidacznia to dół rys. 1 oraz rysunek 4 w artykule [6].

- Chemizm produkcji MTBE polega na znanej z chemii organicznej katalitycznej reakcji olefin mających wiązanie podwójne przy trzeciorzędowym atomie węgla z alkoholami pierwszorzędowymi. Jest to egzotermiczna reakcja *O*-alkilowania, której produktami są etery. MTBE jest produktem alkilowania izobutylenem metanolem (katalizator: wysokokwaśne żywice kationowymienne z SO<sub>3</sub>H) [1].



Alkilowanie etanolem (bioetanolem) prowadzi do ETBE:  $C_2H_5-O-C(CH_3)_3$  (w PKN ORLEN Płock w instalacji MTBE produkuje się obecnie ETBE).

Jak widać, izobutylen jest surowcem w syntezach obu tych eterów (MTBE i ETBE). Można go wytwarzać z *n*-butanu i izobutanu wydzielonych z kondensatowych gazów ziemnych lub z gazów pirolitycznych oraz tworzących się w procesach przemysłu rafineryjno-petrochemicznego, które zawierają znaczne ilości „gotowego” izobutyleny.

Więcej informacji o procesie pirolizy etylenowej różnych surowców węglowodorowych jak również o źródłach oraz metodach wydzielania czy wytwarzania i przeróbki izobutyleny można znaleźć w cytowanej literaturze [1], [2], [3], [6].

Produkcja metanolu z gazu ziemnego *via* gaz syntezowy zdecydowanie dominuje. Natomiast w przypadku produkcji etanolu duże znaczenie ma metoda fermentacyjna (bioetanol), mniejsze hydratacja etylenu otrzymywanego przez pirolizę etanu lub ciekłych surowców naftowych.

### Produkcja ETBE i MTBE

W tym kontekście warto przytoczyć informację o przemysłowej realizacji zintegrowanej produkcji ETBE i MTBE z zastosowaniem nowej bardzo oryginalnej koncepcji surowcowej i technologicznej (tzw. proces MOP – *Multiple Oxygen Production*). W Kanadzie uruchomiono mianowicie wielkie zakłady, które od 2000 roku produkują jednocześnie po 400 tys. t/rok każdego z tych eterów. Potrzebne surowce (metanol, izobutylen) są produkowane z gazu ziemnego z zastosowaniem sekwencji procesów uwidoczniomych na rys. 1. Natomiast etanol jest wytwarzany metodą fermentacyjną z jęczmienia. Jak dotychczas, jest to jeden z nielicznych przykładów zintegrowania w tak dużej skali procesów chemicznych z procesem wykorzystującym surowiec roślinny (→bioetanol).

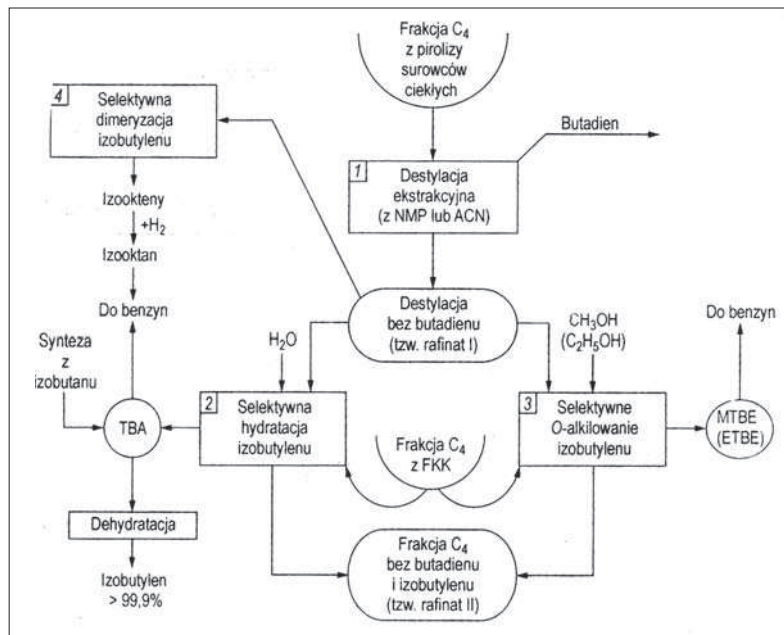
MTBE jako komponent benzyn wykazuje wiele cennych zalet; charakteryzuje się niską prężnością par, małą gęstością, złą rozpuszczalnością w wodzie oraz wysokim – bo wynoszącym 110 – *indeksem oktanowym* (tj. średnią arytmetyczną liczb oktanowych oznaczonych metodą silnikową oraz badawczą). Podobne właściwości ma ETBE i TAME: eter amylo-tert-butylowy). Dzięki tym właściwościom zastosowanie wymienionych eterów w komponowaniu (blendingu) benzyn wysokooktanowych przyczyniło się do praktycznie całkowitego wyeliminowania etylizowania. Stwarza także możliwości obniżenia w benzynach zawartości jednopięścieniowych węglowodorów aromatycznych (zwłaszcza benzenu).

Użycie eterów alkilowych można uważać za pośredni sposób wprowadzania metanolu (etanolu) do benzyn wysokooktanowych. Nie wyklucza to oczywiście bezpośredniego dodawania tych alkoholi.

Dodawanie do benzyn eterów alkilowych jest limitowane (np. 10-15% obj. MTBE). Limitowana jest również sumaryczna zawartość tlenu związanego we wszystkich syntetycznych związkach organicznych (etry, alkohole) wprowadzanych do benzyn. Zbyt duża zawartość tlenu związanego w benzynach jest niekorzystna, gdyż obniża ciepło ich spalania i zwiększa ich zużycie. Z drugiej strony obecność eterów w benzynie obniża zawartość tlenków azotu i tlenku węgla w samochodowych gazach spalinowych. Dlatego ogranicza się zarówno minimalną zawartość tlenu związanego w benzynach nowej formuły

(np. w Stanach Zjednoczonych 2,0-2,7% obj. tlenu, zależnie od stopnia zanieczyszczenia atmosfery w konkretnych obszarach urbanistycznych), jak również zawartość maksymalną poszczególnych eterów alkilowych czy alkoholi. Więcej informacji na ten temat oraz na temat złożonych ekologicznych i technologicznych uwarunkowań w realizacji blendingu wysokooktanowych benzyn nowej formuły można znaleźć m.in. w licznych publikacjach (w tym w specjalistycznym miesięczniku *Fuel Reformulation*).

stale maleć. Jednakże w innych regionach świata (Azja, Bliski Wschód, Afryka) popyt na ten eter nadal rośnie. Jak podano w numerze 10/2009 „Przemysłu Chemicznego” (za ICIS Chem. Business), w Chinach, Indiach i Arabii Saudyjskiej zamierza się w najbliższych latach uruchomić kilka nowych zakładów produkujących MTBE. Na jego korzyść przemawia niekiedy wzrost cen ETBE będący konsekwencją stopniowo ograniczenia przez poszczególne rządy subwencjonowania produkcji bioetanolu.



Rys. 1. Schemat ideowy przeróbki frakcji C4 z pirolizy oraz z procesu fluidalnego krakingu katalitycznego (FKK) [4].

Etery alkilowe są niezwykle ważnym komponentem bezołowiowych benzyn wysokooktanowych o ostro limitowanej zawartości benzenu. Coraz powszechniejsze przechodzenie na produkcję takich benzyn przynosi znaczne korzyści, gdyż ich użytkowanie zmniejsza emisję zanieczyszczeń z transportu samochodowego.

Szybki wzrost światowej produkcji MTBE był bardzo spektakularny. Niemniej w Kalifornii eter ten stał się przedmiotem krytyki po stwierdzeniu, że był on przyczyną skażenia wód gruntowych i zachorowań pracowników stacji benzynowych (w tym na choroby nowotworowe). Trwają wciąż badania nad ekologicznymi i zdrowotnymi konsekwencjami stosowania związków „tlenowych” (MTBE, TAME, etanol) jako komponentów benzyn.

W związku z tym zapotrzebowanie na MTBE w USA i w Europie zaczęło

lu. Nota bene, ceny MTBE w Europie kształtowały się w połowie czerwca na poziomie 874-930 USD/tonę.

Zapowiadane znaczne obniżenie światowej produkcji MTBE może spowodować pojawienie się na rynku nadmiarów izobutyleny co już zaczyna być zauważalne.

Specyficzne właściwości ma najlżejszy z eterów alkilowych: eter dimetylowy (DME). Jego przyszłościowe szanse jako substytutu oleju napędowego (a nie komponentu benzyn!) przedstawione są w artykule [5].

### Literatura

1. E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia syntez organicznych* (tom 1 i 2), WNT, Warszawa 2008.
2. M. Taniecki, *Przemysłowa synteza organiczna*, WPS, Gliwice 1999.
3. J. Molenda, *Przem. Chem.*, 2007, **86**, 12, 1192-1193.
4. J. Molenda, *Przem. Chem.*, 2008, **81**, 10, 644.
5. J. Molenda, *Chemia w przemyśle*, 2008, **6**, 53-55.
6. M. Krupa, A. Sikora, J. Majchrzak, *Chemia w przemyśle*, 2009, **6**, 51-54.