



Handbook of Fuels

Energy Sources for Transportation

Edited by
Barbara Elvers



WILEY-
VCH

WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

ТОПЛИВА. ПРОИЗВОДСТВО, ПРИМЕНЕНИЕ, СВОЙСТВА

Справочник

*Перевод с английского языка
под редакцией Т. Н. Митусовой*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

ЦЕНТР
ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ
ПРОГРАММ
ПРОФЕССИЯ

Санкт-Петербург
2012

УДК 355.695.1(035)
ББК 31.35я2
Т58

Б. Элверс (ред.)

Т58 Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник : пер. с англ. / под ред. Т. Н. Митусовой. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. — 416 с.

ISBN 978-5-91884-037-5

ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.)

Приведены основные технологические способы переработки нефти для получения автомобильных бензинов, дизельных, реактивных, судовых топлив и топочных мазутов, включая прямую перегонку нефти, каталитические, термические и гидрогенизационные процессы. Рассмотрены физико-химические и эксплуатационные характеристики топлив, а также вопросы стандартизации, хранения и транспортировки топлив.

Представлена информация по присадкам и добавкам, повышающим октановое число автомобильных бензинов и присадкам различного функционального назначения, улучшающим эксплуатационные свойства топлив. Рассмотрены альтернативные источники энергии, такие как сжиженный газ, синтетические топлива, биоэтанол, метиловые эфиры жирных кислот.

Описаны топливные элементы и способы очистки отработавших газов.

Справочник представляет интерес для специалистов, занимающихся нефтяным бизнесом, производством, реализацией и применением топлив, для специалистов в области нефтепереработки, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

УДК 355.695.1(035)
ББК 31.35я2

Originally published in the English language by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstrasse 12, D-69469 Weinheim, Federal Republic of Germany, under the title "Handbook of Fuels. Energy Sources for Transportation". Copyright 2008 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form by photoprinting, microfilm or any other means - nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги.

ISBN 978-3-527-30740-1 (англ.)

ISBN 978-5-91884-037-5

© WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,
Weinheim/Germany, 2008

© ЦОП «Профессия», 2012

© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2012

Оглавление

Предисловие к русскому изданию.....	11
Предисловие.....	13
Перечень соавторов.....	15
ГЛАВА 1. ВВЕДЕНИЕ.....	17
1.1. История бензина и карбюраторного двигателя с искровым зажиганием.....	18
1.2. История дизельного двигателя и дизельного топлива.....	28
ГЛАВА 2. ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ.....	35
2.1. Введение.....	35
2.1.1. История.....	35
2.1.2. Общие аспекты нефтепереработки.....	37
2.2. Нефть и нефтепродукты.....	41
2.2.1. Компоненты нефти.....	41
2.2.2. Классификация нефтей.....	43
2.2.3. Нефтепродукты.....	45
2.2.3.1. Газовые топлива.....	45
2.2.3.2. Жидкие топлива.....	45
2.2.3.3. Нетопливные нефтепродукты.....	49
2.3. Процессы переработки нефти.....	49
2.3.1. Дистилляция (перегонка) нефти.....	49
2.3.1.1. Атмосферная перегонка.....	51
2.3.1.2. Вакуумная перегонка.....	53
2.3.1.3. Обессоливание нефти.....	54
2.3.2. Каталитический крекинг.....	55
2.3.3. Гидроочистка.....	61
2.3.3.1. Гидроочистка дистиллятов.....	62
2.3.3.2. Гидроочистка бензинов пиролиза.....	64
2.3.3.3. Адсорбционная гидроочистка.....	65
2.3.4. Каталитический риформинг.....	66
2.3.4.1. Введение.....	66
2.3.4.2. Риформинг с периодической регенерацией катализатора.....	69
2.3.4.3. Риформинг с циклической регенерацией катализатора.....	70
2.3.4.4. Риформинг с непрерывной регенерацией катализатора.....	70
2.3.5. Гидрокрекинг.....	71
2.3.6. Процессы превращения остатков.....	72
2.3.6.1. Введение.....	72
2.3.6.2. Обзор процессов превращения остатков и варианты переработки [30, 31].....	74
2.3.6.3. Процессы обогащения водородом.....	76
2.3.6.4. Процессы обеднения углеродом.....	81
2.3.6.5. Другие процессы.....	85
2.3.6.6. Комбинированные процессы.....	87

2.3.7. Процессы облагораживания бензина	90
2.3.7.1. Алкилирование	90
2.3.7.2. Полимеризация	91
2.3.7.3. Изомеризация	92
2.3.7.4. Производство эфиров (МТБЭ, ЭТБЭ) [47a]	93
2.3.8. Другие процессы	94
2.3.8.1. Очистка газов	94
2.3.8.2. Извлечение серы	95
2.3.9. Катализаторы	95
2.4. Защита окружающей среды при переработке нефти	95
2.4.1. Введение [50–52]	95
2.4.2. Производственные выбросы	97
2.4.2.1. Углеводороды [53]	97
2.4.2.2. Соединения серы и азота	102
2.4.2.3. Шум 104	
2.4.3. Выбросы, создаваемые потребителями нефтепродуктов	105
2.4.3.1. Транспортные топлива	105
2.4.3.2. Топлива для получения тепловой энергии	108
2.4.4. Расходы на охрану окружающей среды	109
2.5. Комплексные модели нефтепереработки	112
2.5.1. Тенденции в структуре нефтеперерабатывающих заводов	112
2.5.2. Схема с первичной переработкой	112
2.5.3. Концепции превращения	114
2.5.3.1. Схема переработки с каталитическим крекингом и висбрекингом	114
2.5.3.2. Схема переработки с гидрокрекингом и каталитическим крекингом	115
2.5.3.3. Схема переработки с гидрокрекингом и коксованием	116
2.5.3.4. Интеграция существующих нефтеперерабатывающих предприятий	117
2.6. Коррозия и конструкционные материалы	117
2.7. Испытания и анализ	118
2.7.1. Свойства нефти и нефтепродуктов	118
2.7.2. Методы и стандарты испытаний	119
2.8. Хранение и транспортировка	120
2.9. Литература	120
Перечень сокращений	123
ГЛАВА 3. АВТОМОБИЛЬНЫЕ ТОПЛИВА	125
3.1. Исторические сведения	125
3.1.1. Двигатели с искровым зажиганием (двигатели Отто) и топлива для них	125
3.1.2. Дизельные двигатели и топлива для них	126
3.2. Технологии двигателей	128
3.2.1. Двигатели с искровым зажиганием	128
3.2.2. Дизельные двигатели	130
3.3. Состав топлива и КПД двигателя	132
3.3.1. Показатели качества бензина	132
3.3.1.1. Октановое качество	133
3.3.1.2. Испаряемость	134
3.3.1.3. Улучшение состава топлива для снижения токсичности и уровня выбросов	135
3.3.1.4. Стабильность, отсутствие примесей и другие показатели	138
3.3.1.5. Присадки для улучшения работы	138
3.3.2. Показатели качества дизельных топлив	139
3.3.2.1. Воспламеняемость	139
3.3.2.2. Плотность	140

3.3.2.3. Содержание серы	140
3.3.2.4. Низкотемпературные свойства	140
3.3.2.5. Смазывающая способность	141
3.3.2.6. Вязкость	141
3.3.2.7. Фракционный состав	141
3.3.2.8. Стабильность, отсутствие примесей и другие показатели	142
3.3.2.9. Влияние дизельного топлива на эмиссию отработавших газов	142
3.3.2.10. Присадки для улучшения работы	144
3.4. Компоненты топлив	144
3.4.1. Компоненты бензинов	144
3.4.1.1. Бензин прямой перегонки	146
3.4.1.2. Бензин термических процессов	146
3.4.1.3. Бензин каталитического крекинга	147
3.4.1.4. Каталитический риформинг (платформинг)	147
3.4.1.5. Изомеризат	148
3.4.1.6. Алкилат	148
3.4.1.7. Полимеризационный бензин	148
3.4.1.8. Оксигенаты	148
3.4.2. Компоненты дизельных топлив	148
3.4.2.1. Прямогонная среднестиллятная фракция	149
3.4.2.2. Газойль термических процессов	150
3.4.2.3. Газойль каталитического крекинга	151
3.4.2.4. Газойль гидрокрекинга	151
3.4.2.5. Керосин	151
3.4.2.6. Синтетическое дизельное топливо	152
3.5. Топливные присадки	152
3.5.1. Присадки к бензину	153
3.5.1.1. Ингибиторы коррозии	154
3.5.1.2. Детергенты (моющие присадки)	155
3.5.1.3. Антиоксиданты	156
3.5.1.4. Деактиваторы металлов	158
3.5.1.5. Антиобледенительные присадки	158
3.5.1.6. Антинагарные присадки	159
3.5.1.7. Присадки для предотвращения износа седел клапанов	160
3.5.1.8. Антидетонационные присадки (антидетонаторы)	160
3.5.1.9. Присадки для отделения воды от топлива (деэмульгаторы) и антистатические присадки	160
3.5.2. Присадки к дизельным топливам	161
3.5.2.1. Цетаноповышающие присадки	161
3.5.2.2. Моющие присадки	162
3.5.2.3. Присадки для улучшения низкотемпературных свойств	163
3.5.2.4. Противоизносные присадки	166
3.5.2.5. Противопенные присадки	166
3.5.2.6. Присадки для повышения стабильности при хранении (антиоксиданты)	166
3.5.2.7. Присадки для отделения воды (деэмульгаторы)	167
3.5.2.8. Бициды	168
3.5.2.9. Антистатические присадки	168
3.5.2.10. Отдушки	168
3.6. Стандартизация и испытание топлив	169
3.7. Хранение и транспортировка	171
3.8. Альтернативные виды топлив	172
3.8.1. Сжиженный нефтяной газ	173
3.8.1.1. Введение	173
3.8.1.2. Свойства	174
3.8.1.3. Получение и переработка	175
3.8.1.4. Очистка	180

3.8.1.5. Хранение и транспортировка	182
3.8.1.6. Применение	183
3.8.1.7. Вопросы безопасности	186
3.8.1.8. Экономические аспекты [91]	186
3.8.2. Природный газ	187
3.8.2.1. Залегание в природе	187
3.8.2.2. Состав	189
3.8.2.3. Переработка	190
3.8.2.4. Транспортировка, местная обработка и распределение	191
3.8.2.5. Свойства газа и требования к его качеству	192
3.8.2.6. Природный газ как автомобильное топливо	194
3.8.3. Синтетические топлива	203
3.8.3.1. Введение	203
3.8.3.2. Технология ХТГ	205
3.8.3.3. Эксплуатационные характеристики синтетических топлив	208
3.8.3.4. Сравнение и анализ полных циклов производства и использования топлива	211
3.8.4. Биоэтанол	213
3.8.4.1. Обзор	213
3.8.4.2. Производство	214
3.8.4.3. Использование биоэтанола в качестве топлива	218
3.8.4.4. Рынок биоэтанольного топлива	224
3.8.4.5. Перспективы	225
3.8.5. Метиловые эфиры жирных кислот	226
3.9. Литература	232
ГЛАВА 4. ВОДОРОД	237
4.1. Исторические сведения	237
4.2. Свойства	237
4.2.1. Физические свойства	238
4.2.2. Химические свойства	240
4.2.3. Аспекты безопасности	241
4.2.4. Воздействие на организм человека	243
4.3. Распространенность в природе	243
4.4. Получение водорода	244
4.4.1. Получение водорода из угля и углеводов	246
4.4.2. Получение водорода электролизом воды	252
4.4.3. Другие способы получения водорода	255
4.4.4. Очистка водорода	257
4.5. Обращение с водородом	258
4.5.1. Качество	258
4.5.2. Компримирование	259
4.5.3. Сжижение	259
4.5.4. Транспортировка и снабжение	260
4.5.5. Хранение	262
4.5.6. Сгорание водорода	267
4.6. Водородные топливные системы	268
4.6.1. Водород в авиации и космонавтике	269
4.6.2. Водород на автотранспорте	271
4.7. Литература	275
ГЛАВА 5. ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ	279
5.1. Принцип действия топливного элемента	279
5.2. История разработки	280
5.3. Топливные элементы и их применение	282

5.4. Полимерно-электролитные топливные элементы.....	286
5.4.1. Введение.....	286
5.4.2. КПД топливных элементов с полимерно-электролитными мембранами.....	287
5.4.3. PEMFC, работающие на чистом водороде.....	288
5.4.4. PEMFC, работающие на водороде риформинга.....	288
5.4.5. Топливные элементы с прямым окислением метанола.....	290
5.5. Переработка топлива.....	291
5.6. Топливные элементы для привода автомобилей.....	292
5.7. Литература.....	294

ГЛАВА 6. АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ..... 297

6.1. Метилтретбутиловый и этилтретбутиловый эфиры.....	297
6.1.1. Введение.....	297
6.1.2. Физические и химические свойства.....	299
6.1.3. Ресурсы и сырье для получения.....	300
6.1.4. Производство.....	301
6.1.5. Вопросы охраны окружающей среды.....	305
6.1.6. Требования к качеству.....	305
6.1.7. Методы химического анализа.....	306
6.1.8. Хранение и транспортировка.....	306
6.1.9. Правовые аспекты.....	307
6.1.10. Применение.....	307
6.1.10.1. Применение в качестве антидетонационной добавки (см. главу 3 «Автомобильные топлива»).....	307
6.1.10.2. Другие применения.....	308
6.1.11. Сведения о токсичности и действии на организм человека.....	309
6.1.11.1. Токсичность.....	309
6.1.11.2. Воздействие на человеческий организм.....	310
6.1.11.3. Характеристика опасности для здоровья и гигиена труда.....	310
6.1.12. Экологическая токсичность.....	311
6.1.12.1. Сведения об экологической токсичности.....	311
6.1.12.2. Поведение в окружающей среде.....	311
6.1.13. Удаление МТБЭ из загрязненных грунтовых вод.....	312
6.1.13.1. Обзор технологий устранения загрязнений МТБЭ.....	312
6.1.13.2. Технологии, предусматривающие перенос в другую фазу.....	313
6.1.13.3. Технологии, предусматривающие превращение или разрушение.....	315
6.1.14. Литература.....	318
6.2. Другие добавки для повышения октанового числа.....	322
6.2.1. Введение.....	322
6.2.2. Технические сведения.....	323
6.2.2.1. Процесс сгорания в двигателях Отто (см. главу 3).....	323
6.2.2.2. Явление детонации.....	324
6.2.2.3. Измерение октанового числа.....	325
6.2.3. Исторические сведения.....	325
6.2.4. Типы антидетонационных добавок.....	325
6.2.5. Безольные антидетонационные добавки.....	326
6.2.5.1. Октановое число компонента в смеси.....	326
6.2.5.2. Азотсодержащие компоненты.....	328
6.2.5.3. Кислородсодержащие компоненты.....	329
6.2.6. Металлсодержащие присадки.....	338
6.2.6.1. Алкилсвинцовые соединения.....	339
6.2.6.2. Метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца.....	341
6.2.6.3. Ферроцен.....	344
6.2.7. Литература.....	346

ГЛАВА 7. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ	349
7.1. Введение.....	349
7.2. Образование загрязнителей и ограничение их выбросов	350
7.3. Достижения в технологии двигателей	353
7.4. Общие понятия о каталитической очистке отработавших газов.....	354
7.4.1. Устройство каталитического нейтрализатора.....	355
7.4.2. Оксидное покрытие	356
7.5. Каталитическая доочистка отработавших газов при работе на стехиометрических топливовоздушных смесях.....	358
7.5.1. Трехкомпонентный катализ	360
7.5.2. Кислородный буфер в трехкомпонентных нейтрализаторах	361
7.5.3. Благородные металлы в трехкомпонентных нейтрализаторах	363
7.5.4. Последние достижения в области трехкомпонентной нейтрализации	364
7.6. Каталитическая доочистка выхлопных газов при работе на обедненных топливовоздушных смесях	364
7.6.1. Нейтрализация NOx в выхлопных газах обедненных смесей	365
7.6.2. Каталитическая очистка выхлопа бензинового двигателя, работающего на обедненной смеси.....	368
7.6.3. Каталитическая очистка отработавших газов дизельного двигателя	369
7.6.4. Удаление твердых частиц.....	370
7.7. Выводы и перспективы	371
7.8. Литература	371
ГЛАВА 8. РЕАКТИВНЫЕ ТОПЛИВА.....	373
8.1. Исторические сведения.....	373
8.2. Виды и спецификации топлив	373
8.2.1. Требования стандартов	375
8.2.2. Свойства топлив	380
8.2.2.1. Свойства, малочувствительные к изменениям состава топлива	381
8.2.2.2. Свойства топлив, чувствительные к изменениям состава	384
8.2.3. Свойства, не нормируемые спецификациями.....	387
8.3. Получение.....	389
8.3.1. Топливо	389
8.3.2. Присадки.....	391
8.4. Обращение, хранение и транспортировка.....	393
8.5. Правовые аспекты	394
8.6. Экологические аспекты.....	395
8.7. Экономические аспекты	395
8.8. Дальнейшие перспективы	396
8.8.1. Топлива нефтяного происхождения	396
8.8.2. Альтернативные топлива	396
8.9. Литература	398
ГЛАВА 9. СУДОВЫЕ ТОПЛИВА.....	401
9.1. Исторические сведения.....	401
9.2. Спецификации	402
9.3. Состав.....	403
9.4. Свойства.....	405
9.4.1. Дистиллятные топлива	405
9.4.2. Остаточные топлива	405
9.5. Перспективы.....	408
Предметный указатель	410

Предисловие к русскому изданию

Настоящее издание представляет собой перевод книги *Handbook of Fuels*. В нём в краткой и доступной форме изложены вопросы производства современных автомобильных бензинов, реактивных, дизельных, судовых и котельных топлив, включая альтернативные виды топлив. Рассматриваются основные эксплуатационные свойства и способы повышения качества топлив.

Топлива, получаемые из нефтяного сырья, еще долгое время будут оставаться основным источником энергии для различных видов техники. В последнее время во всем мире основное внимание уделяется повышению экологических требований к качеству топлив. Для выполнения все более ужесточающихся требований к выбросам отработавших газов двигателей в условиях роста потребности в топливах, нефтеперерабатывающая промышленность проводит политику перевооружения за счет строительства эффективных процессов переработки. Это позволяет существенно повысить качество получаемых топлив, а также увеличить отбор светлых нефтепродуктов от их потенциального содержания в нефти.

В книге рассматриваются процессы переработки нефти, в т.ч. прямая (атмосферная и вакуумная) перегонка, гидроочистка дистиллятов, каталитический крекинг, гидрокрекинг, каталитический риформинг, процессы облагораживания бензинов (алкилирование, изомеризация, производство эфиров) и процессы превращения остатков (гидрообессеривание, коксование, висбрекинг, деасфальтизация).

Отдельное место занимают выбросы углеводородов в воздухе, сточных и грунтовых водах, создаваемые, с одной стороны, при переработке нефти, а с другой стороны, при эксплуатации наземной и судовой техники.

Приводятся сведения об основных свойствах автомобильных бензинов, реактивных, дизельных, судовых и котельных топлив, методы и стандарты испытаний. Исторические сведения и современные требования к карбюраторным и дизельным двигателям позволяют читателю понять взаимосвязь конструкции двигателей и показателей качества топлив.

В книге изложены как технологические процессы производства топлив, так и технологии получения стандартных топлив. Автомобильный бензин готовят смешением бензина прямой перегонки, термических процессов, каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, алкилата с добавкой оксигенатов (кислородсодержащих соединений, повышающих октановое число) и присадок, улучшающих эксплуатационные свойства бензина.

Дизельное топливо изготавливают смешением среднестиллятных фракций прямой перегонки нефти, гидроочищенных прямогонных и газойлевых

фракций термических процессов, каталитического крекинга, а также гидрокрекинга.

Реактивное топливо состоит из прямогонных и гидроочищенных фракций.

Экологические свойства топлив и эффективность их применения, состав отработавших газов двигателей зависит от наличия в топливах присадок различного функционального назначения. Для автомобильных бензинов – это антидетонационные, моющие присадки, антиоксиданты, ингибиторы коррозии и др.

В дизельных топливах долгое время присадки широко не использовались. Сегодня без них невозможно изготовить качественное топливо. Для этого потребуется добавка цетаноповышающих, противоизносных, депрессорно-диспергирующих, моющих и других присадок, рассматриваемых в настоящей книге.

За рубежом все больше внимания уделяют альтернативным источникам энергии и в настоящем издании отдельные разделы посвящены вопросам производства, безопасности применения сжиженного нефтяного и природного газа, синтетическим топливам, биоэтанолю, водороду.

Представляют интерес разделы книги по нейтрализации отработавших газов, их каталитической доочистке и удалению твердых частиц.

Отдельный раздел посвящен топливным элементам, истории их разработки и принципу действия.

Книга рекомендуется для специалистов в области производства топлив, создания и эксплуатации автомобильной, авиационной, тепловозной, судовой и тому подобной техники, а также для менеджеров, реализующих топливо на рынке. Она рекомендуется также для повышения квалификации аспирантов и студентов соответствующего профиля.

Митусова Тамара Никитовна

Предисловие

Мы живем в эпоху, когда все зависит от мобильности и транспорта, и привыкли к быстрой доставке любых товаров даже в самые отдаленные места; личная же мобильность становится принципиально важной для повседневной жизни многих людей, по меньшей мере в развитых странах. Однако перевозки невозможны без затрат энергии. Обращаясь к прошлому, мы видим, что лошадей, которые должны были везти всадников и тянуть повозки, кормили овсом, для паровых двигателей вырабатывали пар из угля и воды, а для приведения в движение кораблей были нужны ветер и паруса или гребцы.

Современные средства транспортировки зависят в основном от топлив, сжигаемых в двигателях или турбинах. Подавляющее большинство топлив продолжают получать из нефти, используя всю номенклатуру продуктов нефтепереработки. Ассортимент этих топлив широк и включает в себя пропан и бутан, применяемые для привода автомобилей, бензин, дизельные топлива и керосин, используемые на автотранспорте и в авиации, и получаемые из остатков нефтеперегонки мазуты, сжигаемые в судовых дизелях. Чтобы дать углубленное представление о сложности процессов переработки нефти и производства топлив, книга начинается с главы о нефтепереработке. Эта глава лежит в основе последующего изложения, посвященного автомобильным, авиационным и судовым топливам.

В эпоху, когда стремительно сокращаются запасы нефти и растет экологическая озабоченность, необходимо искать и развивать альтернативные топлива и средства транспорта. Представление о текущих исследованиях и разработках в этой области дают две отдельные главы, посвященные водороду и топливным элементам. Другие альтернативные топлива: биоэтанол, природный газ, метиловые эфиры жирных кислот, синтетические жидкие топлива, получаемые из угля, биомассы и газа, и сжиженный нефтяной газ — рассматриваются вместе с традиционными автомобильными топливами. Об использовании метанола в топливных элементах говорится в соответствующей главе; применение же метанола как топлива для карбюраторных двигателей опущено. Следует отметить, что автомобильная промышленность совершенно не расположена разрабатывать двигатели, работающие на этой токсичной жидкости, снабжение которой приходится осуществлять через бензозаправочные станции.

Сжигание ископаемых топлив приводит к выбросам оксидов серы и азота, несгоревших углеводородов, сажи и двуокиси углерода. Меры по снижению объема этих выбросов представлены в главах, посвященных нейтрализации выхлопных газов и топливным элементам. Кроме того, в соответствующих главах

описывается снижение выбросов двуокиси углерода, ожидаемое при использовании биоэтанола, метиловых эфиров жирных кислот и водорода. Смешанные концепции, соединяющие в себе топливные и бестопливные средства привода, в этой книге не рассматриваются.

Пока не будет совершен решительный прорыв в использовании какого-либо из альтернативных топлив, нам, несомненно, придется примириться со смешанным ассортиментом топлив различного вида, используя преимущества одних видов и сводя к минимуму недостатки других.

Гамбург, июль 2007 г.
Барбара Элверс

Перечень соавторов

Гюнтер Альфке
Sassenburger Weg
Гамбург
Германия

Джефф Дж. Бишоп
Shell Aviation Ltd.
Лондон
Великобритания

Мартин Вотсмейер
OMG AG & Co.
Ханау
Германия

Лютц Гудериан
S dzucker Ethanol GmbH
Ул. Готтлиба Даймлера, 12
68165 Мангейм
Германия

Вернер Дабельштайн
Deutsche Shell AG (ныне в отставке)
Гамбург
Германия

Рула Диб
Malcolm Pirnie, Inc.
Эмервилль
Калифорния 94608
США

Инго Дрешер
Volkswagen AG, раздел 3.8.3.3
38436 Вольфсбург
Германия

Матиас Дуйсберг
UMICORE AG & Co. KG
Ханау-Вольфганг
Германия

Катарина Зейтц
UMICORE AG & Co. KG
Ханау-Вольфганг
Германия

Уолтер У. Ирион
Deutsche Shell AG
Гамбург
Германия

Майкл Каванах
Malcolm Pirnie, Inc.
Эмервилль
Калифорния 94608
США

Г. П. Калис
Shell Global Solutions
Гаага
Нидерланды

Гаральд Кляйн
Linde Gas and Engineering
Хёлльригельскройт
Германия

Томас Крейцер
OMG AG & Co.
Ханау
Германия

Мэрилин Лагьер
Malcolm Pirnie, Inc.
Эмервилль
Калифорния 94608
США

Герхард Леппельхоф
FEV Motorentchnik
Аахен
Германия

Марко Лопес
UMICORE AG & Co. KG
Ханау-Вольфганг
Германия

Вольфганг Люк
*Shell Global Solutions
(Deutschland) GmbH*
Гамбург
Германия

Торстен Мюндт
Shell Global Solutions GmbH
Гамбург
Германия

Франц Нирлих
Oxeno Olefinchemie GmbH
Марл
Германия

Отто С. Нойвирт
UK Wesseling (ныне в отставке)
Весселинг
Германия

Удо Петерс
Oxeno Olefinchemie GmbH
Марл
Германия

Гаральд Ранке
Linde Gas and Engineering
Хёлльригельскройт
Германия

Арно Реглицки
Deutsche Shell AG (ныне в отставке)
Гамбург
Германия

Клаус Редерс
Deutsche Shell AG (ныне в отставке)
Гамбург
Германия

Гэри Робертсон
Shell International Oil Products B.V.
Гаага
Нидерланды

Майкл Сакут
Huls Infracor GmbH
Марл
Германия

Герхард Секст
Zeochem AG
Уетикон
Швейцария

Мартти Суоминен
Fortum Oil and Gas Oy
Килпилахти
Финляндия

Стивен М. Томпсон
*Shell International Petroleum
Maatschappij B.V.*
Гаага
Нидерланды

Нигар Фраше
World LP Gas Association
Ул. Анатоль де ла Форж
75017 Париж
Франция

Куно Шрёдлих
VEBA OEL AG (ныне в отставке)
Гельзенкирхен
Германия

Питер Шуг
VEBA OEL AG (ныне в отставке)
Гельзенкирхен
Германия

Эккехард Шульте-Корн
Oxeno Olefinchemie GmbH
Марл
Германия

Андреа Шютц
Deutsche Shell AG
Гамбург
Германия

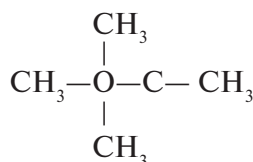
Глава 6 АНТИДЕТОНАЦИОННЫЕ ДОБАВКИ

6.1. Метилтретбутиловый и этилтретбутиловый эфиры

Удо Петерс, Франц Нирлих, Эккехард Шульте-Корн, Майкл Сакут, Рула Диб, Мэрилин Лаггер, Марtti Суоминен, Майкл Каванах

6.1.1. Введение

Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ) — 2-метокси-2-метилпропан, номер 1634-04-4 по классификации *Chemical Abstracts System*, молекулярная масса 88,15 — был впервые синтезирован (классическим методом синтеза эфиров Уильямсона) и описан в 1904 г. [1].



Метилтретбутиловый
эфир

Обширные исследования, проведенные в США во время Второй мировой войны, продемонстрировали выдающиеся качества МТБЭ как высокооктанового компонента топлив [2]. Тем не менее, первая промышленная установка по его производству была введена в строй лишь в 1973 г. в Италии.

Результатом снижения содержания свинца в бензине в середине 1970-х гг. явился резкий рост потребности в антидетонационных добавках (антидетонаторах), причем для этого все чаще стали применять МТБЭ. Политические решения, касающиеся качества бензина (например, снижение содержания ароматических углеводородов и давления насыщенных паров, установление норм содержания кислорода), принятые, в частности, в США, привели в 1990-х гг. к существенному приросту потребления МТБЭ. После нескольких лет двузначного ежегодного прироста (1990–1995) потребление МТБЭ в 2001–2002 гг. достигло 21 млн т в год и резко упало в 2005–2006 гг. На конец 2006 г. мировой объем производства МТБЭ составлял около 13 млн т в год.

Существуют две причины падения интереса к МТБЭ.

1. Небрежное содержание подземных хранилищ и трубопроводов и неаккуратное обращение с бензином, содержащим МТБЭ, привели к загрязнению различным различными источниками питьевой воды (грунтовых вод и озер). В результате в Милуоки, штат Миннесота (1998), и в штатах Калифорния (2003), Нью-Йорк и Коннектикут (2004) было принято решение о поэтапном отказе от добавления МТБЭ в бензин. Летом 2005 г. был одобрен Конгрессом и в августе того же года получил статус закона Энергетический билль. Он не предусматривал каких-либо пределов ответственности компаний, перерабатывающих углеводороды, по искам за загрязнение воды, и в мае 2006 г. привел к негласному запрету МТБЭ на всей территории США [3]. В [5] описываются соображения по поводу того, что делать с потерей почти 4% суммарных объемов бензина, отстаивая при этом цели закона о чистом воздухе [4].

2. В 2003 г. Европейская комиссия приняла директиву ЕС 2003/30/ЕС [6]. Целью директивы было поэтапное увеличение использования биотоплив в транспорте. Доля биотоплив в транспортных топливах в 2005 г. составляла 2,0% и в 2010 г. должна была возрасти до 5,75%. Налоговые льготы и другие правительственные меры привели к увеличению добавок биоэтанола и ЭТБЭ (этилтретбутилового эфира) в бензин. Чтобы сбалансировать предложение и спрос на добавки биологического происхождения, большинство установок МТБЭ было переоборудовано на производство ЭТБЭ. К концу 2006 г. на производство ЭТБЭ было переведено более 60% (около 5 млн т в год) мощностей по производству эфиров в Европе [7].

К 2007 г. география антидетонаторов распалась на три части: 1) США, по экологическим причинам поэтапно отказавшиеся от применения каких-либо эфиров; 2) Европу, которая по тем же причинам перешла с МТБЭ на ЭТБЭ, и 3) остальную часть мира, продолжающую использовать МТБЭ и другие эфиры.

Поскольку за последние два года ЭТБЭ стал важнейшей в Европе антидетонационной добавкой, в таблицы 6.1 и 6.2 включены для сравнения данные о некоторых свойствах ЭТБЭ.

Таблица 6.1. Основные физические свойства МТБЭ и ЭТБЭ

Параметр	МТБЭ	ЭТБЭ
Температура плавления, °С	-108,6	-94
Температура кипения, °С	55,3	70
Показатель преломления при 20 °С	1,3692	1,3756
Диэлектрическая проницаемость при 20 °С	4,5	—
Вязкость, мПа·с	0,36	0,366
Коэффициент поверхностного натяжения при 20 °С, мН·м ⁻¹	20,0	19,8
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	2,18	2,11

Таблица 6.1. (Продолжение)

Параметр	МТБЭ	ЭТБЭ
Теплота испарения при температуре кипения, кДж·кг ⁻¹	337	322
Теплота образования при 25 °С, кДж·моль ⁻¹	-314	-313
Теплотворная способность, МДж·кг ⁻¹	-34,88	—
Температура вспышки по прибору Абеля–Пенского, °С	-28	-19
Температура воспламенения по DIN 51794, °С	460	310
Пределы взрываемости в воздухе, % по объему	1,65–8,4	1–10
Критическая точка:		
$t_{кр}$, °С	224	241
$p_{кр}$, МПа	3,43	3,04

6.1.2. Физические и химические свойства

Физические свойства. Метилтретбутиловый и этилтретбутиловый эфиры представляют собой бесцветные, подвижные жидкости с характерным терпеновым запахом. Их важнейшие свойства перечислены в таблице 6.1.

Давление насыщенных паров, плотность и растворимость в воде, а также состав и температуры кипения азеотропных смесей, образуемых с водой, метанолом и этанолом, даны в таблицах 6.2 и 6.3 [8]. Оба эфира в неограниченных количествах растворимы во всех обычных органических растворителях и всех углеводородах.

Химические свойства. Оба эфира стабильны в щелочной, нейтральной и слабокислой среде. В присутствии сильных кислот они расщепляются на соответствующий спирт и изобутилен. Последний, в зависимости от условий реакции, может образовывать олигомеры.

Таблица 6.2. Давление насыщенных паров и растворимость в воде МТБЭ и ЭТБЭ

Температура, °С	Давление насыщенных паров, кПа ^a		Растворимость в воде, % по массе	
	МТБЭ	ЭТБЭ	МТБЭ	ЭТБЭ
0	10,9	4,1		
10	17,6	7,4		
20	27,2	12,6		
25			2,7	1,2
30	40,9	20,4		
40	59,7	31,3		

^a Константы для уравнения Антуана $\log p = A - B/(C + t)$; t = °С имеют следующие значения:
 для МТБЭ — $A = 5,029$; $B = 694,833$; $C = 173,515$;
 для ЭТБЭ — $A = 5,011$; $B = 697,181$; $C = 158,338$.

Таблица 6.3. Бинарные азеотропы МТБЭ и ЭТБЭ

Азеотроп	МТБЭ		ЭТБЭ	
	Температура кипения, °С	Концентрация, % по массе	Температура кипения, °С	Концентрация, % по массе ^а
Эфир–вода	52,6	96	65	94,0
Эфир–спирт	51,6	86	65	78,1
МТБЭ–метанол (1,0 МПа)	130	68		
МТБЭ–метанол (25 МПа)	175	54		

^а Концентрация эфира.

6.1.3. Ресурсы и сырье для получения

МТБЭ и ЭТБЭ получают реакцией изобутилена, содержащегося во фракциях C_4 , соответственно с метанолом и этанолом. В настоящее время в качестве сырья для получения эфиров используют изобутилен из следующих источников [9]:

- 1) изобутен рафината 1, получаемого как попутный продукт производства бутадиена из фракций C_4 крекинга (типичный состав см. в таблице 6.4);
- 2) изобутен псевдорафината 1, получаемого избирательным гидрированием бутадиена в смешанных фракциях C_4 крекинга (состав см. в таблице 6.4);
- 3) изобутен фракций C_4 каталитического крекинга в псевдоожигенном слое (ККПС- C_4 ; типичный состав см. в таблице 6.4);
- 4) изобутен дегидрирования изобутана, производимого на нефтеперерабатывающих заводах, а также получаемого изомеризацией промысловых бутанов;
- 5) изобутен дегидрирования трет-бутанола — попутного продукта синтеза оксида пропилена.

Таблица 6.4. Типичный состав фракций C_4 парового крекинга (рафинат 1) и каталитического крекинга в псевдоожигенном слое (ККПС- C_4)

Соединение	Рафинат 1, % по массе	Псевдорафинат 1, % по массе	ККПС- C_4 , % по массе
Изобутан	4	2	36
Нормальный бутан	12	7,5	13
Изобутилен	44	24	15
Бутен-1	24	39	12
Цис-бутен-2	6	8	9
Транс-бутен-2	9	19	14
Бутадиен-1,3	0,5	0,0	0,3
Остаток	0,5	0,5	0,7

Рафинат 1 и псевдорафинат 1 обеспечивают изобутиленом примерно 21% мирового объема производства МТБЭ [10].

Для синтеза обоих эфиров рафинат 1, псевдорафинат 1 и фракции C_4 ККПС можно использовать непосредственно. Изобутан, в отличие от них, необходимо дегидрировать. То же касается изобутана, получаемого изомеризацией промышленного нормального бутана. За последние десятилетия внедрен ряд промышленных процессов [11, 12]. Для первоначальной изомеризации бутана чаще всего применяют процесс *Butamer*. Для дегидрирования изобутана промышленное значение имеют процессы *Oleflex (UOP)*, *Catofin (ABB Lummus global)*, *STAR* и *Uhde GmbH*.

Для производства МТБЭ из трет-бутанола [13] необходимо сначала удалением воды из спирта получить изобутилен, после чего олефин можно использовать для производства эфира.

Метанол, второй из реагентов синтеза МТБЭ, производится с типичной чистотой более 99,9% и используется для синтеза напрямую, без какой-либо дополнительной очистки. Около 20% суммарного объема производства метанола, составляющего 32 млн т в год, продолжает расходоваться на синтез МТБЭ [14].

Биоэтанол получают брожением сахарного тростника, кукурузы, зерна и сахарной свеклы (см. раздел 3.8.4). Для удовлетворения быстро растущего спроса построены новые заводы. В качестве сырья для производства ЭТБЭ используют менее 10% суммарного объема топливного этанола; гораздо большая часть непосредственно подмешивается в бензин.

6.1.4. Производство

Метил- и этилтретбутиловый эфиры могут быть получены кислотнo-катализируемой реакцией метанола с изобутиленом [15]. Подходящими катализаторами являются твердые кислоты, бентониты [16], цеолиты [17–19] и широко применяемые в промышленных установках МТБЭ мирового масштаба макропористые кислые ионообменные смолы [20]. Реакции слабо экзотермичны; теплота реакции составляет $-37,7$ кДж/моль.

Кинетика образования МТБЭ широко исследована [20–22]. Показано, что наблюдаемые скорости реакций могут быть достаточно точно описаны кинетической моделью как по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда, так и Эли–Ридила [23]. Однако модель Эли–Ридила представляется наиболее правдоподобной. Широко применяемую модель разработал Рефингер с соавторами [24]. Из-за ограничений равновесия достижимая глубина конверсии равного количества молей метанола и изобутилена при 333 К составляет лишь 92%. Избыток метанола не только повышает глубину превращения изобутилена, но и подавляет его димеризацию и олигомеризацию. Димеризация изобутилена — важнейшая побочная реакция синтеза МТБЭ [25, 26]. При молярном избытке метанола не менее 10% избирательность к МТБЭ возрастает практически до 100%.

Процессы этерификации были разработаны и внедрены компаниями *Snamprogetti* [27] и *Hls* (в настоящее время *Oxeno*) [28–30], а также *Arco* [31], *IFP* [32] и *CDTECH (ABB Lummus Crest и Chemical Research Licensing)* [33].

Другие промышленно применяемые процессы разработаны компаниями *DEA* (ранее *Deutsche Texaco*) [34], *Shell* (Нидерланды) [35], *Phillips Petroleum* [32] и *Sumitomo* [36].

Установки МТБЭ можно перевести на производство ЭТБЭ. Ключевые моменты реконструкции — переделка различных теплообменников (с учетом более высокой температуры кипения ЭТБЭ и этанола и изменения массовых расходов), а также установок экстракции спирта (с учетом содержания спирта и коэффициента распределения этанола в воде и углеводородах C_4). Сообщения о случаях такой реконструкции публиковались компаниями *PCK Schwedt* [38] и *Degussa AG/Oxeno GmbH* [39].

Приводимое ниже описание процесса применимо по сути к обоим эфирам.

Описание процесса. Большинство промышленно применяемых установок имеют схожую конструкцию и состоят из секций реактора и очистки.

Секция реактора. Общей для всех процессов является реакция изобутилена с молярно избыточным метанолом на макропористой кислой ионообменной смоле при температуре 50–90 °С. В процессах *Snamprogetti*, *Hüls* и *Arco* давление в реакторе выбирается таким, чтобы реагенты над слоем катализатора находились полностью в жидкой фазе, т. е. между 1,0 и 1,5 МПа. Это продлевает срок службы катализатора, подавляя полимеризацию изобутилена на его поверхности, и улучшает избирательность к образованию МТБЭ. Например, в процессе компании *Hüls* в диизобутилен (2,2,4-триметилпентен-1 и -2) превращается лишь 100–200 мг/кг изобутилена.

Конструкция секции реактора в значительной мере определяется теплотой реакции, которую нужно отводить. Теплота реакции зависит от концентрации изобутилена в сырье. В упомянутых выше процессах (*Snamprogetti*, *Hüls*, *Arco*) для переработки фракций C_4 ККПС всегда применяются адиабатические реакторы. Если сырьем служит рафинат 1, *Snamprogetti* и *Oxeno* по технологическим причинам предпочитают трубчатые реакторы, а *Arco* использует реакторы с рециркуляцией. В адиабатических реакторах, применяемых *IFP* (*Institute Français du Pétrol* — институт нефти Франции) или *CDTECH*, которые при высоких концентрациях изобутилена также требуют рециркуляции, достигается глубина превращения изобутилена около 85%. Теплота реакции отводится частичным испарением в реакторе углеводородов C_4 по мере протекания реакции. Однако такая схема процесса приводит к определенной потере избирательности к МТБЭ. Последующей каталитической дистилляцией достигается конечная глубина превращения около 97%.

Для большинства промышленных установок глубина превращения в 95–97% является достаточной. *Непрореагировавшие бутилены* в основном идут на производство алкилированного бензина, возвращаются в установку крекинга или просто сжигаются. Если они направляются в другие химические процессы, например для производства бутена-1 полимерного качества, глубина превращения изобутена должна быть существенно повышена. Для преодоления предела глубины превращения в 95–97%, налагаемой условиями равновесия, можно увеличить

избыток метанола в сырье. К сожалению, избыточный метанол переходит в получаемый МТБЭ. Тем не менее, его можно извлечь дистилляцией, например в виде обедненной метанолом низкокипящей азеотропной смеси с МТБЭ [37]. Это не только дает МТБЭ с чистотой выше 99,7% (остаток — главным образом трет-бутанол, образующийся при реакции изобутилена с растворенной водой сырья), но и повышает глубину превращения изобутилена до 98%. В двухступенчатом процессе компании *Oxelo* может быть достигнута глубина превращения, превышающая 99,9% (рис. 6.1.1). Такая глубина соответствует примерно 300 мг/кг остаточного изобутилена в переработанной фракции C_4 . Если сырьем является рафинат 1, то переработанная фракция C_4 обычно носит название рафинат 2.

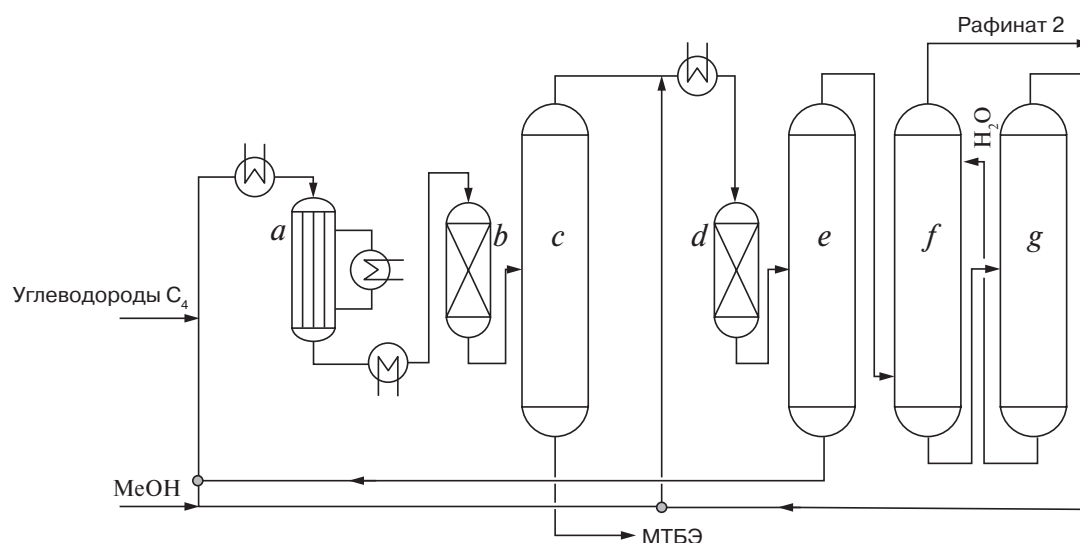


Рис. 6.1. Двухступенчатый процесс производства МТБЭ компании *Oxelo*. Первая ступень: *a* — многотрубный реактор; *b* — адиабатический реактор; *c* — первая колонна перегонки C_4 (дебутанизатор). Вторая ступень: *d* — вторичный адиабатический реактор; *e* — вторая колонна перегонки C_4 . Извлечение метанола: *f* — экстракция метанола; *g* — метанольная колонна

Столь же высокая глубина превращения может быть достигнута также применением в реакционной секции высокосульфонированных кислых смол и оборудованием секции очистки дополнительной колонной каталитической дистилляции.

Секция очистки. Каталитическая, или реакционная, дистилляция (КД) — процесс, в котором в колонне дебутанизации одновременно проводятся каталитическая реакция и дистилляция. С технологической точки зрения такая колонна действует как двухфазный противоточный каталитический реактор с неподвижным слоем. Обычно каталитическая дистилляция определяется как процесс с гетерогенным катализатором в дистилляционной колонне. Более общий термин «реакционная дистилляция» не делает различия между гомогенным и гетерогенным катализом в ректификационной колонне.

Наиболее важное преимущество использования каталитической дистилляции при синтезе МТБЭ заключается в устранении ограничений, налагаемых

условиями равновесия на глубину превращения изобутилена, в результате непрерывного отбора МТБЭ из реакционной смеси.

Частично прореагировавшая смесь из реакционной секции, обычно находящаяся в состоянии химического равновесия, подается в колонну каталитической дистилляции ниже зоны каталитической насадки, чтобы обеспечить отделение от входящей смеси высококипящего МТБЭ. Каталитическая насадка располагается вверху средней части колонны; выше и ниже нее находятся обычные дистилляционные секции.

Процесс получения МТБЭ с применением каталитической дистилляции и патентованной системы поддержки катализатора был первоначально разработан компанией *Chemical Research & Licensing* под коммерческим названием *CD MTBE* (или *CD ETHEROL*) [40, 41]. В колоннах каталитической дистилляции применяется по существу тот же катализатор, что и в реакционной секции. Это кислая ионообменная смола, поддерживаемая стекловолоконистой тканью, армированной проволочной сеткой из нержавеющей стали. Стеклотканевая основа, на которую нанесен катализатор, сворачивается в рулоны, укладываемые на сетчатые тарелки колонны.

В 1992 г. процесс с каталитической дистилляцией под коммерческим названием *ETHERMAX* разработали также *UOP* и *Hüls*, используя технологию *KataMax* компании *Koch Engineering* [42]. В этой технологии в каталитической секции дистилляционной колонны применяется традиционная регулярная насадка из мешков из проволочной сетки, содержащих гранулы ионообменной смолы высокой кислотности [43]. Достоинство насадки такого типа — очень хорошее распределение жидкой и паровой фазы с малыми потерями давления, эффективный контакт реагентов с гранулами катализатора и моментальное дистилляционное удаление реагентов. Насадка демонстрирует отличные показатели разделения и эффективные массо- и теплопередачу в химических реакциях. Аналогичные системы каталитической насадки разработаны *Sulzer* (коммерческое название *KataPak*) [44] и *Montz (MultiPak)* [45].

Технология КД обладает важным преимуществом перед традиционной схемой (с реакционной секцией и последующей дебутанизацией в дистилляционной колонне), которое заключается в меньших капитальных затратах, если требуется высокая глубина превращения изобутилена. Так как в процессе КД химическая реакция и дистилляция проводятся в одном и том же технологическом реакторе, отпадает необходимость по меньшей мере в одной ступени процесса. Помимо этого, для испарения реакционной смеси может быть использована теплота экзотермической реакции. Поэтому максимальная температура в зоне реакции ограничена температурой кипения смеси, так что становится возможным эффективным и надежным контроль температуры.

Один из очевидных недостатков технологии КД — тот факт, что на время замены каталитической насадки приходится выводить из эксплуатации колонну дебутанизации и останавливать работу всей установки МТБЭ. В отличие от этого, в традиционной схеме, где реакционная секция обычно состоит из двух или

более реакторов с неподвижным слоем (например, в двухступенчатом процессе МТБЭ компании *Hüls*), во время замены катализатора можно продолжать производство с пониженной скоростью. В технологии КД необходимо также обеспечить небольшой избыток метанола во всей реакционной зоне. При нехватке метанола с высокой скоростью происходит экзотермическая димеризация бутиленов. Последующий резкий рост температуры (появление зон перегрева) вызывает необратимую потерю активности катализатора.

Несмотря на эти недостатки, начиная с середины 1980-х гг. большинство новых установок МТБЭ оснащались колоннами каталитической дистилляции.

При отделении дистилляцией непреобразованных углеводородов C_4 от МТБЭ из-за образования азеотропной смеси метанола и C_4 в дистилляте возникает избыток метанола. Содержание метанола в азеотропе зависит от давления и состава C_4 ; например, при давлении 0,6 МПа оно составляет примерно от 2 до 4% по массе. Путем противоточной промывки водой в экстракционной колонне этот метанол можно полностью удалить из потока C_4 . Затем метанол можно извлечь перегонкой и вернуть в реакционную секцию.

Если допустимы потери метанола до 200 мг/кг, то извлечение его из дистиллята возможно молекулярными ситами [46]. Этот остаточный метанол в количестве до 200 мг/кг вместе с диметиловым эфиром, также образующимся в незначительных количествах, можно отделить от бутиленовой фракции молекулярными ситами в установке адсорбции [18].

Конструкционные материалы. Так как коррозионная среда нигде не используется и не образуется вследствие разложения катализатора, вся установка изготавливается из обычной углеродистой стали. Кроме того, в нормальных рабочих условиях не образуются твердые остатки, технологические сточные воды и газообразные отходы.

6.1.5. Вопросы охраны окружающей среды

Небольшие количества побочных продуктов (см. раздел 6.1.6) можно не удалять из МТБЭ, если продукт предназначается для добавления в бензин. Катализатор является регенерируемым, и экологических проблем с его удалением не возникает.

Так как МТБЭ растворим в воде, необходимо принимать надлежащие меры по предупреждению загрязнения грунтовых вод в зонах погрузки-выгрузки и хранения. Сведения об опасности МТБЭ для окружающей среды см. в разделе 6.1.11. Контроль выбросов при хранении МТБЭ и обращении с ним описывается в разделе 6.1.8.

6.1.6. Требования к качеству

Обычная чистота промышленного МТБЭ составляет 98–99% по массе. Побочные продукты — трет-бутанол и диизобутилены, а также избыточный остаточный метанол — не оказывают отрицательного влияния на функцию МТБЭ как

антидетонационной добавки. В зависимости от качества сырьевой смеси углеводородов C_4 , получаемый МТБЭ может содержать также углеводороды C_5 и C_6 . В большинстве случаев удалять их дистилляцией не требуется.

Принятый во всем мире типичный состав МТБЭ, предназначенного для применения в качестве компонента топлив, выглядит следующим образом:

МТБЭ	98–99% по массе
Спирты (метанол, трет-бутанол)	0,5–1,5% по массе
Углеводороды (C_5 , C_6 , диизобутены)	0,1–1,0% по массе
Вода	50–1500 мг/кг
Общая сера	Макс. 10 мг/кг
Остаток после испарения	Макс. 10 мг/кг

Компания *Oxeno* производит МТБЭ специального назначения высокой чистоты (с содержанием эфира более 99,98% по массе) под торговой маркой *Driveron S*. МТБЭ высокой чистоты производят также *Shell* и *ARCO*.

6.1.7. Методы химического анализа

Анализ чистого МТБЭ осуществляется методом газовой хроматографии преимущественно в капиллярных колонках с высокополярной неподвижной фазой, например цианэтилированным глицерином (1,2,3-трис-2-цианоэтоксипропан), *Carbowax 20M* или *DX-1*. Для газохроматографического анализа топлив с содержанием МТБЭ могут применяться пламенно-ионизационный детектор по кислороду (*O-FID*) [47] или комбинирование хроматографических колонок [48, 49]. Дополнительные ссылки по анализу МТБЭ можно найти в [50–52].

6.1.8. Хранение и транспортировка

Ввиду некоррозионности, МТБЭ можно хранить так же, как и топливо; существующие системы распределения топлива пригодны и для топлив с содержанием МТБЭ. Эфир можно хранить неограниченное время даже в присутствии воздуха. Так как вода способна смешиваться с МТБЭ, хотя и в небольших количествах, эфир должен содержаться в сухих условиях. Продукт может храниться в негерметизированных контейнерах, они могут изготавливаться из углеродистой стали, а также алюминия, латуни, меди, полиэтилена или полипропилена. Уплотнительные элементы изготавливают из тефлона, *Buna-N* и других топливоустойчивых пластиковых и резино-каучуковых материалов; использовать для этой цели сополимер винилиденфторида и гексафторпропила (*Viton*) не рекомендуется.

Давление насыщенных паров метилтретбутилового эфира при 40 °С равно 61 кПа. Эмиссию паров из хранилищ можно ограничить или исключить обычными способами. Необходимо соблюдать обычные меры предосторожности при обращении с легковоспламеняющимися жидкостями.

Средства пожаротушения — порошковые и углекислотные огнетушители и спиртостойкая пена, например *Tutogen L*. Для тушения горящего МТБЭ необходима большая скорость разбрызгивания спиртостойкой пены, чем для чистых углеводородов.

Классификация пожароопасности МТБЭ при транспортировке такова:

Классификация <i>ADR/RID II</i>	Класс 3, номер <i>3b</i> . Наименование вещества: метилтретбутиловый эфир 33/2398
Классификация <i>ADNR II</i>	Класс 3, номер <i>3b</i>
Классификация <i>GGVSee/IMDG</i>	Класс 3.1
классификация ООН	2398
Правила перевозки опасных грузов <i>ICAO/IATA-DGR II</i>	Класс 3
классификация ООН	2398

6.1.9. Правовые аспекты

Директива Совета ЕС 85/536/*EEC* от 5 декабря 1985 г. [53] не требует от заправочных станций специальной маркировки топлив с содержанием МТБЭ или ЭТБЭ до 15% по объему.

В Соединенных Штатах номенклатура добавляемых в бензин оксигенатов в соответствии с требованиями Закона о чистом воздухе [4] ограничивается этанолом.

6.1.10. Применение

6.1.10.1. Применение в качестве антидетонационной добавки (см. главу 3 «Автомобильные топлива»)

Свыше 95% производимого МТБЭ и почти 100% ЭТБЭ расходуется на добавление в бензин. Важность эфиров в настоящее время основывается, в дополнение ко многим другим благоприятным характеристикам, на их исключительно высокой способности повышать октановое число бензина [54, 55]. Антидетонационные свойства эфиров особенно важны по той причине, что использование дешевых, но токсичных алкилсвинцовых соединений ограничено или полностью запрещено законом по экологическим соображениям, а также с целью возможности использования каталитических нейтрализаторов выхлопа. В зависимости от состава базового бензина можно получить смеси с октановым числом по исследовательскому методу (ОЧИМ) от 115 до 125 и с октановым числом по моторному методу (ОЧММ) от 92 до 120. Наивысшие октановые числа смеси достигаются для бензинов с высоким содержанием насыщенных парафиновых углеводородов, а наименьшие — для бензинов с высоким содержанием олефинов. На октановые числа смесей с содержанием МТБЭ влияет также содержание свинца и ароматических углеводородов (рис. 6.1.2).

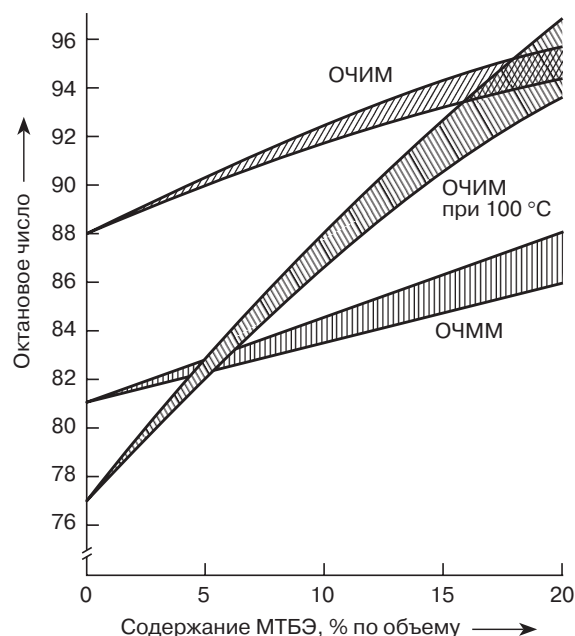


Рис. 6.2. Интервалы октановых чисел, получаемые добавлением МТБЭ в неэтилированный бензин с ОЧИМ 83, ОЧММ 81 и ОЧИМ при 100 °С, равным 77

Помимо повышения октанового числа, добавление МТБЭ и ЭТБЭ в бензин оказывает положительное воздействие и в других отношениях. При этом вносить какие-либо изменения в существующие автомобили не требуется. Снижается давление насыщенных паров (упругость паров по Рейду), так что уменьшаются потери на испарение при заправке и эксплуатации автомобилей. Добавление МТБЭ сокращает эмиссию отработавших газов, в особенности выбросы окиси углерода, несгоревших углеводородов, полициклических ароматических углеводородов и твердого углерода. Добавление ЭТБЭ способствует решению задачи увеличения объемов использования биотоплив.

6.1.10.2. Другие применения

Метилтретбутиловый эфир используется также в нефтехимической промышленности. Единственное его применение в промышленных масштабах — получение изобутилена при его расщеплении.

Посредством реакции, обратной реакции получения и протекающей в присутствии кислотных катализаторов при температурах выше 100 °С, МТБЭ можно расщепить на изобутилен и метанол [56]. Метанол, получаемый в качестве попутного продукта, возвращается в установку синтеза МТБЭ. По экономическим и экологическим причинам направление, предусматривающее расщепление МТБЭ, а также трет-бутанола, полученного прямым гидрированием изобутилена [57], продолжит вытеснять традиционный процесс экстракции чистого изобутилена серной кислотой из углеводородов C_4 [58]. В настоящее

время производство изобутилена из МТБЭ практикуется компаниями *Exxon Chemical* и *Sumitomo*.

Метилтретбутиловый эфир сам по себе может применяться в ряде химических реакций, например при получении метакролеина и метакриловой кислоты [59] или изопрена [60]. Сведения о других возможных применениях см. в [61–66].

Недостаток атомов водорода, проявляющих кислотные свойства, делает МТБЭ подходящим растворителем в таких химических реакциях, как реакция Гриньяра. Для этих целей предпочтителен МТБЭ высокой чистоты с остаточным содержанием спиртов менее 500 мг/кг, производимый, например, компанией *Oxeno* под коммерческим названием *Driveron S*. Благодаря своей пренебрежимо малой склонности образовывать пероксиды, высокой температуре воспламенения и узким пределам взрываемости, МТБЭ является хорошим растворителем для аналитических целей [66]. Его также применяют как экстрагент, например, при депарафинизации углеводородных масел [66, 67].

6.1.11. Сведения о токсичности и действии на организм человека

6.1.11.1. Токсичность

По распространенности и объемам использования МТБЭ относится к верхним 2% из всех испытанных химических веществ. На основании данных о токсичности по нормативам ЕС МТБЭ классифицируется как раздражитель кожи.

Острая токсичность. Испытания на пищеварительном и дыхательном трактах и кожном покрове различных видов живых организмов показали низкую острую токсичность МТБЭ (средняя смертельная доза при введении в пищеварительный тракт значительно больше 2000 мг на 1 кг массы тела, при нанесении на кожные покровы — больше 10 000 мг на 1 кг массы тела, при вдыхании — от 85 до 142 мг/л в течение 4 ч). В высоких концентрациях наиболее выраженное проявление — потеря чувствительности (угнетение ЦНС). В нелетальных концентрациях наблюдаются, кроме преходящего воздействия на поведение, местные раздражения.

При испытаниях на кроликах МТБЭ оказывал лишь незначительное раздражающее воздействие на органы зрения, но от умеренного до сильного обратимое воздействие на кожные покровы. Исследования на животных показали, что чистый МТБЭ не обладает сенсibiliзирующим потенциалом.

Хроническая токсичность. Основные эффекты, которые наблюдались в длительных испытаниях на пищеварительном и дыхательном трактах, — угнетение ЦНС, раздражение пищеварительного и дыхательного трактов и увеличение печени. В 90-суточных испытаниях на пищеварительном тракте максимальный уровень, не вызывающий видимых неблагоприятных воздействий (*NOAEL*), составлял 300 мг на 1 кг массы тела, а в испытаниях такой же длительности на дыхательном тракте — 800 мл или 2880 мг на 1 м³ вдыхаемого воздуха.

Генетическая токсичность, мутагенность, канцерогенность. Ни структура МТБЭ, ни результаты всесторонних испытаний МТБЭ и его продукта метаболизма — трет-бутанола — на мутагенность в лабораторных условиях и на живых организмах не дают оснований считать их генетически токсичными или мутагенными. Другой продукт метаболизма — формальдегид — обладает выявленным потенциалом разрушения ДНК, но при образовании в организме быстро теряет токсичность. Таким образом, имеющиеся данные убедительно говорят о том, что под воздействием МТБЭ и его метаболитов какая-либо генотоксическая активность не развивается. Отсутствие генотоксического потенциала важно для выявления возможности канцерогенного действия. В организме крыс и мышей под воздействием высоких концентраций МТБЭ возникают новообразования. По результатам исследований, максимальная концентрация, не вызывающая видимых неблагоприятных воздействий (*NOAEC*), составляет 400 мл/м³ при вдыхании и 250 мг на 1 кг массы тела при приеме внутрь. Установлено, что новообразования возникают не через механизмы генотоксичности и, вероятнее всего, не имеют отношения к человеческому организму. Опираясь на доступные данные, несколько независимых организаций, в том числе Международная ассоциация по изучению рака (*IARC*, орган ВОЗ), рабочая группа Евросоюза по классификации и маркировке опасных веществ и другие организации, недавно пришли к выводу, что МТБЭ не является человеческим канцерогеном. На основании имеющихся данных МТБЭ нельзя отнести ни к одному классу веществ, обладающих канцерогенным потенциалом для людей.

Репродуктивная токсичность. Исследования воздействия МТБЭ на репродуктивные органы и на развитие плода не выявили сколько-нибудь существенную репродуктивную токсичность МТБЭ.

6.1.11.2. Воздействие на человеческий организм

Так как порог ощущения запаха МТБЭ в воздухе ($0,053 \text{ мл/м}^3 = 0,19 \text{ мг/м}^3$), равно как и пороги ощущения запаха и вкуса МТБЭ в воде (соответственно 15 мг/л и 40 мг/л), чрезвычайно низки, при низких уровнях воздействия возможны эффекты преходящего характера, субъективно вызываемые ощущениями вкуса и запаха. Сообщалось об отсутствии каких-либо объективных симптомов воздействия на ЦНС и признаков раздражения дыхательных путей при концентрации 180 мг/м³. Повторное воздействие на кожу может вызвать ее обезжиривание, хотя сообщения об этом отсутствуют.

Как свидетельствуют сообщения о восприятии МТБЭ организмом человека, каких-либо доказательств неблагоприятного действия на человеческий организм при малых уровнях воздействия нет.

6.1.11.3. Характеристика опасности для здоровья и гигиена труда

Воздействию МТБЭ подвергаются рабочие, занятые в производстве МТБЭ; работники, вовлеченные в приготовление, распределение и обращение с бензином, содержащим МТБЭ; работники станций техобслуживания и гаражей, а также

потребители бензина, содержащего МТБЭ. Так как концентрации МТБЭ при таких воздействиях ниже, чем максимальный уровень, не вызывающий видимых неблагоприятных воздействий, производство и потребление МТБЭ не создают проблем для здоровья.

Тем не менее, в целях защиты от описанных выше воздействий МТБЭ, должны быть предусмотрены согласованные с работниками предельные концентрации кратковременного и длительного воздействия и приняты меры по предотвращению контакта с кожным покровом. Наивысшая рекомендуемая концентрация МТБЭ в воздухе составляет 270 мг/м³ (75 мл/м³) при кратковременном воздействии и 90 мг/м³ (25 мл/м³) при длительном.

6.1.12. Экологическая токсичность

6.1.12.1. Сведения об экологической токсичности

Данные большого количества испытаний на острую токсичность в водной среде на различных трофических уровнях свидетельствуют о низкой токсичности для водных организмов. Все измеренные значения полумаксимальной эффективной и средней смертельной концентрации для микроорганизмов, водорослей, беспозвоночных и рыб лежат значительно выше 100 мг/л. Тот факт, что наблюдаемые концентрации МТБЭ в окружающей среде значительно ниже выявленных вышеуказанными испытаниями максимальных уровней, не вызывающих видимых неблагоприятных воздействий, и расчетных максимальных уровней, не вызывающих видимых неблагоприятных воздействий на такие придонные и грунтовые организмы, как черви, подтверждает, что риск для живых организмов окружающей среды невелик.

6.1.12.2. Поведение в окружающей среде

Расчет по модели Маккея уровня 1 показывает, что в случае утечек большая часть МТБЭ (95%) распределяется в атмосфере. Там МТБЭ легко разлагается гидроксильными радикалами фотохимического происхождения. Период фотохимического полураспада в воздухе составляет от 3 до 7 суток.

Аэробное и анаэробное разложение в поверхностных и грунтовых водах сильно зависит от условий. При испытаниях путем высевания стандартных культур в сточные воды преимущественно бытового происхождения в течение 28 суток не происходит практически никакого биологического разложения. Однако МТБЭ легко разлагается адаптированными бактериями в аэробных условиях.

Так как МТБЭ сравнительно хорошо растворим в воде (около 50 г/л) и не адсорбируется грунтом, он легко вымывается в грунтовые воды. Биологическое разложение в загрязненном грунте и грунтовых водах (восстановление) рассматривается в разделе 6.1.13.

Благодаря физико-химическим свойствам и метаболизму в организмах биоаккумуляция МТБЭ не предполагается, что подтверждается испытаниями.

6.1.13. Удаление МТБЭ из загрязненных грунтовых вод

Возможен ряд сценариев попадания в грунтовые воды МТБЭ как компонента бензина, в том числе утечки из подземных топливных резервуаров, из оборудования для распределения топлива, случайное проливание при заправке топливных баков, утечки из топливопроводов, постоянные случаи незначительного разлива и случаи более масштабного разлива на большой площади. В большинстве случаев источниками появления МТБЭ в грунтовых водах являются автозаправочные станции и топливные производственные терминалы. Концентрация МТБЭ и степень загрязнения грунтовых вод сильно зависят от объемов и длительности утечек бензина и от того, были ли предприняты действия по устранению загрязнения. Для успешной ликвидации загрязнения МТБЭ, как и большинством других загрязнителей, важно устранить источник загрязнения. Независимо от выбранного метода устранения, важна быстрая реакция на аварийные утечки бензина с содержанием МТБЭ, так как это сокращает размеры загрязненной площади, требующей исследования, и объем подлежащих обработке грунтовых вод, тем самым снижая затраты на исследование и восстановление.

6.1.13.1. Обзор технологий устранения загрязнений МТБЭ

Выбор стратегии восстановления площадей, загрязненных МТБЭ, зависит от объемов загрязненного грунта и грунтовых вод, концентрации и массы загрязнителей, гидрогеологических характеристик местности и целей очистки, которые могут быть основаны на оценке рисков или предписываться нормативами. Особый интерес представляет поведение МТБЭ в грунтовой среде относительно других компонентов бензина. Свойства МТБЭ оказывают большое влияние на его поведение в грунтовой среде, управляют механизмами переноса, разделением фаз, биологическими взаимодействиями и влияют на успешность технологий очистки. Важнейшие физические и химические свойства МТБЭ были представлены выше в таблицах 6.2 и 6.3. По сравнению с толуолом, распространенным компонентом бензина и загрязнителем грунтовых вод, МТБЭ обладает меньшей плотностью и более низкой температурой кипения, но большим давлением насыщенных паров и значительно большей растворимостью в воде. Свойства МТБЭ дают основание выдвигать следующие предположения о его поведении в грунтовой среде: 1) МТБЭ плохо впитывается частицами грунта в водоносных слоях; 2) МТБЭ легко улетучивается из безводных жидкостей; 3) МТБЭ легко переходит в водную фазу и предпочтительно остается в ней. Вследствие этого МТБЭ может вести себя в подземной среде гораздо подвижнее других компонентов бензина.

Вопреки первоначальным сообщениям, большинство технологий ликвидации загрязнений бензином с успехом применимы и для удаления МТБЭ из грунтовых вод.

В число успешных технологий входят изоляция и отбор грунтовых вод с последующей отгонкой воздухом, улучшенным окислением или фильтрованием

гранулированным активированным углем. К методам устранения загрязнений на месте относятся очистка барботажем воздуха, многофазная экстракция, почвенная паровая экстракция, биовосстановление и фитовосстановление. Кроме одиночных технологий, традиционно применяемых для ликвидации загрязнений бензином, значительно повысить эффективность удаления МТБЭ и снизить затраты на восстановление могут развивающиеся технологии, модификации существующих технологий или последовательное применение нескольких технологий.

6.1.13.2. Технологии, предусматривающие перенос в другую фазу

Технологии переноса в другую фазу предусматривают перенос МТБЭ из водной фазы в газовую (например, отгонка воздухом) либо в твердую фазу (фильтрование активированным углем) без химического превращения. Вследствие этого могут потребоваться дополнительные этапы переработки для разрушения МТБЭ (например, переработка отходящего газа колонн воздушной отгонки) или удаления отходов (к примеру, отработанного активированного угля).

6.1.13.2.1. Технологии переноса в другую фазу с отбором вод

6.1.13.2.1.1. Отгонка воздухом

Отгонка воздухом — физический процесс удаления из воды летучих органических соединений. Как правило, эффективность воздушной отгонки возрастает с увеличением константы Генри удаляемого соединения и рабочего соотношения воздуха к воде. МТБЭ имеет значительно более низкую константу Генри, чем такие распространенные загрязнители грунтовых вод, как толуол (0,018–0,026 против 0,27 [68]). Поэтому для удаления МТБЭ из воды нужны высокие воздушно-водные соотношения (от 100 до 250). Отгонка воздухом успешно применяется для удаления МТБЭ в концентрациях, типичных для утечек из подземных топливных резервуаров [69]. Оценка данных по восьми случаям удаления МТБЭ в низкопрофильных (с пониженной высотой) и насадочных отгонных колоннах показала, что возможности отгонки воздухом достаточны для более широкого ее применения как в очистке питьевых, так и в восстановлении грунтовых вод [70]. В каждом из случаев эффективность удаления МТБЭ превышала 90%. Так как государственные и/или местные нормативы качества воздуха иногда требуют очистки отходящего газа отгонной колонны (фильтрование активированным углем, термическое и каталитическое окисление, улучшенное окисление), затраты на процесс могут существенно возрасти.

6.1.13.2.1.2. Фильтрование гранулированным активированным углем

Хотя МТБЭ плохо поглощается твердыми веществами, при низких концентрациях (до 200 мкг/л) может оказаться экономически эффективным его удаление из воды с помощью активированного угля [69, 71]. Активированный уголь можно использовать для очистки воды из частных колодцев с небольшим притоком при низких концентрациях МТБЭ. При более высоких концентрациях МТБЭ

фильтрование активированным углем может применяться как этап тонкой очистки после отгонки воздухом или химического окисления [71]. На эффективность удаления МТБЭ влияют фоновое качество воды и концентрации других загрязнителей. Другие компоненты бензина и природные органические вещества в случае их высокой концентрации в поступающей воде занимают доступные для МТБЭ центры сорбции, тем самым увеличивая расход активированного угля и затраты на процесс очистки.

6.1.13.2.13. Прочие технологии переноса в другую фазу с отбором вод

Результаты исследований в лабораторных и опытных масштабах говорят о наличии у синтетических смол потенциала для успешной ликвидации загрязнения МТБЭ [67]. Одно из преимуществ синтетических смол — легкость регенерации по сравнению с активированным углем. Один из недостатков смол — наблюдаемое в условиях эксперимента снижение способности поглощать МТБЭ при наличии в загрязненной воде других компонентов бензина, таких как бензол, толуол, этилбензол, ксилол и трет-бутанол (трет-бутиловый спирт). Такое поведение аналогично упомянутому выше влиянию других компонентов бензина и природных органических веществ на сорбцию МТБЭ активированным углем. Синтетические смолы обходятся дороже, чем активированный уголь, но могут обладать большей избирательностью и имеют более длительный срок службы.

Кроме синтетических смол, эффективно удаляют МТБЭ из загрязненной воды и другие сорбенты, например цеолиты с высоким содержанием кремнезема [72].

Удалять МТБЭ из загрязненной воды можно и с помощью других технологий, например улавливанием мембранами и экстракцией растворителями [73–75], но пока проведено всего лишь несколько исследований на стендах и опытных установках.

6.1.13.2.2. Технологии переноса в другую фазу на месте загрязнения

В число продемонстрированных технологий переноса в другую фазу на месте загрязнения входят: почвенная паровая экстракция, многофазная экстракция, барботаж воздуха и фитовосстановление. На стадии становления находятся технологии нагнетания пара и шестифазного электрического нагревания с последующей вакуумной экстракцией.

6.1.13.2.2.1. Почвенная паровая экстракция и многофазная экстракция

Почвенная паровая экстракция широко применяется для восстановления зоны верхних грунтовых вод на участках, загрязненных бензином. Для удаления МТБЭ из зон, как насыщенных, так и не насыщенных влагой, почвенная паровая экстракция может применяться в сочетании с другими технологиями восстановления. Успешность метода паровой экстракции на участках, загрязненных МТБЭ, документально подтверждена в случаях применения как в отдельности, так и в сочетании с другими методами обработки грунтовых вод [76–78]. Сочетание паровой экстракции с отбором грунтовых вод, называемое многофазной

экстракцией, эффективно удаляет МТБЭ из водоносных слоев [73] и регулярно применяется во многих местах. Эффективность удаления МТБЭ можно повысить, если эксплуатировать систему очистки под глубоким разрежением.

6.1.13.2.2.2. Барботирование воздуха

Этот метод предусматривает закачку воздуха на глубину ниже уровня грунтовых вод, с тем чтобы перенести загрязнители из водной фазы в газовую. Дополнительное преимущество закачки воздуха — обогащение подземной среды кислородом, потенциально ускоряющее аэробное биоразложение загрязнителей. Исследования различных грунтов на лабораторных барботажных колоннах показали, что в песчаных почвах скорость улетучивания МТБЭ весьма велика [79]. Согласно результатам другого лабораторного исследования, барботированием воздуха было успешно удалено 85% МТБЭ из воды, находящейся в состоянии равновесия с бензином [80]. Было показано, что скорость извлечения МТБЭ возрастает с увеличением скорости нагнетания воздуха и насыщения воды воздухом. Результаты ряда полевых исследований показали, что за два года барботирования воздуха содержание МТБЭ в грунтовых водах на участках, загрязненных бензином, снижалось на величину от 88% до 99% [81]. Как правило, если гидрогеологические свойства грунтов позволяют применять барботирование воздуха, эта технология может оказаться весьма успешным способом удаления МТБЭ из грунтовых вод.

6.1.13.2.2.3. Фитовосстановление

Фитовосстановление предполагает использование растений для удаления или разложения загрязнителей грунтовых вод. Фитовосстановление происходит путем поглощения загрязнителей растениями с последующим перемещением и накоплением их в ткани растений или испарением через листья. В некоторых случаях поглощенные загрязнители могут разлагаться в тканях или прикорневой зоне растений [82]. Фитовосстановление наиболее эффективно для загрязнителей со значениями $\log K_{ow}$ в интервале от 0,5 до 3,0 [83]. Так как для МТБЭ $\log K_{ow} = 1,2$, можно ожидать, что фитовосстановление участков, загрязненных МТБЭ, окажется эффективным методом. Недавно сообщалось о поглощении МТБЭ несколькими видами растений и деревьев, в том числе люцерной [84], тополем [82, 85, 86] и эвкалиптом [86, 87]. В лабораторных исследованиях тополь поглощал за неделю 30% МТБЭ из контрольного раствора с концентрациями от 300 до 1600 мкг/л [83]. Результаты лабораторных исследований дают основание считать, что фитовосстановление обладает достаточным потенциалом для эффективного удаления МТБЭ из грунтовых вод, в особенности если они залегают неглубоко.

6.1.13.3. Технологии, предусматривающие превращение или разрушение

Принцип, лежащий в основе технологий превращения и разрушения — переход МТБЭ в воде в другую химическую форму. Переход может быть частичным (например, в ацетон) или полным (например, в двуокись углерода). Технологии

превращения и разрушения могут применяться внешним способом, после отбора грунтовых вод (например, химическое окисление, биологическая обработка) или на месте (химическое окисление или биовосстановление на месте).

6.1.13.3.1. Технологии внешнего превращения

6.1.13.3.1.1. Процессы улучшенного окисления

В процессах улучшенного окисления задействуются реакции озона с перекисью водорода, озона с водой под действием ультрафиолетового излучения, перекиси водорода под действием ультрафиолетового излучения, реакция Фентона (реакция перекиси водорода с двухвалентными ионами железа), реакция воды при облучении пучками электронов высокой энергии и гидродинамическая ультразвуковая кавитация. Большинство этих процессов характеризуются образованием радикалов гидроксила. Разрушение МТБЭ с помощью технологий улучшенного окисления испытывалось во многих исследованиях как в лабораторных условиях, так и на опытных установках. Кроме того, сообщалось о нескольких случаях полномасштабного применения [88–93]. В число распространенных нежелательных побочных продуктов входят броматы, образуемые при реакции озона с бромидами, и третбутиловые спирты и эфиры, ацетон и формальдегид, образующиеся при реакции H_2O_2 под действием ультрафиолетового излучения [93]. Некоторые из этих соединений токсичнее МТБЭ, либо устойчивее к окислению [89, 90].

Считается, что процессы улучшенного окисления наиболее эффективны для очистки грунтовых вод с концентрациями МТБЭ от 0,1 до 80 мг/л [89]. Хотя они эффективно справляются с высокими концентрациями МТБЭ, их применение может оказаться дорогостоящим и приводить к образованию и аккумуляции токсичных или по иным причинам нежелательных побочных продуктов. Для оценки экономической эффективности и установления показателей процессов улучшенного окисления необходимы дополнительные исследования.

6.1.13.3.1.2. Биологическая очистка

Из-за большой энергии, необходимой микроорганизмам для разрыва эфирной связи и преодоления сопротивления разветвленной углеродной структуры, алкиловые эфиры, к которым относится МТБЭ, сравнительно трудно поддаются разложению [94]. В нескольких ранних исследованиях сообщалось о биологической стойкости МТБЭ в различных условиях окружающей среды [95–97]. Однако недавние лабораторные и полевые исследования показали, что ряд бактериальных и грибковых культур из большинства экологических сред способен разлагать МТБЭ в аэробных [98, 99] и анаэробных [100–104] условиях. Микроорганизмы могут перерабатывать МТБЭ как единственный источник углерода и энергии или кометаболически разлагать его с последующим ростом на короткоцепочечные алканы, такие как пропан.

Биоразложение МТБЭ было продемонстрировано как в биореакторах замедленного роста, так и в биореакторах с фиксированной пленкой [105–111].

В биореакторах роста микроорганизмы были способны снижать концентрацию МТБЭ с 2400 мг/л до 1,6 мг/л со средней глубиной удаления 96,2% за все время исследования.

Для переработки МТБЭ можно применять несколько типов биореакторов, в том числе псевдооживленного слоя, с пористыми ячейками, мембранные и с капельными фильтрами. Мембранные биореакторы обеспечивают высокую плотность микроорганизмов и поэтому подходят для переработки сточных вод с высокой концентрацией таких медленно биологически разлагаемых соединений, как МТБЭ. В одном из исследований применение мембранного биореактора снизило концентрацию МТБЭ с очень высоких (2000 мг/л) до очень низких (40 мг/л) величин в ходе обычной работы [110]. За последние несколько лет потенциал успешности внешних биореакторов вырос с выделением чистых культур, способных разлагать МТБЭ и ТБС (трет-бутанол) с относительно высокими скоростями [98]. Например, в биореакторах псевдооживленного слоя промышленно применяются две монокультуры с обозначениями *PM1* и *ENV735*. Подобные системы имеют большое будущее для биологической очистки вод, загрязненных МТБЭ.

6.1.13.3.2. Технологии превращения на месте

6.1.13.3.2.1. Химическое окисление на месте

Химическое окисление на месте основано на тех же принципах, что и улучшенное окисление. Большинство таких технологий предусматривает нагнетание в грунтовые воды окислителей с целью образования радикалов гидроксила. К распространенным окислителям относятся перекись водорода, перманганаты, озон и реагент Фентона. В ходе успешной демонстрации метода в полевых условиях в штате Нью-Джерси при закачке перекиси водорода концентрация МТБЭ менее чем за год упала с 6000 мкг/л до величины ниже порога обнаружения [112]. Закачка реагента Фентона в грунтовые воды на объекте в Техасе снизила концентрацию МТБЭ на 83,4% [113]. Одно из преимуществ химического окисления на месте — возможность разрушения МТБЭ за сравнительно короткий отрезок времени. Ограничения технологии — эффективная доставка окислителя и возможность образования побочных продуктов.

Кроме закачки озона как окислителя, в настоящее время испытываются технологии барботирования озона. Для извлечения растворенного МТБЭ из загрязненных грунтовых вод в зону насыщения влагой закачивают мелкие пузырьки озона с большим отношением площади поверхности к объему. Предполагается, что озон, содержащийся в пузырьках и окружающей их тонкой пленке, будет быстро реагировать и разрушать МТБЭ в газовой фазе.

6.1.13.3.2.2. Биовосстановление на месте

Биовосстановление на месте подразумевает применение местных или внешних микроорганизмов для разрушения либо связывания загрязнителей. Стратегии биовосстановления на месте могут предусматривать прямой

метаболизм, кометаболизм, биоаугментацию или некоторые их комбинации. Результаты пробных исследований показали, что большим потенциалом для успешной очистки вод, загрязненных МТБЭ, обладают технологии биовосстановления, предусматривающие закачку кислорода и биоаугментацию [114, 115]. Кроме того, недавно на действующей станции технического обслуживания в штате Нью-Джерси была успешно продемонстрирована закачка пропана с биоаугментацией, когда концентрация МТБЭ снизилась за два месяца на 93% [110].

Помощь в работе над разделами 6.1.11, 6.1.12 и 6.1.13 оказали компании *Fortum Oil & Gas Oy* и *Oxeno Olefinchemie GmbH*, являющиеся членами *EFOA* (Европейский союз топливных оксигенатов; см. www.foa.org).

6.1.14. Литература

1. C. Henry, *Chem. Zentralbl.* (1904) 1065.
2. H. C. Barnett et al., *Nail. Advis. Comm. Aeronaut.*, Wartime Report ACR No. E 4 H 03 (1944).
3. Hydrocarbon Processing or ICIS Business News (wird nachgeliefert)
4. U.S. Environmental Protection Agency, www.epa.gov/oar/oaqps/peg_caa/pegcaain.html <24.03.2007>.
5. Energy Information Administration, www.eia.doe.gov/pub/oil_gas/petroleum/feature_articles/2006/mtbe2006.pdf <24.03.2007>.
6. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Richtlinie 2003/30/EC, www.emeuerbare-energien.de/inhalt/4736/. <24.03.2007>
7. Oxeno's market research, unpublished data, Feb. 2007.
8. *Ullmann*, 4th ed., 17, 58.
9. M. L. Morgan, DGMK Conference "C₄ Chemistry — Manufacture and Use of C₄-Hydrocarbons", Oct 6–8 (1997) Aachen.
10. K. D. Miller, 23rd Annual Dewitt Petrochemical Review, March 31–April 2 (1998) Houston.
11. K. C. Rock, R. O. Dunn: "Economics of Producing Butene Intermediate Feedstocks from Butanes", *Energ. Prog.* 8 (1988) no. 4, 191–195.
12. P. R. Sarathy, G. S. Suffride, *Hydrocarbon Process.* (1993) Feb, 43–51.
13. D. J. Miller: "Arco's Processes for Oxygenated Fuels — MTBE/TAME and ETBE", *Dewitt 1989 Petrochemical Review*, Houston, March 28–30, 1989.
14. <http://www.methanol.org/pdfFrame.cfm?pdf=methanolsupplyDemand02.pdf>.
15. F. Ancilotti et al., *J. Mol. Catal.* 4 (1978) 37–48.
16. A. Gicquel, B. Torck, *J. Catal.* 31 (1983) 27–31.
17. J. M. Adams et al., *Clays Clay Miner.* 34 (1986) no. 5, 597–609.
18. P. Chu, G. H. Kühn, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 366.
19. A. Kogelbauer et al., *J. Catal.* 152 (1995) 122–129.
20. F. Ancilotti et al., *J. Catal.* 46 (1977) 49–57.
21. K. Sundmacher, U. Hoffmann, *Chem. Eng. Sei.* 49 (18) (1994) 3077–3089.

22. T. Zhang, R. Datta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 730–740.
23. D. Parra et al., *Chem. Eng. Sci.* **49 (24A)** (1994) 4563–1578.
24. A. Rehfinger, U. Hoffmann, *Chem. Eng. Sci.* **45** (1990) no. 6, 1605–1617.
25. F. Obenaus, *Oil GasJ.* **77** (1979) 76–77.
26. A. Rehfinger, U. Hoffmann, *Chem. Eng. Technol.* **13** (1990) 150-156.
27. S. Rossini et al., DGMK-Conference "C₄ Chemistry — Manufacture and Use of C₄-Hydrocarbons", Oct. 6–8 (1997), Aachen.
28. F. Obenaus: "Wege zur besseren Nutzung der C₄-Kohlenwasserstoffe", *DGMK-Meeting Karlsruhe*, February 8, 1982.
29. *Hydrocarbon Process.* **71** (1996) Nov., 113.
30. W. Droste, *Tech. Mitt.* **80** (1987) 277–282.
31. Th. A. Beck, D. J. Miller: *Arco MTBE — The Maximum in Flexibility*, Dewitt 1988, Petrochemical Review, Houston, TX., March 23–25, 1988.
32. *Hydrocarbon Process.* **75** (1996) Nov., 114.
33. P. H. O. Dixon ET al., *Catalytic Distillation Technology and MTBE-Production*, 1989 NPRA Annual Meeting, San Francisco, March 19–21, 1989.
34. DEA (formerly Deutsche Texaco), DE 27 06 465, 1987 (H. Humberg, H. Wegner).
35. Shell NL, DE-OS 29 11 077, 1979 (H. Groeneveld, A. Kwantes).
36. Sumitomo Chemical Company, EP-A 0 206 594, 1986 (S. Arakawa et al.).
37. Hüls AG, DE 2 629 769, 1976 (F. Obenaus et al.).
38. DGMK-Veröffentlichung PCK Schwedt (wird nachgeliefert).
39. A. Rix et al, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, no. 9, 1172 ff.
40. CR & L, EP-A 0 008 860, 1979 (L. A. Smith Jr.).
41. L. A. Smith, M. N. Huddleston, *Hydrocarbon Process.* (1982) March, 121–123.
42. J. L. DeGarmo et al., *Chem. Eng. Prog.* (1992), March, 43–50.
43. Koch Engineering Company, EP-A 0 428 265, 1991 (A. P. Gelbein, M. Buchholz).
44. Gebr. Sulzer AG, EP 0 396 650, 1992 (R. Shelden, J.-P. Stringaro).
45. DE-OS 19 701 045, 1998 (A. Görak, L. Kreul).
46. E. Trubac: "Oxygenate Removal from MTBE Raffinate", lecture presented at the *AICHE Meeting*, Minneapolis, Minn., Aug. 16–19, 1987.
47. W. Schneider, J.-Ch. Frohne, H. Bruderreck, *J. Chromatogr.* **245** (1982) 71–83.
48. J. Winskowski, *Erdöl Kohle Erdgas Petrochem.* **41** (1988) no. 1, 30–36.
49. J. M. Levy, J. A. Yancey, *J. High Resolut. Chromatogr. Commun. HRC CC J. High Resolut. Chromatogr.* **9** (1986) no. 7, 383–387.
50. AFNOR (Association Française de Normalisation) M 07-084, Dec. 1984, Norme expérimentale.
51. DIN 51 413, Parts 4 and 5.
52. BSI (British Standards Institution) proposed method JP-STG-6 C (The Institute of Petroleum).
53. EEC Council Directive 85/536/EEC, Dec. 5, 1985 (Column 3).
54. G. H. Unzelmann, *Oil GasJ.* (1989, April 10) 33-37.

55. W. J. Piel, *Energ. Prog.* **8** (1988) no. 4, 201–204.
56. Fattore et al., *Hydrocarbon Process.* **60** (1981) Aug., 101. August (1981) 101.
57. *Chem. Eng. N.Y.* **90** (1983) no. 25, 60.
58. H. Kröper, K. Schlömer, H. M. Weitz, *Hydrocarbon Process* **48** (1969) no. 9, 195–198.
59. Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., EP-A 0 304 867, 1988 (K. Kinumi et al.).
60. Kuraray Co, JP-Kokai 60 193 932 <85 193 932>, 1985 (Y. Ninagawa et al.). Sumitomo Chem., US 3 574 780, 1971 (Y. Watanabe et al.).
61. Degussa AG, EP 0 050 869, 1981 (B. Lehmann).
62. Anic S.p.A., DE-OS 3 130 428, 1982 (F. Ancillotti et al.). BASF AG, DE-OS 27 40 590, 1979 (F. Merger et al.).
63. BASF AG, DE-OS 29 11 466, 1980 (H. Naarmann et al.).
64. BASF AG, DE-OS 29 28 098, 1981 (W. Hoffmann).
65. Bayer AG, DE-OS 30 02 203, 1981 (G. Bonse et al.).
66. H. Grangette, C. Bernasconi, S. Randriamahefa, R. Gallo, *Inf. Chim.* **246** (1984) Jan./Feb., 135–140.
67. Exxon Research and Engineering Co., EP-A 00 88 603, 1983 (T. H. West).
68. J. Zogorski, a. Morduchowitz, A. Baehr, B. Baumann, D. Conrad, R. Drew, N. Körte, W. Lapham, J. Pankow, E. Washington: Fuel Oxygenates and Water Quality. Coordinated by Interagency Oxygenation Fuel Assessment, Office of Science and Technology Policy, Executive Office of the President, Washington, DC, 1997.
69. California MTBE Research Partnership: Treatment technologies for removal of methyl tert-butyl ether from drinking water. National Water Research Institute, Fountain Valley, CA 2000.
70. R. Deeb, S. Sue, D. Spiers, M. Kavanaugh, Proceedings of the Air and Water Management Association's 94th Annual Conference and Exhibition, Orlando, FL 2001.
71. California MTBE Research Partnership: Treating MTBE-impacted drinking water using granular activated carbon. National Water Research Institute, Fountain Valley, CA (2002).
72. M. Anderson, *Environ. Sei. Technol.* **34** (2000) no. 4, 725–727.
73. L Vane, F. Alvarez, B. Mullis, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 2, 391–397.
74. A. Keller, B. Bierwagen, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 9, 1875–1879.
75. J. Choi, I. Song, W Lee, *J. Membr. Sei.* **166** (2000) 159–175.
76. D. Creek, J. Davidson, Proceedings of the 1998 Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Remediation, National Ground Water Association, Westerville, OH 1998, pp.560–568.
77. P. Johnson, R. Ettinger, in C. Ward, J. Cherry, M. Scalf (eds.): *Subsurface Restoration*, Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, MI 1997.
78. United States Environmental Protection Agency: MTBE fact sheet #2: Remediation of MTBE contaminated soil and groundwater. EPA 510-F-98-002, 1998.
79. A. Mortensen, k. Jensen, T. Sonnenborg, E. Arvin, *Groundwater Monit. Rem.* (2000) 87–95.

80. C. Bruce, C. Gilbert, R. Johnson, P. Johnson, in G. Wickramanayake, R. Hinchee (eds.): *Physical, Chemical, and Thermal Technologies: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Battelle Press, Columbus, OH 1998, pp. 293–298.
81. California MTBE Research Partnership. Overview of MTBE remediation technologies. National Water Research Institute, Fountain Valley, CA 2002.
82. E. Rubin, A. Ramaswami, *Water Res.* **35** (2001) no. 5, 1348–1353.
83. J. Burken, J. Schnoor, *Environ. Sei. Technol.* **32** (1998) no. 21, 3379–3385.
84. Q. Zhang, L. Davis, L. Erickson, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 4, 725–731.
85. M. Hong et al., *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 6, 1231–1239.
86. L. Newman et al., *Prepr. Extend. Abstr. Am. Chem. Soc.* **40** (2000) no. 1, 288–289.
87. L. Newman et al., *J. Soil. Contam.* **7** (1998) no. 4, 531–542.
88. J. Acreo et al., *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 21, 4252–4259.
89. S. Cater, M. Stefan, J. Bolton, A. Safarzadeh-Amiri, *Environ. Sei. Technol.* **34** (2000) no. 4, 659–662.
90. P. Chang, T. Young, *Water Res.* **34** (2000) no. 8, 2233–2240.
91. J. Kang, H. Hung, A. Lin, M. Hoffman, *Environ. Sei. Technol.* **33** (1999) no. 18, 3199–3205.
92. A. Safarzadeh-Amiri, *Water Res.* **35** (2001) no. 15, 3706–3714.
93. M. Stefan, J. Mack, J. Bolton, *Environ. Sei. Technol.* **34** (2000) no. 4, 650–658.
94. G. White, N. Russell, E. Tidswell, *Microbiol. Rev.* **60** (1996) 216–232.
95. Y. Fujiwara, T. Kinoshita, H. Sato, I. Kojima, *Yugagaku* **33** (1984) 111–114.
96. H. Jensen, E. Arvin, in F. Arendt, M. HiNSENVELD, W. van den Brink (eds.): *Contaminated Soil '90*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1990, 445–448.
97. J. Sufliata, M. Mormile, *Environ. Sei. Technol.* **27** (1993) 976–978.
98. R. Deeb, K. Scow, L. Alvarez-Cohen, *Biodegradation* **11** (2000) no. 2–3, 171–186.
- C. Yeh, J. Novak, *Water Environ. Res.* **67** (1995) 828–834.
99. A. Stocking et al., *Biodegradation* **11** (2000) no. 2–3, 187–201.
100. P. Bradley, F. Chapelle, J. Landmeyer, *Appl. Environ. Microbiol.* **67** (2001) no. 4, 1975–1978.
101. P. Bradley, F. Chapelle, J. Landmeyer, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 23, 4643–4647.
102. K. Finneran, D. Lovley, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 9, 1785–1790.
103. J. Landmeyer, F. Chapelle, H. Herlong, P. Bradley, *Environ. Sei. Technol.* **35** (2001) no. 6, 1118–1126.
104. United States Environmental Protection Agency: Natural attenuation of MTBE in the subsurface under methanogenic conditions. EPA/600/R-00/006, 2000.
105. K. Acuna-Askar, A. Englande, C. Hu, G. Jin, *Water Sei. Technol.* **42** (2000) no. 5–6, 153–161.
106. D. Dupasquier, S. Revah, A. Auria, *Environ. Sei. Technol.* **36** (2002) no. 2, 247–253.
107. N. Fortin, M. Deshusses, *Environ. Sei. Technol.* **33** (1999) no. 17, 2980–2986.
108. N. Fortin, M. Deshusses, *Environ. Sei. Technol.* **33** (1999) no. 17, 2987–2991.

109. P. Hatzinger, R. Steffan, S. Drew, *Contaminated Soil, Sediment and Water Journal, AEHS*, 2001, 81–84.
110. R. Steffan, P. Hatzinger, Y. Farhan, S. Drew, *Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water*. November 14–16, Houston, Texas 2001, pp. 252–263.
111. S. Vainberg, A. Togna, P. Sutton, R. Steffan, Submitted to *J. Env. Eng.* 128 (2002) 842–851.
112. United States Environmental Protection Agency. Field applications of *in-situ* remediation technologies: Chemical oxidation. EPA 542-R-98-008, 1998.
113. J. Leethem, *Contaminated Soil, Sediment and Water Journal, AEHS*, 2001, 54–58.
114. J. Salanitro et al., *Environ. Sei. Technol.* **34** (2000) no. 19, 4152–4162.
115. R. Wilson, D. Mackay, K. Scow, *Environ. Sei. Technol.* **36** (2002) no. 2, 190–199.
116. Union Carbide Corp., EP-A 0 229 994, 1987 (M. Nagji).

6.2. Другие добавки для повышения октанового числа

Куно Шрёдлих, Питер Шуг, Вернер Дабельштайн, Арно Реглицки

6.2.1. Введение

Качество автомобильного бензина и техническое развитие двигателей Отто с искровым зажиганием исторически тесно связаны. Начиная со времени изобретения в 1876 г., двигатель Отто непрерывно совершенствовался и продолжает совершенствоваться в настоящее время.

Особенно важную роль для модернизации двигателя играло одновременно происходящее улучшение детонационной стойкости бензина. Детонационная стойкость — одно из важнейших свойств бензина, и ее улучшение позволяло производителям двигателей повышать степень сжатия. Это, в свою очередь, повышало КПД двигателя и улучшало характеристику выхлопа. Детонационная стойкость бензина измеряется октановыми числами, которые определяются по стандартизированным во всем мире методам.

На рис. 6.3 на примере Германии показана тесная связь между октановым числом бензина и степенью сжатия топливовоздушной смеси в двигателе в XX столетии. В течение этого времени предпринималось множество мер по совершенствованию технологий нефтепереработки, чтобы удовлетворить растущие требования к октановому числу. Эти меры включали интеграцию комплексных перерабатывающих заводов, от которых стало возможным получать ряд компонентов бензина различного октанового уровня. В 1929 г. в США появились *алкилсвинцовые соединения*, эффективно повышающие октановое число. С тех пор их широко использовали для улучшения октанового числа бензина, пока, по экологическим соображениям, их применение

во всем мире не было постепенно прекращено. Снижение октанового числа компенсировали совершенствованием процессов нефтепереработки, а также применением таких альтернативных добавок, как топливные оксигенаты. В 1970-х гг. появился ряд оксигенатов, которые стали все шире применять для смешения бензинов.



Рис. 6.3. Динамика изменения октанового числа и степени сжатия в Германии

Предпринимаемые в последнее время усилия по снижению загрязнения воздуха привели к введению более жестких предельных норм выбросов для автомобилей. В связи с этим стали производить легковые автомобили с каталитическими нейтрализаторами отработавших газов. Так как добавление в бензин соединений свинца приводило к потере активности катализаторов, появились неэтилированные бензины с высоким октановым числом.

6.2.2. Технические сведения

6.2.2.1. Процесс сгорания в двигателях Отто (см. главу 3)

В зависимости от степени сжатия двигателя давление топливовоздушной смеси в такте сжатия повышается до 1,5–2,5 МПа, а температура — до 1000 К. Состав смеси и состояние двигателя регулируются таким образом, чтобы не превысить верхний предел воспламеняемости смеси, т. е. чтобы не произошло ее самовоспламенения [это может происходить в случаях аномального рабочего процесса — *прим. науч. ред.*]. Непосредственно перед тем, как поршень дойдет до верхней мертвой точки, смесь воспламеняется электрическим разрядом между электродами свечи зажигания. Для эффективной работы двигателя необходима правильная установка момента зажигания. Максимальная эффективность достигается тогда, когда в такте расширения в механическую энергию преобразуется максимальное количество химической энергии, высвобождаемой при сгорании заряда топливовоздушной смеси. Искра доставляет энергию, необходимую для создания самоподдерживающегося ядра пламени в топливовоздушной смеси. Затем ядро

расширяется, и в камере сгорания распространяется сферический фронт пламени. Скорость распространения пламени зависит от множества параметров.

На процесс прежде всего влияют начальные температура, давление и турбулентность топливоздушная смеси. Так как процесс сгорания является экзотермическим, температура и давление быстро возрастают. Это ускоряет распространение пламени, что, в свою очередь, влияет на состояние и турбулентность продуктов сгорания и несгоревшей части заряда перед фронтом пламени. Процесс сгорания в целом представляет собой сложную совокупность взаимодействующих процессов газодинамики, кинетики реакций, диффузии радикалов и излучения.

6.2.2.2. Явление детонации

Средняя скорость распространения пламени в процессе сгорания в двигателе составляет от 10 до 30 м/с. В условиях детонации наблюдаются скорости распространения пламени от 300 до 500 м/с. Явление детонации обычно происходит в конце нормального процесса горения (рис. 6.4). Детонация начинается в зонах непрореагировавшего заряда, в которых превышаются критические значения давления и температуры. Это вызывает спонтанное самовоспламенение [последней порции заряда горючей смеси — *прим. науч. ред.*], приводящее к резкому нарастанию давления.

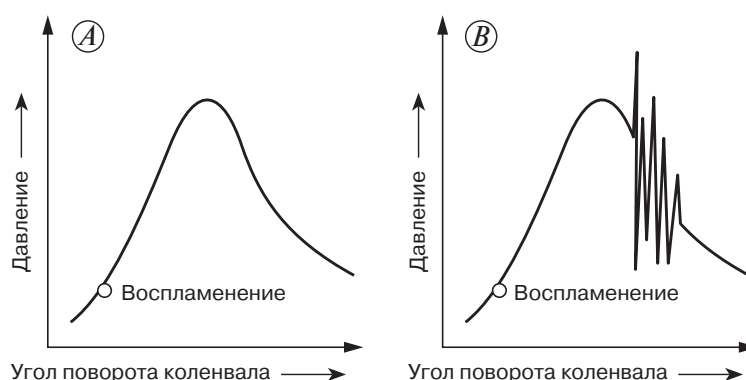


Рис. 6.4. Кривая зависимости давления от угла поворота коленвала в процессе сгорания: А — нормальное горение; В — детонационное горение

Стадии процесса происходят очень быстро и являются результатом сложного сочетания газодинамических и кинетических процессов. Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических исследований, явление детонации изучено не до конца [1].

Процесс детонации легко обнаруживается на слух. Детонация характеризуется типичным шумом высокой тональности, издаваемым взрывной волной, возникающей в процессе горения. Результатом детонационного горения являются высокие механические напряжения и тепловая перегрузка двигателя. В конечном

счете детонация приводит к сильному повреждению поршней, поршневых колец, прокладок и/или головки блока цилиндров.

6.2.2.3. Измерение октанового числа

Детонационная стойкость бензинов измеряется их октановыми числами по исследовательскому (ОЧИМ) и моторному (ОЧММ) методам. Оба числа определяются на одноцилиндровых двигателях в соответствии со стандартизованной методикой (раздел 3.3.1.1). ОЧММ измеряется в более жестких условиях в смысле впуска воздуха, температуры и оборотов двигателя.

6.2.3. Исторические сведения

До середины 1920-х гг. в большинстве стран производилась только одна марка бензина, получаемая преимущественно из прямогонных нефтепродуктов, которые выбирались, исходя из их углеводородного состава, т. е. содержания алифатических и ароматических углеводородов. Для удовлетворения растущих требований к октановому качеству, о чем свидетельствует, например, появление в 1924 г. бензина высшей марки, было разработано несколько процессов нефтепереработки. Сегодня типичный нефтеперерабатывающий завод производит до двадцати видов отдельных продуктов, используемых для смешения бензинов (см. главу 3). В 1922 г. в США **Т. Миджли-младший** открыл антидетонационные свойства тетраэтилсвинца (ТЭС) [2]. Он производился *Ethyl Gasoline Corporation* и впервые появился на рынках США в 1929 г. В Германии его начали производить как антидетонационную присадку незадолго перед Второй мировой войной. ТЭС и ТМС (тетраметилсвинец) продолжают применять в Йемене, Афганистане и Северной Корее. Но в большинстве стран алкилсвинцовые соединения перестали производить по экологическим соображениям, а также из-за того, что свинец дезактивирует катализатор системы нейтрализации отработавших газов.

Другие добавки для повышения октанового числа, за исключением топливных оксигенатов, в сколько-нибудь значительных масштабах никогда не применялись. Однако преобладание на современном рынке неэтилированных бензинов, вызвавшее дефицит октанового числа, пробудило интерес к дополнительным способам его повышения, в том числе к известным и новым оксигенатам и к альтернативным антидетонационным присадкам. По этой причине антидетонаторы могут играть в будущем более выраженную роль — при условии, что их свойства отвечают экологическим требованиям, и если они полностью совместимы с современными средствами нейтрализации отработавших газов.

6.2.4. Типы антидетонационных добавок

Антидетонационные добавки — это вещества, повышающие октановое число бензина. Под это определение подпадают и все углеводородные продукты нефтепереработки с достаточно высоким октановым числом. Однако эти продукты следует относить к обычным компонентам смешения бензинов, и поэтому

они в данной главе не рассматриваются, хотя некоторые из них, например такие ароматические фракции, как толуол, реализуются на рынке как антидетонационные добавки.

Альтернативные способы улучшения октанового качества предусматривают применение специальных химических соединений. Так как эти соединения должны легко растворяться в бензинах, они должны иметь углеводородную основу. Однако в их состав могут входить функциональные группы с такими гетероатомами, как кислород, азот, сера, фосфор, галогены или металлы. В зависимости от концентрации соединения в топливе различают компоненты и присадки. *Компоненты* — это соединения, добавляемые в таких количествах, которые влияют не только на октановое число, но и на другие свойства бензина, например на теплотворную способность, плотность или давление насыщенных паров. В отличие от них, *присадки* применяют в таких низких концентрациях, что другие свойства бензина остаются по существу неизменными. Такое различие отражает тот факт, что присадки гораздо эффективнее компонентов. Присадки состоят исключительно из металлоорганических соединений. При сгорании они образуют, кроме газообразных, твердые продукты окисления (золу).

6.2.5. Беззольные антидетонационные добавки

Компоненты всегда добавляют в больших количествах, поэтому они должны состоять из беззольных соединений. Для повышения октанового числа подходят только кислород- или азотсодержащие функциональные группы. Соединения с содержанием серы, фосфора или галогенов снижают октановое число или дают лишь незначительное повышение.

6.2.5.1. Октановое число компонента в смеси

Когда компонент смешивается с базовым бензином, результирующее октановое число смеси нельзя вычислить, исходя из октановых чисел базового бензина и компонента. Более того, октановое число смеси не изменяется пропорционально концентрации компонента. Для характеристики октановой эффективности компонента вводится понятие октанового числа компонента в смеси, определяемое по следующей формуле:

$$B-ON = (ON_M - ON_{BG}(1 - x))/x,$$

где $B-ON$ — октановое число компонента в смеси, ON_M — октановое число смеси, ON_{BG} — октановое число базового бензина, x — объемная доля компонента в смеси. Все величины в правой части формулы должны быть определены экспериментальным путем. Данная формула полностью приписывает компоненту изменение октанового числа смеси. Графически (рис. 6.5) она описывает интерполирующую прямую, проходящую через точки октанового числа базового бензина ON_{BG} и октанового числа смеси ON_M , пересекая линию чистого компонента

($x = 1$) в фиктивной точке $B-ON$. Если сравнивать расчетную величину $B-ON$ с измеренным октановым числом чистого компонента ON_C , то возможны два случая. Если $B-ON$ больше измеренного ON_C , то смесь обладает свойством синергизма, если же $B-ON$ меньше ON_C , то смесь проявляет антагонистическое действие.

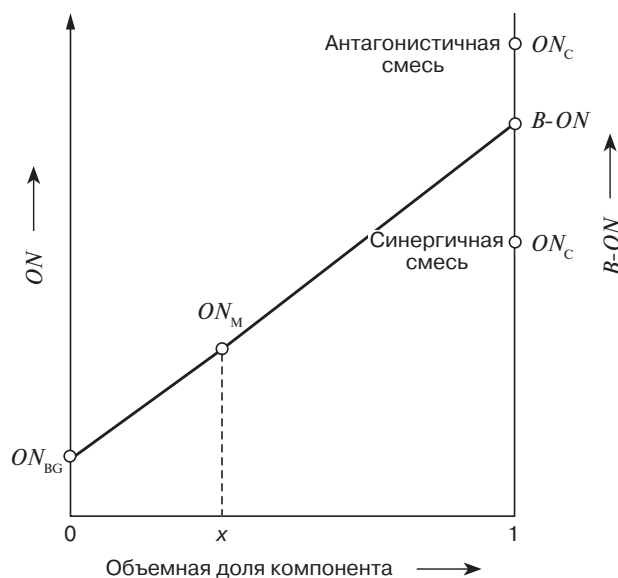


Рис. 6.5. Графическое представление формулы октанового числа (ON) смеси

На рис. 6.6 на примере смесей прямогонного бензина и МТБЭ демонстрируется нелинейное поведение ОЧММ смеси и определение значения $B-MON$. Пример показывает, что экстраполированное исходя из $x = 0,2$ значение $B-MON$ лежит выше экспериментально определенного значения ОЧММ чистого МТБЭ, что говорит о синергическом действии МТБЭ.

Как правило, значения $B-ON$ октановых добавок и нефтезаводских компонентов зависят от концентрации компонента, а также от октанового числа и состава базового бензина. Для нефтезаводских компонентов зависимость от базового бензина сравнительно слаба. Однако для некоторых антидетонационных добавок, в частности для таких оксигенатов, как спирты, значения $B-ON$ сильно изменяются с составом бензина. По этой причине при смешении одного и того же оксигената с разными базовыми бензинами используются разные значения $B-ON$. Обычно значения $B-ON$, полученные на бензинах из парафинистых нефтей, выше, чем полученные на бензинах с высоким олефиновым и/или ароматическим содержанием. Для большинства компонентов значения ОЧИМ в смеси больше, чем значения ОЧММ. Оба числа зависят от концентрации компонента, что можно видеть из рис. 6.6 для $B-MON$. На практике этим эффектом можно пренебречь, так как используемые концентрации обычно бывают достаточно малы.

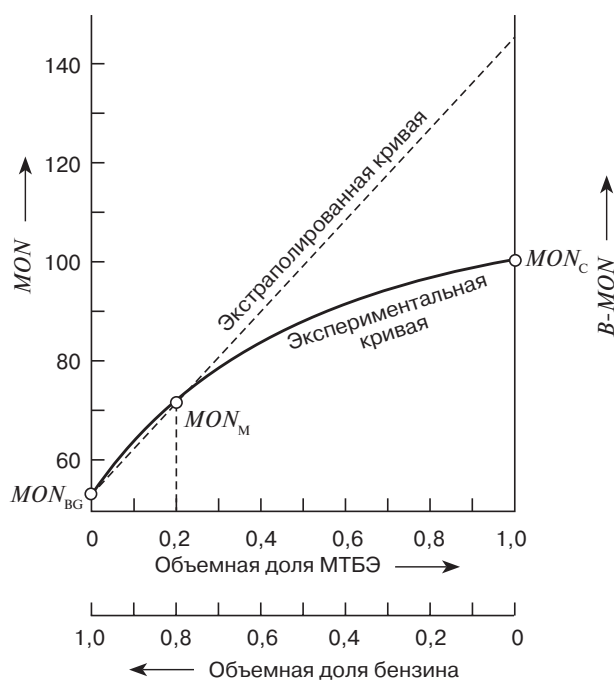


Рис. 6.6. Пример поведения ОЧММ смесей прямогонного бензина и МТБЭ

Нелинейное поведение в смесях проявляют также и другие свойства, например плотность, летучесть и давление насыщенных паров. Свойства в смеси определяются аналогично $B-ON$ и играют важную роль в оценке экономического потенциала компонента.

6.2.5.2. Азотсодержащие компоненты

Широко изучалось влияние азотсодержащих соединений на октановое качество бензина [3]. В зависимости от функциональной группы и молекулярной структуры, они проявляют продетонационные (т. е. способствуют детонации) или антидетонационные свойства.

Если *органические нитраты* и *алифатические амины*, как правило, способствуют детонации, то *ароматические амины* дают сравнительно большой прирост октанового числа. В таблице 6.5 показаны примеры значений $B-ON$, определенных для анилина и некоторых его производных. Все измерения выполнялись на одном и том же базовом бензине с 2%-ной добавкой компонента. Эффект улучшения октанового качества зависит от молекулярной структуры компонента. При замещении атомов водорода ароматического кольца метиловыми или этиловыми группами разница в эффекте относительно анилина невелика. Замещение более длинными алифатическими цепями снижает эффективность. В то время как первичные и вторичные амины хорошо улучшают октановое качество, третичные амины, например N,N -диметиланилин, неэффективны.

Таблица 6.5. Октановое число в смеси для азотсодержащих компонентов (значения определялись для базового бензина высшего качества с добавкой 2% компонента по массе)

Компонент	<i>B-RON</i> (ОЧИМ в смеси)	<i>B-MON</i> (ОЧММ в смеси)
3,4-диметиланилин	370	320
3,5-диметиланилин	340	310
Пара-толуидин	340	305
Пара-этиланилин	320	300
Дифениламин	310	300
Анилин	310	290
Пара-третбутиланилин	300	260
N-метиланилин	280	250
Индолин	300	150
N,N-диметиланилин	95	84

Серьезный недостаток азотсодержащих компонентов кроется в том, что в процессе горения азот частично окисляется. Это увеличивает эмиссию оксидов азота в выхлопных газах. Имеются также экспериментальные подтверждения того, что некоторые компоненты в случае применения их в необходимых концентрациях способны вызывать образование отложений во впускном коллекторе и/или камерах сгорания. Из всех перечисленных компонентов в Германии лишь N-метиланилин недолгое время применялся в качестве октановой добавки после Второй мировой войны.

6.2.5.3. Кислородсодержащие компоненты

Такие органические соединения кислорода, как спирты, кетоны, эфиры, сложные эфиры и фенолы, носят общее название *оксигенатов* или *топливных оксигенатов*. Большинство оксигенатов действует как антидетонационная добавка, однако их эффективность зависит от функциональной группы и индивидуальной структуры молекул. Как показывает таблица 6.6, некоторые производные эфиров, кетонов и фенолов обеспечивают сравнительно высокое значение *B-ON*. Из-за неприемлемости других свойств, например из-за высокой температуры кипения, высокой кислотности, плохой совместимости с материалами и высокой токсичности, их не применяют в качестве антидетонационных добавок.

Из всех оксигенатов в сколько-нибудь значительных объемах используются лишь спирты и эфиры. Они предпочтительны из-за низкой стоимости, доступности, удобства обращения и схожести по физическим и химическим свойствам с компонентами бензинов. В таблице 6.7 перечислены названия, обозначения, формулы и молекулярные массы важнейших спиртов и эфиров, пригодных для смешения топлив.

Таблица 6.6. Октановые числа в смеси для отдельных оксигенатов

Компонент	<i>B-RON</i> (ОЧИМ в смеси)	<i>B-MON</i> (ОЧММ в смеси)
3,4-диметилфенол	180	180
Фенол	190	160
Метакрезол	160	150
Ортокрезол	160	140
Диметилсукцинат	130	130
Ацетилацетон	120	110
Ацетон	107	98

Таблица 6.7. Важнейшие топливные оксигенаты

Оксигенат	Обозначение	Формула	Молекулярная масса	Номер по реестру CAS
<i>Спирты</i>				
Метанол	<i>MeOH</i>	CH_3OH	32,04	[67-56-1]
Этанол	<i>EtOH</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	[64-17-5]
1-пропанол	<i>PrOH</i>	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,97	[71-23-8]
Изопропанол (2-пропанол)	<i>IPA</i>	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60,97	[67-63-0]
1-бутанол	<i>NBA</i>	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	74,12	[71-36-3]
Втор-бутанол (2-бутанол)	<i>SBA</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	74,12	[78-92-2]
Изобутанол (2-метил-1-пропанол)	<i>IBA</i>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	74,12	[78-83-1]
Трет-бутанол (2-метил-2-пропанол)	<i>TBA</i>	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	74,12	[75-65-0]
<i>Эфиры</i>				
Диметиловый эфир (оксибисметан)	<i>DME</i>	CH_3OCH_3	46,07	[115-10-6]
Метилтретбутиловый эфир (2-метокси-2-метилпропан)	<i>MTBE</i>	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	88,15	[1634-04-4]
Этилтретбутиловый эфир (2-этокси-2-метилпропан)	<i>ETBE</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	102,18	[637-92-3]
Диизопропиловый эфир (2,2'-оксибиспропан)	<i>DIPE</i>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$	102,18	[108-20-3]
Третамилметиловый эфир (2-метокси-2-метилбутан)	<i>TAME</i>	$\text{CH}_3\text{OC}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2$	102,18	[994-05-8]
Изопропилтретбутиловый эфир (2-метил-2-(1-метилэтоксипропан))	<i>PTBE</i>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)_3$	116,28	[17348-59-3]
Ди-втор-бутиловый эфир (2,2'-оксибисбутан)	<i>DSBE</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$	130,23	[6863-58-7]
Втор-бутилтретбутиловый эфир (2-1,1-диметил-этоксипропан)	<i>BTBE</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OC}(\text{CH}_3)_3$	130,23	[32970-45-9]

6.2.5.3.1. Директива ЕС по топливным оксигенатам

Использование оксигенатов для смешения бензинов, начавшееся в 1970-е гг., быстро превратилось в крупномасштабный бизнес. Еще до введения официальных нормативов немецкие автомобильные и нефтяные компании достигли межотраслевого соглашения по ограничению содержания метанола в топливе величиной 3% по объему с обязательным использованием стабилизатора (например, ТБС), чтобы гарантировать стабильность с водой топлив, содержащих метанол. После нескольких лет переговоров между министерствами торговли членов ЕС при поддержке экспертов Европейский совет принял в декабре 1985 г. директиву, регулирующую применение оксигенатов в бензинах [4]. При этом стандарты на бензины всех стран-членов ЕС были дополнены техническим приложением. Целью директивы было обеспечение:

- 1) работоспособности существующего поколения автомобилей;
- 2) применения наполнителей и антидетонационных компонентов в дополнение к материалам, производимым из нефти;
- 3) компенсации потери октанового числа из-за снижения концентрации алкилсвинцовых соединений;
- 4) унификации качества бензина в Европе.

Приложение к директиве содержит формулировки определений и составов смесей с оксигенатами. Наиболее важные сведения изложены в таблице 6.8, в ней приведены максимальные объемные добавки отдельных оксигенатов и максимальное массовое содержание кислорода в смеси.

Таблица 6.8. Сведения из директивы ЕС по топливным оксигенатам

Оксигенат	A ^a , % по объему	B ^b , % по объему
Метанол (должны быть добавлены стабилизаторы)	3	3
Этанол (могут быть добавлены стабилизаторы)	5	5
Изопропанол (ИПС)	5	10
Трет-бутанол (ТБС)	7	7
Изобутанол (ИБС)	7	10
Эфиры с пятью или более атомами углерода	10	15
Другие оксигенаты, с указанием	7	10
Общее содержание кислорода, % по массе	2,5	3,7

^a A — предельные значения, которые должны быть приняты во всех странах-членах ЕС.

^b B — предельные значения, которые могут быть приняты в отдельных странах-членах ЕС, но выше которых обязательна маркировка.

6.2.5.3.2. Октановые числа оксигенатов в смеси

Октановую эффективность оксигенатов охарактеризовать непросто, так как она зависит от множества факторов. Поэтому для учета их возможных отклонений

обычно задают интервалы октановых чисел в смеси ($B-ON$). Это затрудняет сравнение октановой эффективности различных оксигенатов.

Для решения этой проблемы компания *Veba Oil* провела ряд исследований с целью оценки октанового числа некоторых оксигенатов в смесях. В ходе этой работы было установлено, что приемлемым параметром корреляции является чувствительность бензина (разность между ОЧИМ и ОЧММ) [5]. Эмпирически его можно рассматривать как приблизительную меру состава бензина: высокое содержание парафиновых углеводородов отвечает низкой чувствительности, высокое содержание ароматических и/или олефиновых углеводородов — высокой чувствительности.

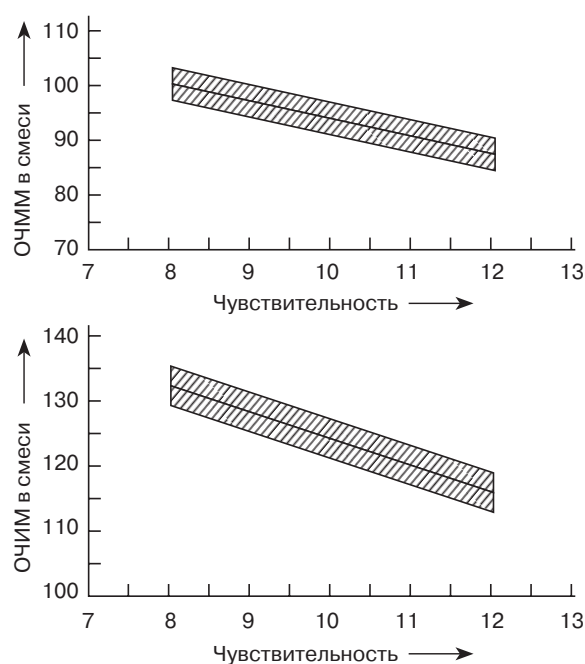


Рис. 6.7. Связь между октановыми числами в смеси и чувствительностью для метанола

Измерения выполнялись на множестве различных неэтилированных бензинов, состав которых колебался в широких пределах. Концентрации оксигенатов изменялись от 10% до 20% по объему. Примеры графических представлений корреляции по линейной регрессии между значениями октановых чисел оксигената в смеси и чувствительностью бензина показаны на рис. 6.7 для метанола и на рис. 6.8 для ПТБЭ. С ростом чувствительности бензина снижаются значения как ОЧИМ, так и ОЧММ в смеси. Аналогичное поведение в смеси было обнаружено у большинства исследовавшихся оксигенатов. Как правило, такие низшие спирты, как метанол и этанол, демонстрируют сильную зависимость октанового числа в смеси от чувствительности. Для высших спиртов и эфиров эта зависимость

менее выражена; в нескольких случаях, например для ТБС, сколько-нибудь существенная зависимость не наблюдалась.

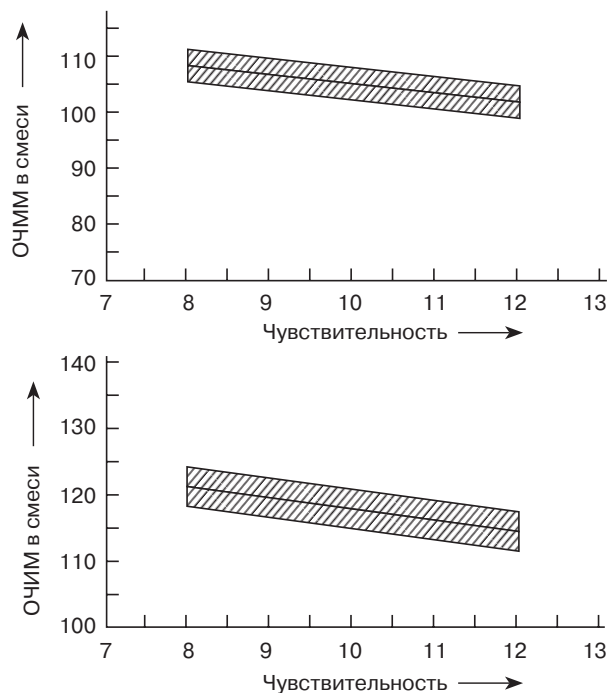


Рис. 6.8. Связь между октановыми числами в смеси и чувствительностью для ПТБЭ

6.2.5.3.3. Другие свойства оксигенатов

Помимо октановой эффективности, существуют другие свойства оксигенатов, также влияющие на качество бензина. Их поведение в смеси может опять-таки оказаться нелинейным, поэтому такие свойства в смеси должны определяться аналогично октановым числам. В таблице 6.9 перечислены основные свойства спиртов и эфиров, применяемых как оксигенаты.

Плотность. Плотность спиртов лежит, как правило, выше предписываемой техническими условиями области плотности бензинов, в то время как плотность эфиров лежит в ее пределах. Плотности спиртов и эфиров в смеси лишь незначительно отличаются от плотности чистых компонентов.

Давление насыщенных паров. Благодаря полярности, давление насыщенных паров низших спиртов (метанола и этанола) в смеси ($B-VP$) превышает давление насыщенных паров чистых компонентов, так как ассоциирование молекул спиртов в смеси затруднено. Поэтому их значения $B-VP$ сильно зависят от концентрации компонента. В отличие от них, для эфиров значения $B-VP$ почти не зависят от концентрации. Они значительно ниже, чем у спиртов, и приближаются к давлению насыщенных паров компонентов.

Таблица 6.9. Свойства оксигенатов

Оксигенат	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность относительно воды при 20 °С	Показатель преломления при 20 °С	Теплота сгорания, кДж/моль	RVP ^a	Состав		
							С	Н	О
Метанол	-97,7	64,70	0,7912	1,3284	-725,7	0,81	37,48	12,58	49,93
Этанол	-114,1	78,29	0,7894	1,3614	-1367,6	0,70	52,13	13,13	34,73
ИПС	-87,8	82,26	0,7755	1,3772	-2006,9	0,72	59,95	13,42	26,63
ВБС	-114,7	100,00	0,8069	1,3972	-2660,6	—	64,81	13,60	21,59
ИБС	-88,5	107,66	0,8016	1,3958	-2668,5	0,63	84,81	13,60	21,59
ТБС	25,6	82,80	0,7866	1,3877	-2644,0	0,64	64,81	13,60	21,59
ДМЭ	-141,5	-24,80	0,6689	1,3018	-1460,5	—	52,14	13,13	34,73
МТБЭ	-108,6	55,20	0,7406	1,3690	-3362,1	0,65	68,13	13,72	18,15
ЭТБЭ	-94,0	73,10	0,7399	1,3756	-4014,9	0,29	70,53	13,81	15,66
ДИПЭ	-85,5	68,30	0,7235	1,3681	-4042,6	0,33	70,53	13,81	15,66
ТАМЭ	—	86,30	0,7700	1,3885	-4010,8	0,77	70,53	13,81	15,66
ПТБЭ	—	87,50	0,7400	1,3791	-4667,2	0,20	72,35	13,88	13,77

^a Упругость насыщенных паров по Рейду, согласно ASTM D323.

Легучесть. Добавление оксигенатов изменяет фракционный состав бензинов. При добавлении эфиров наблюдаются лишь небольшие изменения кривых дистилляции. Добавление низших спиртов, в отличие от эфиров, из-за образования азеотропов вызывает сильное искажение кривых дистилляции. Повышается легучесть головной фракции бензина, т. е. возрастает доля дистиллята в интервале кипения спиртов.

6.2.5.3.4. Получение

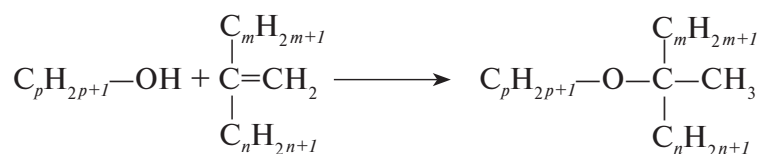
Важные общие сведения о производстве спиртов и эфиров содержатся в [6]. Подробности технологии и экономики производства описываются в [7].

Спирты. *Метанол* получают каталитически, из синтез-газа. Кроме применения в качестве компонента смешения бензинов, большие количества метанола направляются на этерификацию с изобутиленом для получения МТБЭ (см. раздел 6.1).

Синтетический этанол получают гидрированием этилена в присутствии кислотных катализаторов, таких как серная и фосфорная кислоты, в реакторах с неподвижным слоем или колонных реакторах, где происходит ионообменная реакция. *Биоэтанол* (см. раздел 3.8.4) получают брожением таких моносахаридов, как глюкоза, фруктоза, манноза или ксилоза, получаемых из патоки, сахарной свеклы, сахара, кукурузы или картофеля. Стоимость этанола биологического происхождения выше, чем синтетического, так как экономика процесса существенно зависит от цен на сырье.

Высшие спирты, т. е. 2-пропанол, 1-бутанол, 2-бутанол и 2-метил-2-пропанол, также могут быть получены гидрированием в присутствии кислых ионообменных смол [8]. Трет-бутанол (ТБС) образуется как попутный продукт производства оксида пропилена эпексидированием пропена третбутилгидропероксидом. В случае высокого рыночного спроса на МТБЭ трет-бутанол иногда дегидрируют до изобутилена, который затем подается на установку МТБЭ [9].

Эфиры. Эфиры получают в основном экзотермической реакцией разветвленных олефинов, имеющих двойную связь в точке разветвления, с такими спиртами, как метанол, этанол, 2-пропанол или бутанол, согласно уравнению



(для МТБЭ $m = n = p = 1$; для ПТБЭ $m = n = 1, p = 3$; для третамилметилэфира (ТАМЭ) $m = 2, n = p = 1$).

МТБЭ — важнейший эфир, применяемый как оксигенат. Мощности по производству МТБЭ (рис. 6.9) и объемы строительства заводов выросли, так как добавление МТБЭ — простой и экономически гибкий способ восполнения октанового числа в парках смешения бензина нефтеперерабатывающих заводов [10]. Свыше 40% продукции действующих мощностей по производству МТБЭ

реализуется как коммерческий продукт, доступный НПЗ, нуждающимся в повышении октанового числа [11]. Сведения о производстве МТБЭ см. в разделе 6.1.

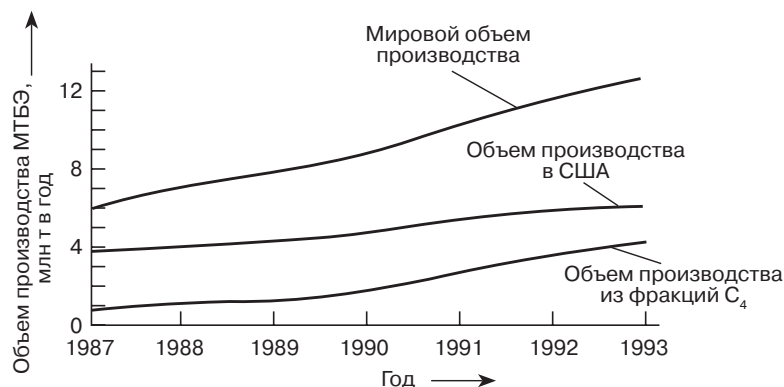
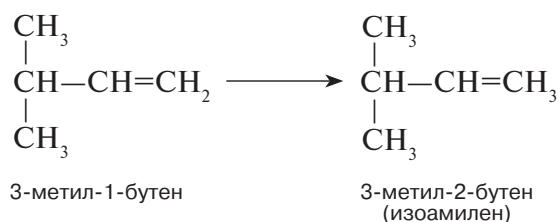


Рис. 6.9. Изменение объемов производства МТБЭ (обзор 1989 г.)

Реакция этанола с изобутиленом дает этилтретбутиловый эфир (ЭТБЭ), по свойствам аналогичный МТБЭ. Этот процесс открывает возможности для использования биоэтанола [12, 13]. Реакция 2-пропанола с изобутиленом дает пропилтретбутиловый эфир (ПТБЭ) [14, 15] — оксигенат, обладающий в смеси, кроме высокого октанового числа, низким давлением насыщенных паров и малым содержанием кислорода.

Аналогичным способом можно этерифицировать метанолом метилбутилены (амилены) C₄–C₆, получая ТАМЭ [16, 17] — эфир с высоким октановым числом, пригодный для смешения бензинов. Процесс *Etherol* компании *BP* [18] перерабатывает ненасыщенные соединения C₅ фракций крекинга. Разветвленные олефины реагируют с метанолом, образуя высшие эфиры. Однако большинство разветвленных олефинов имеют концевые двойные связи с низкой активностью. Для увеличения выхода 3-метил-2-бутена (изоамилена) двойную связь смещают в присутствии пропитанной палладием катионообменной смолы. Изомеризация протекает следующим образом:



После этого реакцией изоамилена с метанолом можно получить ТАМЭ.

6.2.5.3.5. Вопросы охраны окружающей среды

Обязательное применение оксигенатов широко используется в США, так как ряд исследований показал, что оксигенаты снижают выбросы окиси углерода. Этот

факт открывает путь к снижению выбросов СО до уровней, требуемых нормативами. В зависимости от региона США и сезона минимальное содержание кислорода в топливе колеблется от 2,0 до 3,0% по массе (дополнение к закону о чистом воздухе) [19]. Добавление ТБС и метанола способно уменьшить выбросы СО по сравнению с обычным бензином на величину до 40%, а углеводородов — до 20% [20]. Недостаток кислорода в топливовоздушной смеси вызывает неполное сгорание топлива, сопровождаемое образованием СО. Когда в бензин примешивают оксигенаты, поставляемый ими химически связанный кислород уменьшает образование окиси углерода. Правительства нескольких штатов предприняли усилия по соотносению содержания кислорода в топливе с концентрацией СО в выхлопе. В 1988 г. в штате Колорадо было принято положение, согласно которому с января по март содержание кислорода в бензине должно составлять не менее 1,5% по массе; затем это положение, с увеличением минимального содержания кислорода до 2,0%, было продлено на период с ноября 1988 по март 1989 г. В 1988 г. была введена программа по снижению концентрации СО в воздухе на 8–10% в регионе Передового хребта Скалистых гор [10]. Измерения на различных автомобилях, выполненные в США по федеральному методу измерения токсичности (в стандартном ездовом испытательном цикле), показали снижение выбросов СО на величину до 32% [21]. Испытания проводились на автомобилях с различными системами выхлопа и показали статистически значимое обусловленное применением оксигенатов снижение выбросов СО, зависящее от системы и содержания кислорода в топливе (рис. 6.10). Бензин смешивался с МТБЭ и этанолом. Выбросы несгоревших углеводородов и оксидов азота остались практически неизменными.

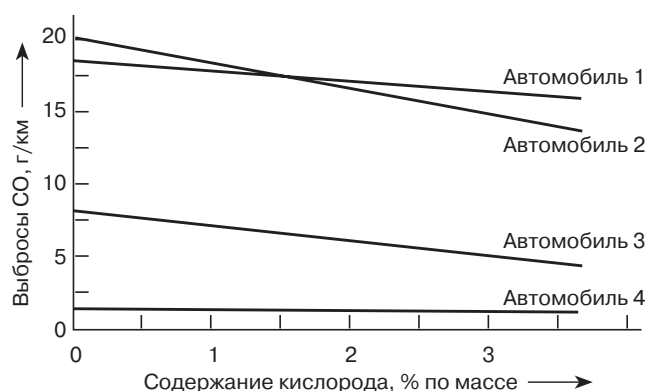


Рис. 6.10. Выбросы СО в ходе испытания по методу FTP 75

Что касается *Европы*, на эфирах и спиртах проводились исследования влияния содержания кислорода на выбросы регулируемых нормативами загрязнителей, таких как окись углерода, углеводороды и оксиды азота [5]. Компонентами смешения бензинов являлись метанол с ИПС и ТБА в качестве соразтворителей и эфиры МТБЭ, ПТБЭ и БТБЭ. Еще одно исследование на смесях эфиров и спиртов с целью систематического изучения зависимости от оксигенатов было

проведено Европейским союзом топливных оксигенатов (*EFOA*) [22]. Содержание кислорода изменялось до 3,6% по массе. Результаты показали, что оксигенаты в значительной степени снижают выбросы CO. Величина снижения возрастает с содержанием кислорода, но не зависит от типа оксигената.

6.2.5.3.6. Токсичность и действие на организм человека

ПТБЭ. Тест Эймса не показал наличие какой-либо мутагенности. По результатам испытания на острую токсичность на крысах ПТБЭ в дозах до 2000 мг на 1 кг массы организма является нетоксичным.

6.2.5.3.7. Хранение и транспортировка

Высшие эфиры МТБЭ, ПТБЭ и ТАМЭ стабильны в присутствии воздуха в атмосферных условиях. Образование пероксидов при контакте с кислородом не наблюдается. Применяемые в автомобилях материал контейнеров, уплотнительные материалы и эластомеры должны отвечать тем же требованиям, которые предъявляются к материалам, контактирующим с бензином.

6.2.6. Металлсодержащие присадки

Известно большое число металлоорганических соединений, повышающих октановое число. Как правило, хорошо повышают октановое число соединения, содержащие Pb, Cu, Ni, Th, Fe и Mn, тогда как соединения Co, Zn, Bi, V, Se и Ce несколько менее эффективны. Возможность практического применения большинства этих соединений исключена из-за высокой стоимости, нестабильности, токсичности, отравления катализаторов и других нежелательных свойств.

В большинстве европейских стран и в США для их применения в бензинах требуется официальное разрешение. В Германии применение присадок, содержащих свинец запрещено законом о свинцоводержащих добавках в бензины (*Benzinbleigesetz*). [Другие металлсодержащие присадки не запрещены законодательно, но их применение носит ограниченный характер. — *прим. науч. ред.*]

Повышение октанового числа металлоорганическими антидетонаторами объясняется каталитическим действием очень мелких твердых частиц оксидов металлов, образующихся при окислении соединения металла в процессе горения. Эти частицы имеют большую площадь поверхности с активными центрами, которые могут реагировать со свободными радикалами, образованными при частичном окислении бензина. Поэтому взрыв последней порции заряда задерживается, и детонация не происходит. Отработавшие центры [ранее вступившие в реакцию со свободными радикалами — *прим. науч. ред.*] реактивируются кислородом и вновь приобретают способность реагировать со свободными радикалами. Благодаря циклическому действию нужны лишь небольшие концентрации присадки, чтобы вызвать улучшение октанового числа.

Компонент без металла не способен каталитически задерживать детонацию. Органические соединения необратимо потребляются промежуточными реагентами, ответственными за детонацию. Поэтому антидетонационные компоненты

имеют ограниченную эффективность и должны добавляться в высоких концентрациях, чтобы получить достаточно высокое октановое число.

К недостаткам металлсодержащих присадок относится образование твердых продуктов горения, что ведет к накоплению отложений в камерах сгорания. Для свинецсодержащих присадок эта проблема решается добавлением так называемых выносителей (раскислителей). Однако для большинства других металлоорганических присадок такой способ неприменим, так как их использование должно ограничиваться очень низкими концентрациями. К присадкам, дающим достаточное улучшение октанового числа в концентрациях порядка нескольких мг/кг и отвечающим другим техническим и экономическим требованиям, относятся метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (МЦТМ) и дициклопентадиенил железа (ферроцен).

6.2.6.1. Алкилсвинцовые соединения

Сильное октаноповышающее действие тетраэтилсвинца (ТЭС) было открыто в 1921 г. в США [23]. Его широкое применение в Соединенных Штатах началось в 1929 г., а в Германии — незадолго перед Второй мировой войной. Любопытно отметить, что в исследованиях того времени свинец рассматривался как экологически сравнительно безопасное вещество.

Действие свинца основано на вмешательстве в процесс горения. В реакциях, предшествующих детонации, образуются органические пероксиды, разлагающиеся с образованием свободных радикалов. Последние инициируют реакции детонации. Эти обладающие чрезвычайно высокой активностью радикалы могут быть деактивизированы высокодисперсными соединениями свинца, образующимися в камере сгорания из алкилсвинцовых соединений [24, 25].

В дополнение к исключительно применявшемуся первое время тетраэтилсвинцу, с 1960 г. начали использовать тетраметилсвинец (ТМС). Использовались также такие смешанные алкилсвинцовые соединения, как диэтилдиметилсвинец и этилтриметилсвинец, и смеси ТЭС и ТМС, так как сочетанием различных свойств можно было достичь улучшения октанового числа в широком спектре (таблица 6.10). Так, ТМС со сравнительно низкой температурой кипения хорошо улучшает фронтальное октановое число, которым определяется октановое качество головных (низкокипящих) фракций бензина (рис. 6.11).

Таблица 6.10. Сравнительные свойства ТЭС и ТМС

Химические и физические свойства	Тetraэтилсвинец (C ₂ H ₅) ₄ Pb	Тetraметилсвинец (CH ₃) ₄ Pb
Молекулярная масса, г/моль	323,5	267,3
Содержание свинца, %	323,5	267,3
Плотность, г/см ³	1,66	1,995
Температура кипения, °C	200 (разложение)	110
Давление насыщенных паров (при 20 °C), Па	34	31,5 · 10 ²

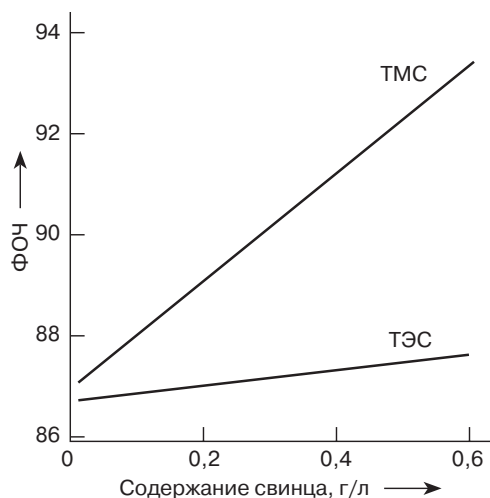


Рис. 6.11. Влияние тетраэтилсвинца и тетраметилсвинца на фронтальное октановое число (ФОЧ) бензина (ФОЧ — это ОЧ бензиновых фракций с температурой кипения до 100 °С)

Улучшение октанового числа, которое может быть достигнуто применением алкилсвинцовых присадок, сильно зависит от состава топлива. *Чувствительность к свинцу*, которой измеряется реакция на добавление соединений свинца, падает для компонентов бензинов в следующем порядке: парафиновые углеводороды > циклопарафиновые > ароматические углеводороды > олефины > диолефины (≈ 0). Соответственно этому, такие компоненты топлив, богатые парафинами, как прямогонный бензин, алкилат и изомерат (см. главу 3), хорошо реагируют на свинец, в то время как богатый олефинами бензин каталитического крекинга реагирует слабо (рис. 6.12).

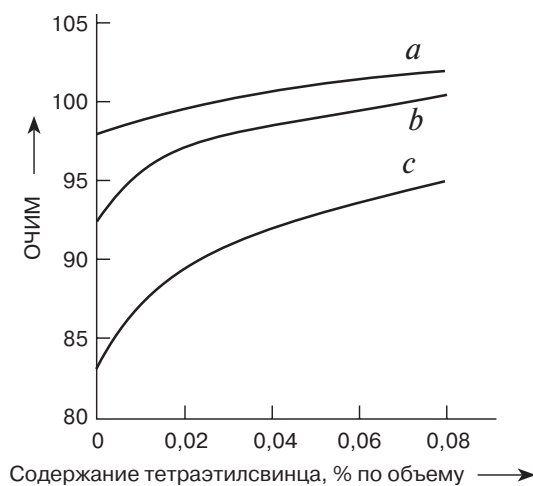


Рис. 6.12. Влияние тетраэтилсвинца на некоторые базовые топлива (октановые числа базовых топлив на практике изменяются в широких пределах): *a* — топливо с высоким содержанием олефинов; *b* — топливо с высоким содержанием ароматических углеводородов; *c* — топливо с высоким содержанием парафиновых углеводородов

В связи с добавлением в бензин алкилсвинцовых соединений иногда применялся термин *lead bonus*. Его смысл в том, что высокоэтилированные топлива имеют непропорционально высокое дорожное октановое число, хотя их ОЧИМ и ОЧММ, определенные на испытательных двигателях, одинаково высоки [26–30]. Однако исследования, проведенные с появлением неэтилированных бензинов, показали, что в большинстве случаев дорожные октановые числа низкоэтилированных и неэтилированных топлив ведут себя почти одинаково [31].

Алкилсвинцовые соединения обычно применяют в сочетании с выносителями. Это хлор- и броморганические соединения: 1,2-дихлорэтан и 1,2-дибромэтан. Выносители образуют в камере сгорания хлорид и бромид свинца, высокая летучесть которых при высоких температурах обеспечивает унос с продуктами сгорания примерно 70–80% свинца. Однако исследования 1989 г. показали, что при низких концентрациях свинца (порядка 0,15 г/л) выносители можно без вреда исключить из состава бензина.

С другой стороны, этилированные бензины необходимо обрабатывать антиоксидантами. Тетраэтилсвинец, в частности, подвержен окислению при длительном хранении, что ведет к отделению твердого осадка, который может закупоривать топливную систему.

Первое время добавление соединений свинца в бензин считалось безопасным для окружающей среды. Но постепенно такая точка зрения изменилась [32–34], и практически во всем мире максимальное содержание свинца было законодательно ограничено. В США, Японии, Канаде, Австралии, Европе и других регионах этилированное топливо практически исчезло с рынков. С точки зрения токсичности предположительно опасными для здоровья являются не только соединения свинца, но и выносители, так как они способны образовывать в камере сгорания остаточные количества высокотоксичных галогенированных дибензодиоксинов и дибензофуранов [35]. Но во многих регионах мира к переходу на неэтилированный бензин подтолкнула не только экологическая несовместимость этилированных топлив, но и их несовместимость с технологией каталитической нейтрализации (отравление катализаторов; см. главу 7).

Алкилсвинцовые соединения выполняли также функцию защиты седел клапанов из незакаленной стали, имеющих в двигателях старых образцов. Соединения свинца, образующиеся в камере сгорания, замедляли эрозию и усиленный износ седел клапанов, предупреждая высокотемпературную коррозию и действуя как твердые смазки. Однако сейчас эту функцию могут взять на себя нетоксичные присадки на щелочных металлах, например *Powershield (Lubrizol)*, *Formula Shell (Shell)* и *Valve Master (Du Pont)*. Практически единственными поставщиками алкилсвинцовых соединений остаются *Ethyl* и *Octel*.

6.2.6.2. Метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца

Метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (МЦТМ) [12108-13-3] — металлоорганическая присадка, применяемая в малых концентрациях для улучшения

октанового числа. МЦТМ — металлоцен (металлоорганическое соединение), в котором делокализованные электроны циклопентадиенильной группы частично выступают донорами атома марганца и образуют ковалентные связи. Молекула окиси углерода обладает неподеленной парой электронов, которая также становится донором атома марганца и образует карбонильную связь. В Канаде МЦТМ в течение многих лет подмешивают в неэтилированный бензин в концентрации 0,0165 г Мп на литр бензина. В США МЦТМ добавляют вместе с алкилсвинцовыми присадками в этилированный бензин. Производитель МЦТМ в США — *Ethyl Corporation* (г. Оранжбург).

Исторические сведения. *Ethyl Corporation* открыла МЦТМ в 1954 г. и вывела его на рынок США в 1958 г. как дополнение к ТЭС. В 1969 г. было проведено исследование поведения МЦТМ в неэтилированном бензине, в который его добавляли с 1974 по 1979 г.

Действие МЦТМ испытывалось на ряде применяемых на практике трехкомпонентных нейтрализаторов. Измерялась активность катализатора и сравнивалась с его активностью на бензине без добавления МЦТМ. Измерения температуры в установившемся режиме и температуры 50%-ной нейтрализации показали снижение эффективности катализатора при увеличении времени работы под воздействием МЦТМ [37].

По прогнозам *EPA*, в течение полезного срока службы большое число автомобилей, использующих топливо с добавками МЦТМ, перестало бы отвечать нормам выброса углеводородов, рассчитанным на те же автомобили при условии их работы на бензине без добавок МЦТМ. В 1979 г. *EPA*, исходя из этих результатов и руководствуясь дополнениями к закону о чистом воздухе, запретила применять МЦТМ в неэтилированном бензине [38].

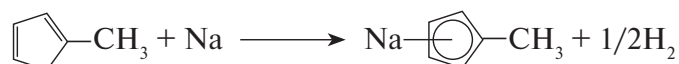
Объем производства МЦТМ в 1983 г. составил около 1800 т.

Торговые марки: *AK-33 X*, *Antiknock-33*, *Combustion improver-2*.

Физические свойства [39]. МЦТМ трудно растворим в воде (70 мг/л при 25 °С) и растворим в углеводородных растворителях. Внешне МЦТМ представляет собой темно-оранжевую (соломенного цвета) жидкость с травянистым запахом; температура плавления 2,2 °С, температура кипения 232,8 °С.

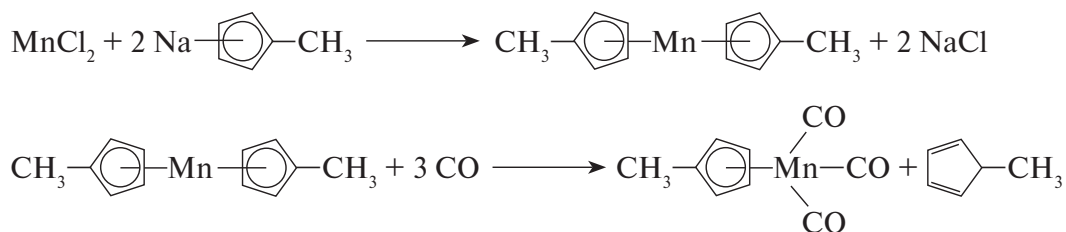
Химические свойства. При нагревании до разложения МЦТМ выделяет токсичные испарения СО.

Получение. В суспензию расплава натрия в диметиловом эфире диэтиленгликоля при температуре от 185 до 190 °С добавляют димер метилциклопентадиена [26472-00-4]. При этой температуре димер расщепляется до мономера и реагирует с натрием, образуя метилциклопентадиенид натрия:



В реакционную смесь добавляют безводный хлопьевидный хлорид марганца. В результате реакции образуется бисметилциклопентадиенил марганца, а также хлорид натрия как побочный продукт. При последующем карбонилировании

при давлении от 4,3 до 4,5 МПа при 190 °С образуется МЦТМ. Затем путем фракционной перегонки выделяют чистый МЦТМ:



Улучшение октанового числа. В зависимости от состава, октанового числа и типа (этилированный или неэтилированный) базового бензина, МЦТМ способен повышать дорожное октановое число, т. е. (ОЧИМ + ОЧММ)/2, на величину от 0,5 до 1,0 на 0,01 г Мп на 1 л.

Токсичность и действие на организм человека. МЦТМ оказывает отравляющее действие при глотании, вдыхании, контакте с кожей, попадании в кровь и в брюшную полость (таблица 6.11). *EPA* включило МЦТМ в перечень чрезвычайно опасных веществ. Марганец и некоторые его соединения включены в перечень соединений, о которых должно быть осведомлено население.

Таблица 6.11. Сведения о токсичности МЦТМ^а [40]

Вид испытания	Биологический вид					
	Крысы	Мыши	Собаки	Кролики	Морские свинки	Кошки
При глотании:						
средняя летальная доза, мг/кг	50	230				
минимальная летальная доза, мг/кг			620	95	900	
При контакте с кожей:						
средняя летальная доза, мг/кг				140		
При вдыхании						
средняя летальная доза, мг/м ³ (4 ч)	76	58,6				
минимальная летальная доза, мг/м ³			489 (2 ч)	1237 (1 ч)	1237 (1 ч)	223 (7 ч)
При введении в брюшную полость:						
средняя летальная доза, мг/кг	23	152				
При введении в кровеносные сосуды:						
минимальная летальная доза, мг/кг			10			
средняя летальная доза, мг/кг				6600		

^а Средневзвешенная по времени предельно допустимая концентрация, установленная Американской ассоциацией государственных инспекторов по промышленной гигиене, составляет 0,1 мг Мп/м³ (при контакте с кожей).

6.2.6.3. Ферроцен

В начале 1930-х гг. в Европе в качестве антидетонационной присадки в тех же концентрациях, что и соединения свинца, промышленно применялся пентакарбонил железа. В процессе сгорания в двигателях пентакарбонил железа образовывал избыточные количества оксида железа, которые вызывали износ двигателя и ухудшали работу свечей зажигания.

Ферроцен — другое соединение железа, обладающее схожими октаноповышающими свойствами. Ферроцен [102-54-5], или дициклопентадиенил железа $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, относится к металлоценам. В его молекуле атом железа располагается посередине между двумя параллельными циклопентадиеновыми кольцами. Ферроцен впервые синтезировали в 1952 г. **Миллер, Тебот и Тримейн**. Похожую на сэндвич двухконусную структуру молекулы впервые выявили **Дж. Уилкинсон и Е. О. Фишер**.

Физические свойства. Важнейшие физические свойства ферроцена таковы [41]:

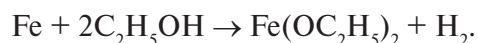
Молекулярная масса	186,04
Плотность	1,49 г/см ³
Температура плавления	173 °С
Температура кипения (при давлении 102,3 кПа)	249 °С
Тройная точка	183 °С
Давление насыщенных паров:	
при 40 °С	0,0066 кПа
при 100 °С	0,34 кПа
Теплота плавления (при 175 °С)	17,8 кДж/моль
Теплота испарения (при 175 °С)	47,2 кДж/моль
Теплота возгонки (при 25 °С)	70,2 кДж/моль
Температура начала разложения	465 °С

Ферроцен легко растворяется во всех углеводородных и углеводородно-оксигенатных топливных смесях и не изменяет показатели качества бензина, кроме октанового числа.

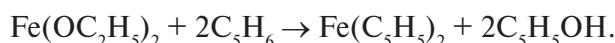
Химические свойства. Ферроцен стоек к воздействию воды, воздуха и тепла.

Получение. Современный способ электрохимического синтеза ферроцена состоит из двух этапов.

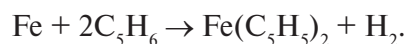
1. Электрохимический этап (для улучшения электропроводности добавляется NaBr):



2. Этап химического превращения:



Суммарное уравнение:



На первом этапе металлическое железо у анода окисляется в этаноле до этоксида двухвалентного железа. У катода происходит восстановление кислых протонов этанола и образование водорода, который выделяется из жидкости. Труднорастворимый этоксид железа оседает на вращающийся катод. Стационарная мешалка отделяет этоксид железа от поверхности катода и переводит его во взвешенное состояние. На втором этапе этоксид реагирует с циклопентадиеном, образуя ферроцен и этанол; последний возвращается для участия в первом этапе. Ферроцен фильтрованием отделяется от раствора и очищается сублимацией.

Улучшение октанового числа. Величина повышения октанового числа зависит, как и в случае других антидетонаторов, от концентрации ферроцена и состава базового бензина. На рис. 6.13 представлены данные измерения октановых чисел примерно 50 различных базовых бензинов с концентрациями ферроцена до 30 мг/кг [42]. ОЧММ лучше реагирует на изменение концентрации ферроцена, чем ОЧИМ.

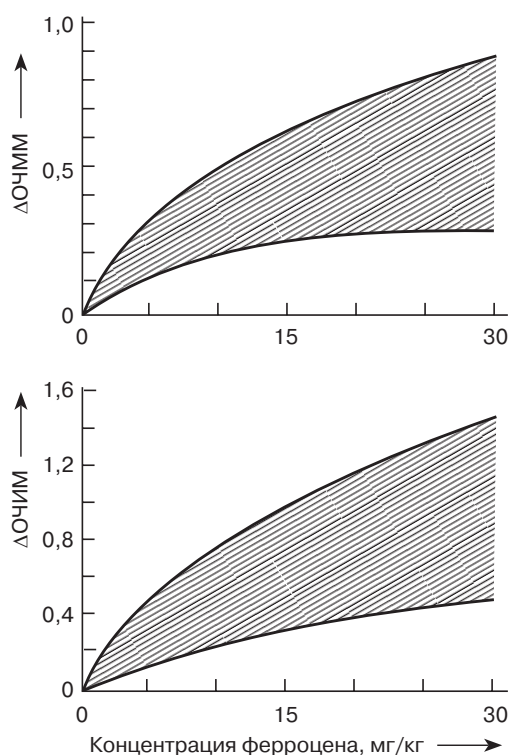


Рис. 6.13. Улучшение октанового числа неэтилированных бензинов ферроценом

Состав испытываемых неэтилированных базовых бензинов изменялся в широких пределах. Топливные смеси включали в себя все основные нефтезаводские компоненты, а также доступные оксигенаты, добавляемые в пределах

Таблица 6.12. Сведения о токсичности ферроцена [40]

Вид испытания	Биологический вид	
	Крысы	Мыши
При глотании:		
средняя летальная доза, мг/кг	1320	832
При введении в брюшную полость:		
средняя летальная доза, мг/кг	500	335
При введении в кровеносные сосуды:		
средняя летальная доза, мг/кг		178

максимально допустимой в Европе объемной концентрации. Как правило, чем ниже было октановое число базового бензина, тем больше оно возрастало при добавлении ферроцена. Исследованиями установлено, что наибольший эффект повышения октанового числа достигается в области низких концентраций ферроцена; при высоких концентрациях наблюдался эффект насыщения.

Сведения о токсичности. В таблице 6.12 приведены сведения о токсичности ферроцена.

6.2.7. Литература

1. *CEC Symp. Knocking of Combustion Engine*, Wolfsburg, Germany Nov. 1981.
2. T. Midgley Jr., *Ind. Eng. Chem.* **31** (1939) no. 5, 504–506.
3. M. H. Graham, L. Hess: *Organic Nitrogen Compounds as Antiknock Additives Report IR 52-12 Ethyl-Corporation*, June 1952.
4. M. AmoN, *EFOA 4th Conf.*, Brussels 1990.
5. K. Gottlieb, H.-K. Schädlich, P. Schug: "Erzeugung von oktanzahlsteigernden höheren Ethern und ihre anwendungstechnische Erprobung unter praxisnahen Bedingungen", *BMFT-Forschungsbericht 85 034* (1989).
6. L. F. Hatch, S. Matar: *From Hydrocarbons to Petrochemicals*, Gulf Publ. Co., Houston 1981.
7. SRI reports: P. L. Morse, Rep. no. 53, "Synthetic Ethanol and Isopropanol", (1969); H. W. Scheeline, S. Terada, S. L. Soder, Rep. no. 131, "Methyl-Tertiary-Butyl-Ether and Tertiary-Butyl-Alcohol", (1974); P. L. Morse, Rep. no. Ill, "Methanol as a Chemical Raw Material", (1979), Stanford Research Institute, Menlo Park, California.
8. J. Schulze, M. Homann: *C 4-hydrocarbons and Derivatives*, Springer Verlag, Berlin, 1989.
9. H. E. Eilerts de Haan: "MTBE and Methanol Blends in Europe", *EFOA 3rd Conf.*, ARCO Chemical Europe, Frankfurt 1988.
10. G. H. Unzelmann, *Oil Gas J.*, **87** (1989) Apr. 17, 44.
11. Oxygenated Fuels Association, Inc., Feb. 10, 1989, Communication to EFOA.
12. H. Bruderreck, *BML-Report FE 83 NR 003* (1985).

13. D. Schliephake (ed.): *Nachwachsende Rohstoffe*, Verlag J. Kordt, Bochum 1986.
14. VEBA OEL, EP 006 315, 1982 (K. Gottlieb, H. Bruderreck, F. H. Wehmeier).
15. T. Kaitale, E. Merikallio, E. Rautianen, *EFOA 2nd Conf.*, Rome 1987.
16. W. J. Piel: *National Conference on Octane of Oxygenates*, San Francisco (1989).
17. *Oil Gas J.* **86**(1988) Nov. 21,41.
18. H. Wittcoff, CHEMTECH 1990, Jan., 48.
19. EFOA, Newsletter no. 4, July 1989.
20. ARCO, *Report on Methanol*, 1983.
21. J. A. Gething, J. S. Welstand, J. C. Horn, SAE-paper 890 216 (1989).
22. H. Guttman, K. P. Schug: "Results of Exhaust Emission Measurements with Oxygenates Motor Gasolines", SAE-paper no. 900 274, 1990.
23. D. Blackmore, A. Thomas (eds.): *Fuel Economy of the Gasoline Engine*, Macmillan, New York 1977, pp. 79.
24. R. S harm a, J. Bardwell, *Combust. Flame* **9** (1965) 106-108.
25. K. Salooja, *Combust. Flame* **9** (1965) 211-217.
26. A. Bell, J. Keene, K. Reders, SAE-Paperno. 710 624, 1971.
27. D. Gray, A. Azhari, SAE-Paper no. 720 084, 1972.
28. H. Bigley, J. Benson, SAE-Paper no. 730 013, 1973.
29. N. Mariotti, A. Ramsden, Int. Automob. Tech. Congr., paper B 2-1, 1974.
30. D. Hornbeck, r. Labruyere, L. Stinson, G. Unzelmann, SAE-paper no. 750 936, 1975.
31. K. Reders, W Dabelstein, A. Reglitzky, W. Lange, *Mineralöltechnik* (1989) no. 13, 38.
32. H. Schellhaus, W. Obländer, K. Neuschwander, *Schriften. Ver. Wasser- Boden-Lufthyg.* **42** (1974) 245-258.
33. Conference Report on International Symposium, Airborne Lead in Perspective, National Academy of Sciences, Conference Report, Washington, D.C. 1972.
34. EEC Commission: Health Aspects of the Environmental Pollution with Lead, Amsterdam 1972/1973.
35. E. Bessey, Report on the BMFT (Bundesministerium für Forschung und Technologie)— F W (Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen)-DGMK (Deutsche Gesellschaft für Mineralöl und Kohle) Gemeinschaftsprojekt "Emission halogenierter KW," DGMK-Conference Report 8901, 1989, pp. 85-119.
36. G. Schoonveld, R. Riley, S. Thomas, S. Schiff, *Autom. Eng.* **95** (1987) no. 1, 72-76.
37. R. G. Williams, W. L. H. Watkins, R. G. Griffins, SAE-paper no. 890 582 (1989).
38. Environmental Protection Agency; Regulation of Fuel and Fuel Additives, *MMT Suspension of Enforcement*, Ann Arbor 1979.
39. R. K. Hinderer, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **40** (1979) 164.
40. N. I. Sax, R. J. Lewis: *Dangerous Properties of Industrial Material*, 7th ed., van Nostrand- Reinhold, New York 1988.
41. Chemische Betriebe Pluto, Ferrocene-Product-Information, Herne, Germany 1989.
42. K. P. Schug, h.-J. Guttman, a.-W. Preuss, K. Schädlich, SAE-paper no. 900 154 (1990).