

Метанол в бензине

А.М. Данилов, зам. генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института по переработке нефти (ВНИИ НП), д.т.н.

В.Е. Емельянов, заведующий отделом ВНИИ НП, д.т.н.

В течение нескольких лет структура баланса автомобильных бензинов в России претерпевает быстрые и радикальные изменения. Уменьшается объем выработки бензинов типа А-76 и АИ-80 и увеличивается производство бензинов с более высоким октановым числом (рис. 1). В перспективе ожидается снижение спроса на бензин А-92 с увеличением потребности в бензине АИ-95 и в меньшей, но возрастающей степени — АИ-98 (рис. 2) [1].

Однако планы по производству высокооктановых бензинов опережают возможности нефтяных компаний по выработке соответствующих фракций. На рис. 3 представлено сравнение спроса и производства бензинов в недалеком 2010 году. Недостача может быть скомпенсирована за счет вовлечения в состав бензинов антидетона-

ционных добавок и высокооктановых компонентов ненефтяного происхождения. Среди таких продуктов важное место занимает метанол. Он может рассматриваться непосредственно как топливо для автомобильных двигателей, как компонент автомобильного бензина и как сырье для синтеза высокооктановых добавок к бензину — монометиланилина (ММА) и семейства простых эфиров-оксигенатов, типичным представителем которых является метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) (рис. 4). Кроме того, метанол может быть использован как промежуточный продукт для синтеза углеводородов в процессе GTL, но это направление в данной статье не рассматривается.

СИТУАЦИЯ, СКЛАДЫВАЮЩАЯСЯ В ПОСЛЕДНИЕ ГОДЫ НА ТОПЛИВНОМ РЫНКЕ, ЗАСТАВЛЯЕТ ВНИМАТЕЛЬНО РАССМОТРЕТЬ ВОЗМОЖНОСТИ, ПРЕДОСТАВЛЯЕМЫЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАНОЛА

Попытки использовать метанол в качестве топлива для карбюраторных двигателей или хотя бы как добавки к нефтяному бензину предпринимались в России и за рубежом в течение нескольких десятилетий. В результате был предложен ряд технических решений. В России практического применения они не нашли, а в некоторых других странах ассортимент пополнился топливами М-100 и М-85, представляющими соответственно технический метанол и смесь 85%-го метанола с 15%-м нефтяным бензином.

Более плодотворным оказалось использование метанола в качестве сырья для высокооктановых добавок. Наша страна — одна из немногих, производящих ММА. Что касается МТБЭ, то объем его использования по сравнению с промышленно развитыми странами невелик, но заметен — в 2007 г. доля МТБЭ в общем бензиновом пуле составила немногим менее 1%. Ситуация на топливном рынке складывается таким об-



разом, что потребность в МТБЭ и его аналогах будет расти, что заставляет внимательно рассмотреть возможности, предоставляемые использованием метанола, но при этом необходимо решить ряд проблем.

Проблема метанола. По основным физико-химическим и энергетическим характеристикам метанол вполне приемлем как топливо, но существенно отличается от бензина (табл. 1). У него высокая теплота испарения, что ухудшает его смесеобразование в двигателе, и, напротив, почти в два раза меньшая теплота сгорания. Последнее заметно влияет на работу топливной аппаратуры. Во-первых, при смесеобразовании должно обеспечиваться иное соотношение воздух/топливо, во-вторых, объем подаваемого метанола по сравнению с бензином должен быть почти вдвое большим. При соблюдении этих условий горячая смесь на основе метанола по теплопроизводительности даже несколько превышает смесь на основе традиционного бензина. Иными словами, мощностные характеристики двигателя не ухудшатся. Таким образом, использование метанола в качестве самостоятельного топлива возможно, но только в специально приспособленных двигателях. Кроме того, при изготовлении двигателя должны быть использованы стойкие по отношению к агрессивному действию метанола конструкционные и уплотнительные материалы. За рубежом такие двигатели есть, при их эксплуатации используются уже упомянутые топлива М-100 и М-85.

Насколько нам известно, производство двигателей, приспособленных для работы с метанолом, в России не планируется. Поэтому данный путь для нас является малоперспективным.

Попытки добавлять метанол в бензин начались в первой половине прошлого века, а в 1960-1970-е гг. в СССР были проведены систематические работы в этом направлении. Исследовались две смеси: БМС-5 и БМС-15. Первая содержала 5% метанола, вторая — 15% метанола и 7% стабилизатора — трет-бутилового спирта. Композиция БМС-5 была забракована достаточно быстро. Основные недостатки заключались в высокой гигроскопичности метанола и его плохой растворимости в углеводородах. БМС-5 могла поглотить не более 0,1 масс. % попадающей в топливо воды, при больших ее концентрациях смесь расслаивалась, причем объем

РИС. 1. ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ В РОССИИ В 2000-2007 ГГ.

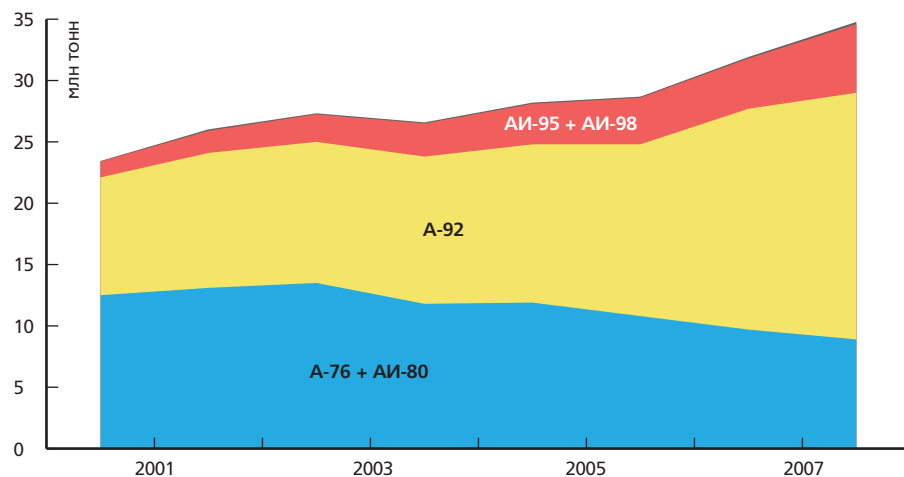
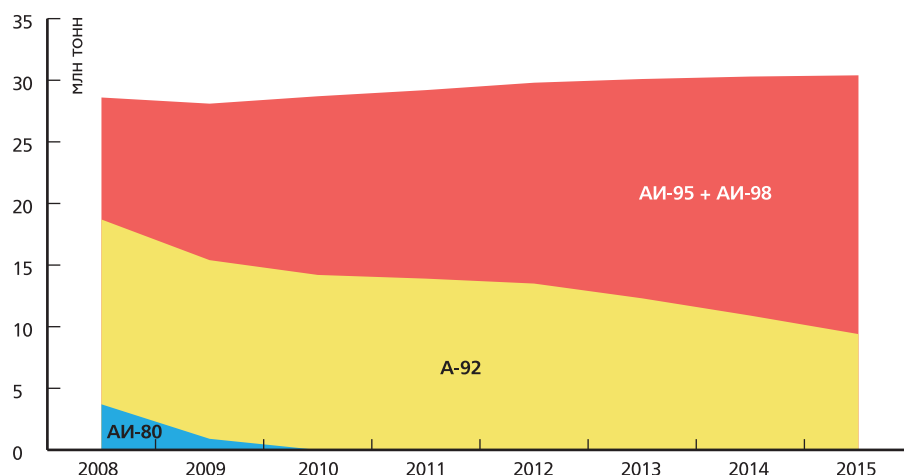


РИС. 2. ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВНОЙ ПОТРЕБНОСТИ В АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНАХ В РОССИИ ДО 2015 Г.



водно-метанольной фазы превышал объем добавленной воды. При охлаждении, даже в отсутствие влаги, смесь сначала мутнела, затем также расслаивалась.

Чтобы бензометанольные смеси не расслаивались, в них добавляют в качестве стабилизаторов высшие спирты, например, трет-бутиловый спирт (смесь примерно равных количеств трет-бутилового спирта и метанола называется оксинолом) или изо-бутиловый спирт. Созданная таким образом композиция БМС-15 рассматривалась как перспективная. Однако в то время в де-

шевом нефтяном бензине не было недостатка, и с токсичным метанолом решили не иметь дела. В настоящее время можно было бы вернуться к полузабытому техническому решению, но специальный технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» требует отсутствия метанола в бензине. С этой точки зрения использование метанола как добавки также невозможно.

ММА и МТБЭ. Монометиланилин в виде экстралина (смесь 90% основного вещества и 10% смеси анилина и диметиланилина) начали добавлять в авиационный бензин еще в 1919 г. После предложений о добавке тетраэтилсвинца к топливу об экстралине «забыли», но в настоящее время интерес к нему вновь возник. Можно с уверенностью ска-

ПОПЫТКИ ДОБАВЛЯТЬ МЕТАНОЛ В БЕНЗИН НАЧАЛИСЬ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ ПРОШЛОГО ВЕКА, А В 1960-1970-Е ГГ. В СССР БЫЛИ ПРОВЕДЕНЫ СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ В ЭТОМ НАПРАВЛЕНИИ

ТАБЛ. 1. СРАВНЕНИЕ МЕТАНОЛА И БЕНЗИНА КАК ТОПЛИВ ДЛЯ ДВИГАТЕЛЕЙ

Показатели	Метанол	Автобензин
Температура кипения, °С:	65	35-205
Плотность при 15°C, кг/м³	795	720-780
<i>Октановое число:</i>		
моторный метод	94	76-88
исследовательский метод	111	80-98
<i>Теплота:</i>		
испарения, кДж/кг	1100	200
сгорания (низшая), кДж/кг	22707	42000
сгорания (низшая), кДж/л	15700	31500
Стехиометрическое массовое соотношение воздух/топливо	6,4	14-15
Теплота сгорания стехиометрической смеси (теплопроизводительность), кДж/м³	3500	3400
ПДК паров, мг/м³	5	1000
Давление насыщенных паров при 38°C, кПа	12	35-100

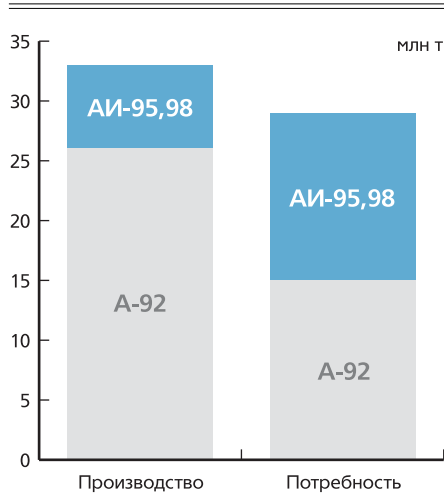
ТАБЛ. 2. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ БЕНЗИНА, МТБЭ И ЕГО АНАЛОГОВ

Показатели	Бензин	МТБЭ	ЭТБЭ	МТАЭ
Температура кипения, °С	35-205	55	73	86
Плотность при 20°C, кг/м³	720-780	740	770	740
<i>Октановое число:</i>				
моторный метод	76-88	110	105	98
исследовательский метод	80-98	125	118	111
<i>Теплота:</i>				
испарения, кДж/кг	200	337	315	329
сгорания (низшая), кДж/л	31500	26040	26750	27900
Давление насыщенных паров при 38°C, кПа	35-100	55,2	20,7	27,6

ПОПЫТКИ ДОБАВЛЯТЬ МЕТАНОЛ В БЕНЗИН НАЧАЛИСЬ В ПЕРВОЙ ПОЛОВИНЕ ПРОШЛОГО ВЕКА, А В 1960-1970-Е ГГ. В СССР БЫЛИ ПРОВЕДЕНЫ СИСТЕМАТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ В ЭТОМ НАПРАВЛЕНИИ

зять, что полный переход отечественных заводов на выпуск исключительно неэтилированного бензина стал возможным после создания ассортимента антидетонационных добавок на основе ММА. Существенным недостатком этих добавок является повышенная склонность к смолообразованию и увеличению износа деталей цилиндропоршневой группы, вследствие чего их концентрация в бензинах ограничена 1,0-1,3%. Добавка ММА в бензин в максимально допустимой концентрации позволяет повысить его октановое число на 2-6 ед. в зависимости от природы исходного бензина. Основным методом получения ММА — алкилирование анилина метанолом. Исходный продукт — анилин токсичен и дефицитен. Поэтому наращивание выработки ММА, а это, несомненно, потребует, встретит большие сложности.

Несколько десятков лет назад МТБЭ рассматривался как промежуточный продукт синтеза изобутилена и изопрена — ценных мономеров для производства синтетического каучука. В это время были разработаны основные промышленные технологии и катализаторы для его производства. В России этими вопросами занимается ОАО «НИИ «Яр-синтез», разработавшее ряд процессов [2]. В основе технологии лежит

РИС. 3. ОЦЕНКА ОБЪЕМОВ ПРОИЗВОДСТВА И СПРОСА НА БЕНЗИНЫ В РОССИИ В 2010 Г.

обработка соответствующей углеводородной фракции пиролиза, или каталитического крекинга, содержащей изобутилен, метанолом на ионообменных смолах.

В качестве добавки к топливу МТБЭ начали использовать в США, а затем и в других странах с высокой потребностью в бензинах. Рассматривалось и применение его аналогов: этил-трет-бутилового эфира (ЭТБЭ) и метил-трет-амилового эфира (МТАЭ). Все они оказались в этом отношении весьма перспективными продуктами (табл. 2).

Максимальная концентрация МТБЭ в бензине была установлена на уровне 15 об.%. При этом прирост октанового числа в зависимости от исходного бензина составлял 4-6 ед. С введением в действие уже упоминавшегося Регламента по ГСМ использование МТБЭ в бензине встречает неожиданное затруднение. Дело в том, что Регламент не допускает наличия в бензине даже небольших количеств метанола. Вместе с тем, непрореагировавший метанол присутствует в МТБЭ в количестве до 1,5 масс.%. Это значит, что в бензине его концентрация может превысить 0,2%. По нашему мнению, необходимо срочно вводить в Регламент поправку, допускающую в бензине метанол, например, в концентрации до 0,5%.

Представляет интерес сравнение стоимости повышения октанового числа бензина в случае использования той или иной добавки. Это сравнение в ценах на момент написания статьи представлено в табл. 3. Оно свидетельствует о том, что использование МТБЭ обходится в 3-5 раз дороже, чем ММА. Однако существующие ограничения не позволяют вводить ММА в бензин в сколь угодно большом количестве. Достоинством МТБЭ и ММА является то, что они хорошо «уживаются» друг с другом, благодаря чему в бензин можно добавлять их композицию и получать прирост октанового числа, близкий к аддитивному (рис. 5).

Потребность отрасли в ММА и МТБЭ можно оценить только весьма приблизительно. Она зависит от планов компаний и спроса на бензин. И то и другое постоянно корректируется. Кроме того, в перспективе не исключен экспорт ММА за рубеж, в том числе и в страны Европы, которые также оказываются перед дефицитом высокооктановых фракций. Можно, например, исходить из дефицита АИ-95 и АИ-98 в 7 млн т и избытка А-92 (см. рис. 3). Ус-



РИС. 4. ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТАНОЛА В БЕНЗИНЕ



ловно это можно рассматривать как «перевод» бензина А-92 в АИ-98, для чего потребуется смесь около 1% ММА и 10% МТБЭ, то есть, 70 тыс. т ММА и 700 тыс. т МТБЭ дополнительно к потребляемому количеству. Темпы роста потребности в такой смеси могут составить 4-6% в год.

Прирост производства ММА сдерживается дефицитом анилина. Не хватает сырья и для производства МТБЭ. Изобутилен востребован в других отраслях техники, например для синтеза полиизобутилена, присадок к смазочным маслам, алкилата и др. Кроме того, некоторые компании, владеющие изобутиленом, выражают намерения подвергать его димеризации с получением продукта с высоким октановым числом (100 по исследовательскому методу и 88 по моторному) и без каких-либо ограничений по содержанию в бензине. Организация производства димера изобутилена планируется в ОАО «Каучук» в 2010 г. [3]. Выходом из положения может стать вовлечение в синтез других изоолефинов. Разработаны технологии алкилирования метанолом фракций, содержащих олефины C₅-C₆.

ТАБЛ. 3. СРАВНЕНИЕ СТОИМОСТИ ЭФФЕКТА ПОВЫШЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА (БЕЗ НДС)

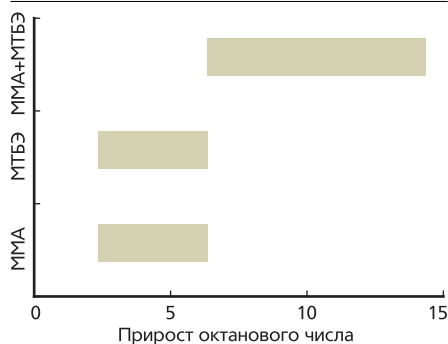
Показатели	ММА	МТБЭ	ММА + МТБЭ
Максимальное количество в бензине, кг/т	13	150	13+150
Цена, руб./кг добавки	72	30	—
Стоимость добавки, руб./кг бензина	936	4500	720+3000
Прирост октанового числа	2-6	4-6	6-10
Стоимость октановой единицы на тонну бензина, руб.	156-468	750-1125	372-620

Нельзя обойти вниманием полемику о коррозионной агрессивности МТБЭ и его попадании в грунтовые воды из прокорродировавших резервуаров. Эта полемика привела к тому, что согласно решению Сената США от 5 июня 2003 г. с 2012 г. этанол должен будет полностью заменить МТБЭ при производстве автомобильных бензинов, для чего ежегодно будет вырабатываться около 15 млн т этанола [4]. Скандинавские страны тоже пошли по пути отмены МТБЭ. Что каса-

ется нашего мнения, за развивающейся ситуацией надо следить, но окончательные выводы делать рано. Тем не менее, ЭТБЭ является сильным конкурентом с некоторыми преимуществами.

Подсчитано, что при одинаковой по содержанию кислорода в бензине концентрации ЭТБЭ вносится примерно на 10% октанового числа больше, чем с МТБЭ. ОАО «Каучук» планирует в 2012 г. весь объем вырабатываемого МТБЭ заменить на ЭТБЭ [3].

РИС. 5. ПРИРОСТ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНА ПРИ ДОБАВКЕ ММА, МТБЭ И ИХ СМЕСЕЙ В МАКСИМАЛЬНО ДОПУСТИМЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогов С. Энергетическая политика: шагнет ли отрасль в инвестиционную пропасть? // Нефтегазовая вертикаль: переработка, химия, маркетинг. Пилотный выпуск. 2008. Март. С. 10-14.
2. Стряхилева М.Н., Смирнов В.А., Шляпников А.М. Синтез метилтрет-бутилового эфира и других высокооктановых компонентов товарных бензинов // Мир нефтепродуктов. 2008. № 3. С. 9-12.
3. Аксенов В.И., Шпанцева Л.В., Давыдова В.К., Тюленцева Л.Е. Производство МТБЭ в ОАО «Каучук» // Мир нефтепродуктов. 2008. № 3. С. 13-15.
4. Oil & Gas J. 2003. V. 101. № 24. P. 40-41.