

MTBE 的使用现状和趋势

钱伯章, 朱建芳

(上海擎督信息科技有限公司金秋石化科技传播工作室, 上海 200127)

摘要: MTBE(甲基叔基醚)是提高含氧量的汽油辛烷值添加剂, 美国因环保要求正在禁用之中, 而亚洲地区使用 MTBE 仍在增多。评述了世界 MTBE 生产和禁用现状, MTBE 替代措施(乙醇替代、间接烷基化、改产异辛烷等), 进行分析并提出了建议。

关键词: MTBE; 生产; 禁用; 替代; 乙醇; 烷基化; 异辛烷; 现状; 趋势

文章编号: 1006-5539(2008)01-0050-05 **文献标识码:** A

MTBE(甲基叔丁基醚)作为汽油的辛烷值改进剂, 除可增加汽油含氧量外, 还可促进清洁燃烧, 减少汽车有害物排放污染。但是, MTBE 极易溶解于水中, 主要由于地下和地上汽油贮罐的泄漏, 美国在地下饮用水体中越来越多地发现了 MTBE。MTBE 即使浓度很低也会造致水质恶臭, 美国环保局已将 MTBE 列为人类可能的致癌物质。但截至 2006 年, 世界汽油用 MTBE 的年产能仍约 2.100×10^4 t, 在禁用 MTBE 的呼声日益高涨的情况下, MTBE 装置本身的生存将受到严峻考验。

1 世界 MTBE 生产和禁用现状

美国汽油原先加入 MTBE 不仅为了满足汽油含氧 2% 的要求, MTBE 也具有道路辛烷值 110 和 RVP (雷德蒸气压) 低的优点。加入 MTBE 满足汽油含氧 2% 的要求, 使汽油数量增加 11%^[1-3]。

美国原确定汽油总量的 3.65% 为 MTBE, 约 87% 的新配方汽油均使用 MTBE 作为含氧化合物。鉴于 MTBE 对水质的污染, 2006 年起, 美国汽油禁用 MTBE 进一步加速, 美国可能在 2008 年全面禁用 MTBE。预计美国 MTBE 需求将从 2001 年的 1.290×10^4 t 减少到 2010 年的 344×10^4 t。美国 MTBE 用量已从 2004 年稍高于 1.288×10^4 t 高峰减少到现在的 729×10^4 t。全球 MTBE 需求 2001 年曾达到峰值 2.258×10^4 t, 预测对未来的需求将趋

于下降。如果 MTBE 不再使用, 则必须采取措施补偿其辛烷值、数量和其他性质损失。

据分析, 2005 年世界 MTBE 生产能力为 2.447×10^4 t/a, 其中, 美国占 37.7%、非洲/中东占 20.2%、亚太地区占 13.5%、西欧占 12.5%、拉丁美洲占 10.6%、东欧占 5.5%。

据 D&W 公司分析, 美国截至 2005 年的 MTBE 产能约为 925×10^4 t/a, 2005 年生产 576×10^4 t/a。

由于美国面临环保压力, 预计今后两年内 MTBE 的需求和生产将快速下降。美国已通过 2005 年能源政策法, 启动用可再生燃料替代含氧化合物, 使用乙醇可作为汽油中 MTBE 的替代物。尽管法律尚未禁止在汽油中使用 MTBE, 但截至 2005 年, 已有 26 个州先期宣布禁用, 涉及 2.100×10^4 t/a 乙醇替代, 至 2006 年初开始又有许多炼制造商不再继续使用 MTBE 作为含氧化合物。

2006 年后, 美国 MTBE 生产预计将持续下降, 乙醇将替代新配方优质汽油 (RPG) 调合物中的 MTBE。下降的幅度取决于炼制造商将现有 MTBE 装置转产的速度。绝大多数美国炼制造商已准备转产异辛烯、异辛烷或烷基化油, 以适应乙醇调合操作。美国 MTBE 平均生产量已从 2004 年 563×10^4 t 减少到 2006 年 287×10^4 t, 2007 年初减少到 99×10^4 t。

因 2006 年 5 月起美国汽油中禁用 MTBE, 为此美国从 MTBE 净进口国一跃转变为 MTBE 净出口国。2006 年 MTBE 出口量约为 60×10^4 t, 预计出口

收稿日期: 2007-05-14

作者简介: 钱伯章 (1939-), 男, 上海市人, 教授级高级工程师, 毕业于华东理工大学燃料化工系。长期从事技术与经济情报的调研工作。电话: (021) 58700767。

将增加到 2007 年 140×10^4 t^[4]。

由于禁用 MTBE 2006 年美国对含氧化合物调合之前的新配方汽油 (RBOB) 的需求增长, RBOB 是不含 MTBE 的新配方汽油, 乙醇成为主要替代的含氧化合物。而欧洲炼制商须用其他辛烷值改进剂来提高 RBOB 汽油的辛烷值。在欧洲, 辛烷值调合原料感到短缺, 从而加大 MTBE 进口, MTBE 在欧洲市场仍可应用于汽油之中。

欧洲国家如西班牙、法国、德国和意大利也有类似的趋势, 虽未颁布禁用 MTBE 法律, 但可再生燃料的刺激推动了 MTBE 的不断减产。

西欧加快 MTBE 改产乙基叔丁基醚 (ETBE) 步伐, 2005 ~ 2006 年, 欧洲又有几套 MTBE 装置转产 ETBE 包括 Oxene 道达尔、北欧化工、富腾 (Forum) 和 Miro 公司。莱昂得尔公司在法国 Fos 将继续生产 ETBE 预计欧洲 ETBE 产量将从 2006 年 200×10^4 t 提高到 2008 年 500×10^4 t。萨比克欧洲公司 2006 年已使建在荷兰产能为 13.8×10^4 t/a 的 MTBE 装置改造为乙基叔丁基醚 (ETBE) 装置。欧洲其他 MTBE 生产厂已经开始改造并转产 ETBE 产品, 较早启动的有意大利的 Ecofine 公司, 2005 年底将位于 Ravenna 的 13.3×10^4 t/a MTBE 装置改造为 ETBE 装置; 匈牙利 MOL 公司也在 2005 年底生产 ETBE 产品, 其位于 Szazhalombatta 炼油厂的 5.2×10^4 t/a MTBE 装置改造已完成, 另一个 10.8×10^4 t/a MTBE 装置也于 2005 年底改造为 ETBE 生产装置; Oxeno 公司已关闭德国玛尔的 22×10^4 t/a MTBE 装置, 并于 2005 年 9 月中旬改造为 24×10^4 t/a ETBE 装置。

在亚洲 MTBE 仍处发展之势, 特别在中国和印度。亚洲尚无禁用 MTBE 的意向, 这些地区将在一定时期内继续采用 MTBE 作为清洁汽油的主要组分。特别是亚洲 MTBE 需求量快速增加, 我国 MTBE 也处于快速增长状态, 特别是我国近期推广使用高辛烷值无铅汽油, 并在北京、上海、广州三城市率先执行“城市清洁车用无铅汽油新标准”, 所用的辛烷值改进剂主要是 MTBE。因此, 我国 MTBE 的需求仍处增长之势。随着近年吉化锦江油化厂、林源炼油厂、前郭炼油厂等 MTBE 生产装置投产, 我国现有 MTBE 生产装置增加到约 30 套, 总年生产能力超过了 120×10^4 t, 比 2003 年 61.2×10^4 t 翻了近一番。目前, 我国汽油用 MTBE 年需求量为 85×10^4 t, 缺口仍较大。

泰国能源部作为减少泰国对进口石油依赖性计划的一部分, 泰国在 2006 年底禁止汽油添加剂 MTBE 的进口。

韩国环境学会 (KEI) 发布 MTBE 泄漏至地下水中的有关问题报告, MTBE 在韩国现仍用作汽油添加剂, 据对地下贮罐附近的水质所作的采样分析表明, MTBE 对地下水质的污染远高于美国和欧洲。土壤和地下水中 MTBE 含量为: 地下水中 1.2×10^{-6} ~ 6.7×10^{-6} 土壤中 11.2×10^{-6} , 而美国卫生和环境局要求饮用水中 MTBE 浓度低于 0.04×10^{-6} 。已引起韩国有关方面的严重关切。

中东、非洲、东欧和亚太地区汽油需求将相对有较大的增长, 并且因为汽油禁铅已完成, 低辛烷值汽油用量已下降, 需要提高汽油辛烷值, 因此这些地区的 MTBE 使用量到 2010 年仍可能增长 50%, 但预计增加数量不会超过美国用量的下降。

2 MTBE 替代措施

2.1 乙醇替代

乙醇的含氧量高达 35%, 比 MTBE 高出近 1 倍。而且辛烷值也高于 MTBE 是 MTBE 理想的替代品。

美国乙醇用量现占美国新配方汽油的 8% 左右, 乙醇产量正在逐年增长。据分析, 美国乙醇生产量已由 1999 年 420×10^4 t, 2000 年 448×10^4 t, 2002 年 812×10^4 t 增加到 2003 年 1120×10^4 t, 2004 年 1176×10^4 t, 2005 年达到 1232×10^4 t。美国乙醇用量从 2002 年初 515×10^4 t 增加到 2004 年 944×10^4 t。到 2010 年, 乙醇用量可望增加到 1288×10^4 ~ 1373×10^4 t。美国加州现使用约 40×10^4 t/a 乙醇替代 MTBE。2005 年乙醇需求量达 290×10^4 t^[1-2, 5-9]。

美国要求汽车燃料禁用 MTBE 自 2006 年初起又进入一个新的驱动年。MTBE 加快用合成乙醇或生物乙醇尤其是生物乙醇替代。

据美国可再生燃料协会统计, 截至 2006 年 8 月, 美国拥有 101 套乙醇装置, 总的年生产能力超过 1344×10^4 t。此外, 39 套新装置和 7 套扩建项目正在建设中, 这些项目一旦完成, 将使乙醇能力增加 700×10^4 t/a。

美国政府自 1978 年起就以各种补贴对生物乙醇生产商实施补助, 各个州政府还另有补贴。炼油

厂将乙醇作为燃料调合添加剂, 补贴为 1 321 美分 / m^3 。生物柴油如果从原始油制取, 补贴为 264 美元 / m^3 ; 如果从回收油如烹调废油脂制取, 补贴为 13 210 美分 / m^3 。2006 年美国对乙醇生产的税收为 143 美元 / m^3 。

据美国农业部统计和预测, 美国 2006 年生产乙醇超过 1.400×10^4 t, 2011 年将达 2.800×10^4 t。

据美国能源情报署 (EIA) 2006 年 12 月初发布的预测报告, 美国乙醇消费量将提高到 2012 年 3.137×10^4 t, 到 2030 年美国乙醇消费量将提高到 4.089×10^4 t, 占总的汽油消费量约 18%。

美国汽车生产越来越多, 使用 85% 乙醇和 15% 汽油的混合燃料 (称为 E85) 将继续增多。

欧洲绝大多数的乙醇增长可望来自乙基叔丁基醚 (ETBE) 形式, 已有好几套 MTBE 装置被转换生产 ETBE 其他的装置转换加上少量新建的 ETBE 装置可望在 2010 年前完成, ETBE 用量可望增加到 $215 \times 10^4 \sim 257 \times 10^4$ t/a。

ETBE 由乙醇和异丁烯生产, 但它可避免使用乙醇所带来的许多问题, 如使汽油挥发性增高。ETBE 可在炼油厂调入汽油, 不像乙醇要在销售点调合。ETBE 作为含氧化合物调入汽油可使汽油更清洁燃烧。与乙醇相比, ETBE 有以下优点: 水混入不发生相分离; 对汽车部件无腐蚀作用; 不会增加排气光化学烟雾。

法国于 1994 年将 ETBE 用作汽油调合组分, 西班牙和德国使用 ETBE 始于 2000 年和 2004 年。

2008 年, 预计欧洲乙基叔丁基醚 (ETBE) 产量可达到 500×10^4 t。欧盟 (EU) 正在迅速地转向乙醇型醚类。2006 年 ETBE 占到欧洲燃油醚类市场三分之一, 产量约为 194×10^4 t。

巴西是世界上最大的乙醇生产国, 美国位居第二位, 巴西也是使用车用乙醇最多的国家, 生产乙醇主要的原料来自甘蔗。巴西保持世界燃料乙醇的领先地位, 消费量达 1.073×10^4 t/a, 预计汽油将继续调合 22% ~ 24% 乙醇。乙醇用量与该国产量 (2010 年约增长 7%) 有关, 该国政府正在鼓励发展 E85 (掺合 85% 乙醇) 汽车, 可望使其乙醇市场得到进一步拓展。

其他国家 (主要是中国、印度、澳大利亚) 乙醇汽油正在推行或发展之中, 到 2010 年, 这些地区可望再增加 343×10^4 燃料乙醇消费。

印度政府颁布法规, 要求印度全国的所有汽油

最终将调合至少 5% (V) 的乙醇, 法规于 2003 年 1 月 1 日起执行, 约有 460×10^4 t/a 汽油执行这一法规。

泰国能源部决定 2007 年在泰国禁用 MTBE 并决定 2008 年起, 销售的 91[#] (辛烷值 91) 汽油将掺入 10% 乙醇。

预计 10 年内, 全球燃料乙醇 (包括使用 ETBE) 消费量将达到 $4.481 \times 10^4 \sim 5.041 \times 10^4$ t/a, 虽然其总量占全球汽油需求量仍小于 5%, 但乙醇产量的增长将对汽油市场产生重要影响。

乙醇的魅力在于它是可清洁燃烧的燃料, 可从可再生生物质生产, 虽然乙醇生产费用较高, 但采用改进技术的新工艺和使用较廉价的原料, 可望降低生产费用。美国乙醇生产费用现为 291 美元 / m^3 , 而炼油厂汽油为 18 494 美分 / m^3 , 美国现对含 10% 乙醇的汽油实施减税 1 400 美分 / m^3 。

经过 5 年的试点和推广使用, 我国生物乙醇汽油在生产、混配、储运及销售等方面已拥有较成熟的技术。截至 2006 年 6 月, 我国已形成燃料乙醇 102×10^4 t/a 生产能力, 年混配 1.020×10^4 生物乙醇汽油的能力, 生物乙醇汽油的消费量已占到全国汽油消费总量的 20%。目前, 我国已成为世界上继巴西、美国之后第三大生物燃料乙醇生产国。

“十一五”期间乙醇汽油生产企业范围将有所扩大。国家确定了“2007 年乙醇补贴统一减少到 1 373 元 / 的新政策, 而此前规定的 2005 年的补贴是 1 883 元 / t, 2006 年是 1 628 元 / t, 到 2008 年底, 补贴将再做调整。因此, 要进一步提高乙醇生产的技术水平, 降低能耗, 努力提高副产品利用深度, 同时做好农作物秸秆制乙醇的产业化试验工作。

到 2010 年我国汽油市场的规模预计将达到 6.650×10^4 t。其中, 燃料乙醇所占的市场份额将会达到 5%, 这意味着届时我国燃料乙醇的年产量将超过 330×10^4 t。

根据燃料乙醇产业“十一五”规划, 到 2010 年, 乙醇汽油将占中国汽油消费量的一半以上。燃料乙醇产业“十一五”规划, 将推动中国形成以“非粮”原料为主、以技术进步为动力、以经济效益为中心、以缓解能源供应紧张压力和保护环境为目的的液体生物燃料产业链。

除增产乙醇替代 MTBE 外, 还开发了以下替代品组分和 MTBE 装置改造方向。

2.2 增产烷基化油的间接烷基化

烷基化油因其辛烷值高,不含芳烃、硫或烯烃,已成为替代 MTBE 的重要首选物。UOP 公司开发了称为 InAlK 的间接烷基化工艺,该工艺不用异丁烷,而是将异丁烯本身或与其他 $C_3 \sim C_5$ 烯烃采用树脂或固体磷酸催化剂进行烷基化反应,产品分馏后使用碱性金属或贵金属催化剂使 C_3^+ 烯烃加氢。如果进料为异丁烯,所得烷基化油道路辛烷值为 98~99,高于普通烷基化油。

2.3 MTBE 装置改产异辛烷

异辛烷是极好的汽油调合组分,道路辛烷值为 100 有低的蒸气压,可采用合成 MTBE 相同的原料异丁烯二聚生成异辛烯,异辛烯再加氢,生产异辛烷。

$C_3 \sim C_5$ 烯烃反应工艺可生产汽油调合组分,典型的工艺可将异丁烯转化成异辛烯,将其调入汽油,或者使异辛烯加氢为异辛烷,其 MON 辛烷值为 99,异辛烯辛烷值 (101) 高于异辛烷 (99),但 RVP 相同。这种异丁烯转化技术可用于改造后的 MTBE 装置。拥有该技术的公司有: Axens 北美公司、CDTech 公司、莱昂德尔公司、KBR 公司和 UOP 公司^[7-8]。

许多炼制造商已将炼厂物流中混合丁烯转化成烷基化油或异辛烷,这一步伐今后将加快。

2.4 烯烃制汽油技术

埃克森美孚研究与工程公司 (EMRE) 推出 Emoga 烯烃制汽油工艺,可使轻质烯烃如丙烯和丁烯聚合为高辛烷值汽油组分。适用于有丙烯资源而无烷基化装置的炼油厂。Emogas 工艺是 20 世纪 70 年代前已工业化的 PolyGas 工艺的改进, PolyGas 工艺生产汽油燃料已用于多达 100 套装置。Emogas 工艺使用专利的沸石催化剂,避免 PolyGas 工艺使用固体磷酸催化剂带来的有关问题。

2.5 二异丙基醚

二异丙基醚 (DIPE) 有极好的汽油调合性质,尤其有极好的马达法辛烷值特征,与 MTBE 相比,又有低的调合 RVP (雷德蒸气压), DIPE 作为竞争性的醚类含氧化合物,其作用正在与日俱增。

二异丙基醚 (DIPE) 可用丙烯为原料制备,埃克森美孚公司开发了丙烯与水转化生产二异丙基醚 (DIPE) 工艺,产品规范为: 异丙醇 $< 2.0 \text{ m}\%$ 、

水 $< 0.1 \text{ m}\%$ 、酮类 $< 0.3 \text{ m}\%$ 、有机酸 $< 20 \times 10^{-6}$ 。UOP 也开展了制备 DIPE 的工艺研究, UOP 与德国 RWE-DEA 公司合作,取得 IPA 工艺 (原由德国德士古公司开发) 转让权,用以生产燃料级异丙醇。1993 年开发了由异丙醇和丙烯生产 DIPE 的工艺。但该工艺需与 IPA 工艺结合,才能从水和丙烯制取 DIPE。UOP 的持续开发工作,终于于 1994 年中期将两个工艺步骤合并为一步法工艺生产 DIPE 与二步法工艺相比,可节减投资费用 35%^[8]。

如前所述, DIPE 较 MTBE 有不少优点,虽然其辛烷值 (道路) 105 较 MTBE 109 较低,但 DIPE 的 RVP 仅为 MTBE 的一半。DIPE 的进料为水和丙烯,丙烯原料价格波动较小,催化裂化产丙烯 (4.9%) 也比异丁烯 (1.7%) 高出 3 倍, UOP 一步法工艺曾作为三大炼油技术之一推出。

UOP 公司开发的一步法生产 DIPE 工艺称为 Oxypro 工艺,它以炼厂级丙烯 (FCC 混合丙烷、丙烯) 为原料,经胺洗和 Melox 法处理分别脱除 H_2S 和硫醇后即可生产 DIPE。采用 Oxypro 工艺生产 DIPE 的总转化率接近 100%, 选择性 $> 98\%$ 。采用低温、酸性催化剂系统,催化剂寿命 1.5 a, 操作温度 $< 176^\circ\text{C}$ 、压力 7.6 MPa。以 FCC $C_3^0 \sim C_3^=$ 为进料,生产 $7.5 \times 10^4 \text{ t/a}$ DIPE 产品,物料平衡为: 进料丙烯 $8.2 \times 10^4 \text{ t/a}$ 、丙烷 $3.7 \times 10^4 \text{ t/a}$ 、产品 LPG $3.9 \times 10^4 \text{ t/a}$ 、DIPE $7.5 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。DIPE 产品纯度 98%, 产品规范为: 密度 0.726, DIPE 98%、水 $< 100 \times 10^{-6}$ 、IPA (异丙醇) $< 0.5\%$ 、 $C_6^+ < 2\%$ 。

为提高无铅汽油辛烷值,智利国家石油公司 (Enap) 建设二异丙基醚 (DIPE) 装置,能力为 $6.2 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。DIPE 由乙醇和丙烷或丙烯生产。这种醚类添加剂可提供高的辛烷值,并可减少汽车发动机排放污染。德国 Ferrostal 公司是这项投资为 3 500 万美元项目主要的承包商。阿塞拜疆 Baku Heydar Aliyev 炼油厂 (BHAR) 也将选用 UOP 公司 Oxypro 技术,生产 $13 \times 10^4 \text{ t/a}$ 二异丙基醚 (DIPE), 定于 2008 年前建成。

3 分析和建议

禁用 MTBE 在美国已成定局,包括西欧在内的一些地区和国家也趋于在汽油中减少 MTBE 用量或禁止使用。但亚洲,尤其是中国尚未将禁用 MTBE 提上日程,仍将 MTBE 作为汽油的一种重要的辛烷

值增进剂, 并仍有扩能之势。

这主要是对 MTBE 的危害性未有统一认识, 美国已确认 MTBE 会污染地下水, 并将其列为可能的致癌物质, 我国应加强 MTBE 对生态负面影响的深入研究, 以正确制定使用、或限用、或禁用的发展策略, 缺乏对 MTBE 负面影响的深入了解, 会导致长期发展战略失误^[2]。

替代 MTBE 已有多种成功经验, 推行含醇汽油已是世界大势所趋, 发展生物乙醇是替代 MTBE 最直接和实用的方案, 目前世界上正在加快开发纤维素乙醇技术, 并不断有中型和验证性纤维素乙醇装置建设和投产, 预计在不久的将来, 将会取得技术上和成本上的突破, 成为 MTBE 的主要替代品和汽油的重要组成部分。

如何改造和利用现有的 MTBE 装置, 国外也已有成熟经验, 将 MTBE 装置改造生产异辛烷, 原料仍为异丁烯, 或改产 ETBE 或改产烷基化油都是一条很好的出路。

另外, 替代 MTBE 的新燃油添加剂也已纷纷面世, 国内外均取得了一些研发成果, 有的已付诸实用。我国正在拥有越来越多的丙烯原料资源, 适当发展二异丙基醚也是一条可行的路线。

我国对继续扩建和新建 MTBE 装置应慎之又

慎, 国家相关部门应统筹规划我国 MTBE 的未来取向, 同时, 也应对 MTBE 的替代出路进行研究, 为规划 MTBE 的前途作好技术准备。

参考文献:

- [1] 钱伯章. 石油化工的技术进展与市场分析 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.
- [2] 钱伯章. 世界石油石化发展现状和趋势 (资源、技术、战略) [M]. 北京: 石油工业出版社, 2007.
- [3] 钱伯章. 精细化工的技术进展与市场分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [4] Sin P H. Gasoline Demand Drives MTBE Exports [J], Chemical Week 2007 169 (4): 14-15.
- [5] JaeWook RYU. A Unique Way to Make Ultra Low sulfur diesel [J]. World Refining 2004 14 (7): 40-46.
- [6] 钱伯章. 石油炼制催化剂的新进展 [J]. 第一届全国工业催化技术及应用年会论文集, 工业催化, 2004 (增刊): 1-20.
- [7] Vettier J P. Petroleum/automobile Industries Synergies on the Road to Sustainable Development [J]. Petroleum Technology 2002 18 (440): 65-71.
- [8] 钱伯章. 车用清洁燃料多样化的现状和趋势 [J]. 油品资讯, 2005 42 (9): 27-31.