

نگرشی بر

متیل ترشیو بوتیل اتر (MTBE)

مؤلفان:

جهانبخش قاسمی (عضو هیأت علمی دانشگاه رازی کرمانشاه)

محمد نوروزی، محمدعلی محبی و عادلہ رضایی

پژوهشگاه صنعت نفت

مرکز تحقیقات و مهندسی نفت کرمانشاه

انتشارات طاق بستان

نگرشی بر ترشیو بوتیل اتر (MTBE) / مؤلفان: جهانبخش قاسمی، محمد نوروزی، محمد علی محبی و عادلہ رضایی- کرمانشاہ: مرکز تحقیقات و مهندسی نفت کرمانشاہ، ۱۳۸۴.

ISBN 964-06-5798-0

III، ۱۲۵ ص. : جدول، نمودار.

فهرست نویسی بر اساس اطلاعات فیبا.
کتابنامه: ص. ۱۲۵.

۱. متیل ترشیو بوتیل اتر. الف. قاسمی، جهانبخش. ۱۳۴۴- ب. پژوهشگاه صنعت نفت. مرکز تحقیقات و مهندسی نفت کرمانشاہ. ج. عنوان.

۵۴۷/۰۳۵

QD ۳۵۰/۲۹۸

۸۳-۳۲۲۳۵

کتابخانه ملی ایران

عنوان کتاب: نگرشی بر متیل ترشیو بوتیل اتر

مؤلفان: جهانبخش قاسمی، محمد نوروزی، محمد علی محبی و عادلہ رضایی

نوبت چاپ: اول، ۱۳۸۴ کرمانشاہ.

چاپ: باقری

تیراژ: ۵۰۰

ویراستار: عباس خلیل آبادی

قطع: وزیری ۱۲۵ ص

خدمات چاپ و نشر: انتشارات طاق بستان، تلفن: ۷۲۹۱۷۳۲

ISBN: 964-06-5798-0

شابک: ۹۶۴-۰۶-۵۷۹۸-۰

پیشگفتار

استشمام هوای پاک و نوشیدن آب سالم جزء اولین حقوق هر انسان است که با پیشرفت علم و تکنولوژی به شدت تهدید شده اند. هر چند تلاش دانشمندان در جهت افزایش سطح رفاه دیگر مردمان است، اما رسیدن به رفاه خود نیز سبب ایجاد مشکلاتی برای انسان شده است.

اختراع وسایل نقلیه، سیستم های گرمایشی و سرمایشی، احداث پالایشگاهها و کارخانجات صنعتی همه در راستای هدف فوق است. به طور حتم در ابتدای قرن بیستم اختراع اتومبیل یکی از دستاوردهای عمده بشر جهت رسیدن به رفاه بیشتر بود، اما در حال حاضر بی شک این نگرش با توجه به ایجاد آلودگی ناشی از وجود خودروها در شهرهای بزرگ، مورد چالش قرار گرفته است. خودروها برای منظم کار کردن و افزایش رانندمان احتراق، نیاز به سوختی با کیفیت بالا دارند و چون بنزین معمولی چنین ویژگی را نداشت لذا به همراه آن از ماده شیمیایی دیگری به نام تترااتیل سرب استفاده نمودند. انسانها که رسوب دادن سرب را در درون سیلندر موتور تحمل نکردند از ماده شیمیایی دیگری به نام برمیداتیلن کمک گرفتند که نتیجه آن شد که سرب به جای سیلندر در ریه خودشان رسوب نماید که این نیز بهای سنگینی را به جامعه بشری تحمیل نمود که سرانجام منجر به رویکرد استفاده از افزودنیهای اکسیژن دار شد و بهترین این مواد چیزی نبود جز متیل ترشیوبوتیل اتر (MTBE). سوخت های ترکیبی با مقادیر مناسب از MTBE با کیفیت مطلوبی محترق شده و به طور چشمگیری از آلوده شدن هوا جلوگیری می کنند.

اما یکی از ویژگیهای شاخص و البته نامطلوب این ماده حلالیت بالا و توانایی پخش سریع آن در آب می باشد. طبق گفته دنیس کوکین از ^۱STPUD (در جانشیکه ۱۲ حلقه از ۳۳ حلقه چاه آب آن، به دلیل وجود MTBE بسته شده است) تا

^۱ - South Tahoe Public Utility District.

زمانیکه MTBE به بنزین اضافه می شود آبهای زیر زمینی در معرض آلوده شدن با این ماده قرار خواهند گرفت. این ماده هوا را تمیز و سالم ولی آب را آلوده می کند. احتمال سرطانزا بودن MTBE در حیوانات و تأثیرات ناشناخته و مبهم آن بر روی انسان سبب شد که در سال ۲۰۰۲ فرماندار ایالت کالیفرنیا دستور دهد که تولید MTBE متوقف و استفاده از سوختهای فرموله شده با آن طی یک سال کاملاً قطع گردد. در کشور ما نیز استفاده از MTBE از اواخر سال ۱۳۷۶ شروع و هم اکنون مقدار متنابهی تولید و مصرف می شود. با توجه به میزان مصرف این ماده شیمیایی (MTBE) و مخاطرات گسترده آن، در این کتاب سعی بر آن شده نگرشی عمومی به جنبه های مختلف آن از جمله خواص شیمیایی و فیزیکی، شیوه تولید و نگهداری صحیح و مخاطرات زیست محیطی ارائه شود.

در پایان از تمامی خوانندگان، متخصصین، استادان، معلمان و دانشجویان ارجمند درخواست می نماید تمامی نظرات و پیشنهادات خود را جهت بکارگیری در اصلاح ویرایش بعدی کتاب به آدرس الکترونیکی مؤلف (ghasemij@ripi.ir) ارسال نمایند. امید است که اشکالات و نقاط ضعف مشاهده شده را به دیده اغماض و نقاط قوت را به حساب رشد و تعالی علم در این مرز و بوم بگذارند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه
	فصل اول
۵	۱- تاریخچه و مرور کلی بر سوختهای اکسیژن دار و MTBE
	فصل دوم
۱۱	۲- متیل ترشیو بوتیل اتر چیست؟
۱۵	۲-۱- وجود MTBE در هوا
۱۶	۲-۲- نشست MTBE در آبهای زیرزمینی
۱۸	۲-۳- مشکلات زیست محیطی و هزینه های MTBE
	فصل سوم
۲۱	۳- ساختمان و خواص فیزیکی و شیمیایی MTBE
۲۲	۳-۱- ویژگیهای MTBE
۲۷	۳-۲- سرنوشت MTBE در طبیعت
۲۸	۳-۳- سمیت
۲۸	۳-۴- میزان MTBE مجاز در بنزین
	فصل چهارم
۳۰	۴- اثرات بهداشتی و آستانه مزه و بوی MTBE
۳۳	۴-۱- راههای معمولی وارد شدن MTBE به بدن
۳۳	۴-۲- اثرات سرطانزایی MTBE
۳۵	۴-۲-۱- استنشاق MTBE
۳۶	۴-۲-۲- خوردن و آشامیدن MTBE
۳۷	۴-۲-۳- تماس پوستی با MTBE
۳۷	۴-۳- اثرات اکولوژیکی MTBE
۳۷	۴-۴- ارزیابی مطالعات

فصل پنجم

۵- روشهای تولید MTBE

۳۹

۵-۱- تهیه MTBE از واکنش بین TBA (ترشیوبوتیل الکل) و متانول

۴۰

۵-۲- تهیه MTBE از واکنش بین ایزوبوتیلن و متانول

۴۱

۵-۳- منابع MTBE

۴۲

۵-۳-۱- متانول

۴۳

۵-۳-۲- ایزوبوتیلن

۴۴

فصل ششم

۶- تشخیص و اندازه گیری MTBE در خاک و آب زیرزمینی

۴۶

۶-۱- راههای انتقال MTBE به آبهای زیرزمینی و خاکها

۴۷

۶-۲- طرق مختلف تماس با MTBE

۴۸

۶-۳- استانداردهای آب آشامیدنی

۴۸

۶-۴- تأثیرات MTBE بر روی سلامت

۴۹

۶-۵- چگونگی تشخیص اولیه MTBE در آبهای آشامیدنی

۵۰

۶-۶- روشهای عمومی شناسایی اترها

۵۱

۶-۷- روشهای پیشرفته تجزیه ای برای آنالیز MTBE

۵۲

۶-۷-۱- اندازه گیری MTBE در آبهای آشامیدنی با استفاده از روشهای EPA

۵۲

۶-۷-۱-۱- روش های مؤثر برای اندازه گیری MTBE در آب آشامیدنی

۵۲

۶-۷-۱-۲- روش های غیرمؤثر برای اندازه گیری MTBE در آب آشامیدنی

۵۳

۶-۷-۲- اندازه گیری MTBE در آبهای آشامیدنی با استفاده از روشهای ASTM

۵۸

۶-۷-۲-۱- روش آزمایش ASTM D 4815

۵۸

۶-۷-۲-۲- روش آزمایش ASTM D 5599

۶۱

۶-۷-۲-۳- روش آزمایش ASTM D 5769

۶۲

۶-۷-۲-۴- روش آزمایش ASTM D 5845

۶۴

۶-۸- آنالیز نمونه ها در هوا

۶۵

۶-۹- آنالیز سیالات بیولوژیکی

۶۵

- ۶۶ ۶-۱۰- آنالیز نمونه های بخار ناشی خاک
- ۶۷ ۶-۱۱- آنالیز افزودنیهای دیگر بفرین
- ۶۸ ۶-۱۱-۱- انتخاب روش برای مقانول و اتانول
- ۶۸ ۶-۱۲- اثرات وجود ترکیبات BTEX در اندازه گیری MTBE

فصل هفتم

- ۷۰ ۷- روشهای حذف و پاکسازی MTBE
- ۷۱ ۷-۱- جذب سطحی بوسیله کربن فعال
- ۷۲ ۷-۲- حذف به کمک هوادهی (Air Stripping)
- ۷۳ ۷-۳- روشهای بیولوژیکی
- ۷۴ ۷-۴- اکسیداسیون شیمیایی MTBE
- ۷۵ ۷-۴-۱- اکسیداسیون شیمیایی MTBE با استفاده از معرف فنتون

فصل هشتم

- ۷۹ ۸- روشهای جدید حذف و پاکسازی MTBE
- ۸۰ ۸-۱- فرآیند تخریب نوری برای تصفیه آبهای آلوده
- ۸۱ ۸-۱-۱- مراحل انجام فرایند تخریب نوری
- ۸۲ ۸-۱-۲- چگونگی انجام فرایند تخریب نوری
- ۸۳ ۸-۲- فرآیند شکافت الکیل ترشیو الکیل اترها و تبدیل به ایزواولفین ها و ایرانول ها در حضور کاتالیزور اسیدی
- ۸۴ ۸-۳- روش جداسازی MTBE از آب یا حلالهای آلی با استفاده از
- ۸۶ ۸-۴- دانه های پلیمری مولکول دار شده (با حفرات مولکولی)
- ۹۲ ۸-۴-۲- فرآیند فروپاشی زیستی اترها توسط اورگانسیم های بیولوژیکی
- ۹۳ ۸-۵- فروپاشی زیستی اترها واستخراج MTBE موجود در آب بوسیله روش غنی سازی
- ۹۵ ۸-۶- حذف MTBE از آبهای زیرزمینی به وسیله گیاهان
- ۱۰۴ ۸-۷- جذب بخارات MTBE بروی کربن فعال
- ۱۱۰ اختصارات
- ۱۱۲ رفرنس

مقدمه

در سال ۱۹۹۳ در سراسر دنیا، بیش از ۷۰ هزار تن سرب به سوخت مصرفی خودروها اضافه شده است. بیش از ۵۰ درصد این مقدار در کشورهای توسعه نیافته و در حال توسعه همانند؛ روسیه، اروپای غربی، خاورمیانه و آمریکا به مصرف رسیده است و این در حالی است که خطر انتشار سرب حاصل از بنزین مصرفی خودروها، نسبت به آلاینده های دیگر بهتر شناخته شده است. کشورهای زیادی مرحله جایگزینی بنزین معمولی با بنزین بدون سرب را با موفقیت به انجام رسانیده اند. بعنوان مثال در کشور آمریکا کمتر از یک درصد بنزین مصرفی، حاوی مواد افزودنی سرب دار است اما هنوز در بعضی از کشورها از بنزین حاوی سرب به مقدار زیاد استفاده می شود. هدف اصلی کاهش میزان سرب موجود در بنزین، سلامت انسان، حفظ محیط زیست، شناخت خطرات ترکیبات حاوی سرب، انتشار ترکیبات سرب دار بوسیله خودروها و توانایی این خودروها در استفاده از بنزین بدون سرب بوده است.

در کشورما طی سال ۱۳۷۲ حداقل ۲۰۰۰ تن سرب در بنزین مصرفی کشور به کار رفته و از آن تاریخ تا کنون اقدامات متعددی به منظور کاهش و حذف تدریجی سرب صورت گرفته است. از اواخر سال ۱۳۷۹ نیز ۷۰ درصد بنزین مصرفی شهر تهران بصورت بدون سرب عرضه شده و امروزه تقریباً بنزین مصرفی سراسر کشور بصورت بدون سرب عرضه می گردد. وزارت بهداشت کشور آمریکا درخصوص مضرات سرب اعلام نموده است که انتشار سرب بزرگترین تهدید برای سلامت کودکان است. سرب قابلیت نفوذ و پتانسیل باقی ماندن در سیستم عصبی و کبد را دارد. از لحاظ بهداشتی و زیست محیطی ثابت شده است که وجود ۱۵-۱۰ میکروگرم در دسی لیتر سرب در خون کودکان و افراد بالغ سبب کاهش هوش و رشد آنها می گردد. در آمریکا طی سالهای ۱۹۷۶ تا ۱۹۹۰ که کاربرد بنزین بدون سرب آغاز

گردید، تا کنون میزان متوسط سرب موجود در خون افراد از ۱۶ به ۳ میکروگرم در دسی لیتر کاهش یافته است (۸۰ درصد کاهش).

در خصوص استفاده از بنزین بدون سرب و بکارگیری ترکیبات اکسیژن دار می توان مدعی شد که بعلا آثر خطرناک سرب بر روی سلامت انسان و مشکل آلودگی هوا، به خصوص در شهرهای بزرگی مثل تهران، این رویکرد بسیار حائز اهمیت است [۱].

مشخصات و عوارض سرب

سرب فلزی است با رنگ خاکستری که معمولترین ترکیب آن از نظر صنعتی تترا اتیل سرب نام دارد. هدف از اضافه نمودن این ماده به بنزین جلوگیری از کوبش (انفجار ضربه ای) در موتور خودروها بوده است. این مایع به رنگ نارنجی یا آبی، کمی شیرین و بدبو، مانند سبزیجات کنبدیده بوده و در حالت عادی شعله ور نمی شود. تترا اتیل سرب مایعی سمی است و بخارات حاصل از آن از راه تنفس و یا در اثر تماس با پوست بدن مسمومیت شدید ایجاد می کند. سرعت ظهور علایم و عوارض مسمومیت ارتباطی مستقیم با مدت، شدت و طول تماس دارد. در تماسهای شدید و لحظه ای، علایم ظرف چند ساعت قابل مشاهده است و در اثر تماس با پوست بدن نیز مسمومیت شدید ایجاد می کند. عوارض شدید آن شامل؛ پریشانی حاد روحی، هذیان، جنون و تشنج می باشد و در عوارض متوسط و خفیف، اختلال حافظه، بی خوابی، تحریک و هیجان، آشفتگی و عدم تمرکز و گاهی اوقات دردهای ناحیه شکم، حالت تهوع و استفراغ دیده می شود. طبق مدارک پزشکی موجود که حاصل از آزمایش بر روی گروهی از کودکان می باشد، محققین متوجه این نکته شده اند که وجود بیش از حد مجاز سرب در خون این کودکان با کم هوشی آنها ارتباط مستقیم دارد. همچنین سرب باعث مسمومیت تدریجی در سیستم اعصاب، کاهش

وزن نوزادان، کم هوشی کودکان، ایجاد فشار خون و سوء هاضمه در سالمندان و وارد نمودن صدمات به عروق قلبی می شود.

سرب و عدد اکتان

یکی از مهمترین ویژگیهای کیفیت بنزین (به عنوان سوخت)، عداکتان می باشد. عداکتان از مقایسه کیفیت احتراق سوخت مورد نظر، با سوختی حاوی مخلوط ایزواکتان و هپتان در یک موتور آزمایشی بدست می آید. بطور مثال؛ اگر کیفیت احتراق سوخت مشابه کیفیت احتراق سوختی باشد که ۹۰ درصد آن ایزواکتان و ۱۰ درصد آن هپتان است عداکتان آن بنزین ۹۰ می باشد. برای تعیین عداکتان سوخت از دو آزمایش مختلف استفاده می شود. درآزمایش اول عداکتان تحقیقی ^۱(RON) و درآزمایش دوم عداکتان موتوری ^۲(MON) اندازه گیری می گردد. در کشورهای پیشرفته معمولاً میانگین عداکتان تحقیقی (RON) و موتوری (MON) در نظر گرفته می شود که به آن 'اندیس ضربه' گفته می شود. عداکتان موردنیاز خودرو اصولاً براساس طراحی اولیه آن خودرو تعیین می گردد. بعلاوه تنوع موجود در موتورها که ناشی از محدوده مجاز کیفیت است، باعث می شود که خودروهایی از یک مدل، به عدهای اکتان مختلفی (با چند واحد اختلاف) نیاز داشته باشند. همچنین با بیشترشدن کارکرد خودرو، بدلیل تشکیل رسوبات داخل محفظه احتراق، عدد اکتان مورد نیاز آن نیز افزایش می شود. این روند افزایش عدد اکتان مورد نیاز تا رسیدن به سطح پایداری که نوعاً بعد از حدود ۲۴ هزار کیلومتر است، ادامه می یابد. عداکتان مورد نیاز تثبیت شده ممکن است ۳ تا ۶ واحد بالاتر از زمان نو بودن خودرو باشد. البته پارامترهای دیگری همچون دما، ارتفاع و رطوبت محیط کارکرد خودروها نیز بر ایجاد ضربه (کوبش) در خودرو تاثیرگذار هستند. هر چقدر دمای محیط بالاتر باشد

^۱ - Research Octane Number.

^۲ - Motor Octane Number.

موتور نیاز به سوخت با عداکتن بیشتر و هرچه ارتفاع محل از سطح دریا و رطوبت هوا بالاتر باشد موتور به سوختی با عداکتن پایین تر نیاز خواهد داشت. علاوه بر خاصیت ضدکوبش بنزین، خاصیت فرّاریت آن نیز باید مطابق با شرایط کارکرد موتور باشد. این مشخصه توسط اندازه گیری نقطه جوش و فشاربخار بنزین تعیین می گردد. تمایل به تبخیر (فرّاریت) در بنزین باید به اندازه ای زیاد باشد که از روشن شدن موتور و سریع گرم شدن آن کاملاً اطمینان حاصل گردد. درعین حال فرّاریت بنزین نباید به آن اندازه زیاد باشد که موجب بروز و پیدایش قفل گازی در کاربراتور گردد. به دنبال کشف مضرات بنزین های حاوی ترکیبات سرب، دانشمندان به فکر حذف این ماده از فرمولاسیون بنزین و جایگزینی آن با ترکیبات مناسب دیگر افتادند. این ترکیبات باید قادر باشند که ضمن بالابردن عداکتن بنزین، از انتشار ذرات آلاینده ترکیبات در هوا جلوگیری کنند. این ترکیب و ترکیبات مشابه آن به نام ترکیبات اکسیژن دار معروف اند، زیرا در ساختمان خود اتم اکسیژن دارند [۲]. در فصل های آینده این افزودنیها به تفصیل مورد بحث و بررسی قرار خواهند گرفت.