

高辛烷值汽油生产

——(苏) A. A. 古列耶夫等著

烃加工出版社

高辛烷值汽油生产

〔苏联〕 A. A. 古列耶夫等著

施 荦 善 译

烃加工出版社

内 容 提 要

本书剖析了对高辛烷值汽油的质量要求；阐述了制取基础汽油和辛烷值组分的现代工艺；指出了各种生产方法的发展趋势，并介绍了苏联和其他国家某些装置的操作经验。

书中还论述了生产高辛烷值汽油的理论基础，介绍了反应过程的数学表达式，建立模型的原理和烃类转化反应的动力学方程式等。此外，对高辛烷值商品汽油制取的调合原理、质量评定、鉴定和标准化也作了介绍。

本书适用于从事汽油研制、设计和生产管理的工程技术人员，也可供高等院校师生参考。

本书的第一、二、四章和第三章分别由石油化工科学研究院的王锡础和黄志渊二同志审校。

A. A. Гуреев, Ю. М. Жорев, Е. В. Сидович
Производство Высокооктановых Бензинов
Издательство «Химия», 1981

高辛烷值汽油生产

〔苏联〕A. A. 古列耶夫等著

施萃善 译

烃加工出版社出版

地质印刷厂排版

河北新城印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 32开本 8¹/₄ 印张 180千字 印1—2,200

1985年9月北京第1版 1985年9月北京第1次印刷

书号：15391·4 定价：1.80元

绪 言

汽油是现代发动机所用燃料的主要品种之一。汽车、摩托车、轮船和航空用活塞式发动机均使用汽油。各国所生产的汽油在其全部石油产品中所占的百分比互不相同，一般在20~50%的范围内。这种差别是由于发动机结构的不断改变、燃料平衡的影响及其他原因所造成的。

近年来全世界大多数国家中，在石油类燃料的生产和消费中，汽油所占的百分比都略有下降，它与下述两种情况有关：

首先，许多国家其中包括苏联，实行了拖拉机和汽车的柴油机化。世界上大部分拖拉机已转为柴油发动机。而对于汽车来说汽油型和柴油型发动机两种的最佳比例尚未最终确定。重型载重汽车使用柴油机，而轻型汽车目前仍将使用汽油发动机。

其次，由于飞机由活塞式发动机改为喷气式发动机，所以航空汽油的生产和消费也随之大大缩减。

然而迄今为止，汽油的生产仍是石油炼制工业中重要的生产任务之一，并在很大程度上决定于该国国民经济部门的发展。

在汽油生产发展的同时，还努力改进了燃料的主要使用性能——汽油的抗爆性（用辛烷值表示）。起初，这种改进收效轻微；随着裂化（起初是热裂化，后来是催化裂化）的出现，在汽油抗爆性改进的同时，原油制取汽油的收率也随

之提高。

由于发明了专供提高汽油质量的特殊方法，才有可能进一步提高汽油的辛烷值。例如，出现了汽油馏分重整法和将烃类烷基化、异构化以制取高辛烷值组分的方法。但采用这些方法时，由原油制取汽油的收率不仅没有提高，甚至还略有下降。因采用这种方法而增加的费用，应由用户因使用辛烷值较高的汽油而节省下的费用加以补偿。

因此，在发动机结构和石油炼制之间产生了一种紧密的经济关系，其联系环节就是汽油的质量。在这种情况下，汽油抗爆性要求的最优化具有极重要的意义。如使用不合乎这种要求的汽油时，就会降低发动机的稳定性、缩短其寿命，并使运转费用增加。但如使用抗爆性高出需要值的汽油时，也会导致运转费用和非生产性费用的增加。

目前对汽油的抗爆性提出了新的要求，这不仅对汽油整体的高抗爆性极为重要，而对各馏分中辛烷值的分布也极为重要。

汽油规格的统一，对于苏联来说非常重要。目前苏联按照ГОСТ2084-77生产四种牌号汽油，并按照技术条件生产一种牌号汽油“Экстра”。全世界大多数国家通常生产两种主要的汽油品种：普通汽油和高级汽油。有一些国家还以不大的规模生产第三个品种——辛烷值最高的“Supper”汽油。国外汽油的高抗爆性，主要靠加有大量抗爆剂（四乙铅和四甲铅）来达到。

近年来，由于提出了保护城市居民健康的号召，所以汽油中含铅抗爆剂的含量不断得到降低；还提出了完全取消汽油中有毒抗爆剂的任务。禁用抗爆剂，不仅因为它们有毒，而且还因为它们燃烧的产物也有毒。新式汽车有时装有

特殊装置，能使一氧化碳在铂催化剂存在下燃烧成二氧化碳。这种催化剂会因含铅抗爆剂燃烧的产物而很快中毒。

高辛烷值烃类组分的生产、无铅汽油抗爆性最宜水平的制定及其各组分最优组成的确定，具有特别重要的意义。

高辛烷值汽油的现代化生产要求：在工厂里充分利用全部的汽油组分，实现各组分混合过程的高度自动化，商品生产进行在线分析，同时不断检查质量。

由上述可见，在高辛烷值汽油生产的领域内，我们面临着一些重大而复杂的课题。解决了它们，将促进石油炼制工业进一步发展。作者们编写本书的目的，旨在试图使工程技术人员的注意力集中到这些问题上并且共同解决它们。

第一章和第四章（除179~189页外）的作者是 A. A. 古列耶夫；第二章是 E. B. 斯米多维奇；第三章和第四章179~189页是 IO. M. 若罗夫。

目 录

第一章 对高辛烷值汽油的质量要求	1
第一节 燃烧和抗爆性	2
一、燃烧.....	2
二、爆震.....	2
三、烃类的抗爆性.....	3
四、辛烷值.....	4
五、对汽油抗爆性的要求.....	6
六、汽油馏分中辛烷值分布的均匀性.....	8
七、汽油的炽热点火倾向	10
第二节 挥发性	11
一、启动性能和气阻形成的倾向	13
二、发动机的暖机和加速性能	16
三、发动机的磨损和运转经济性	17
第三节 对汽油质量的其他要求	18
一、化学安定性	18
二、在进气系统中产生沉积的倾向	22
三、生成积炭的倾向	24
四、汽油及其燃烧产物的腐蚀性	26
五、汽油的低温性能	29
六、汽油的杂质	31
参考文献	32
第二章 基础汽油和高辛烷值组分的生产	33

第一节 基础汽油的生产	33
一、原油蒸馏	33
二、催化重整	37
三、催化裂化	47
四、加氢裂化	65
五、热加工过程	76
第二节 高辛烷值组分的制取	81
一、轻质正烷烃的催化异构化	82
二、以气态烃为基础的高辛烷值组分	87
三、异丁烷用烯烃进行催化烷基化	88
四、石油类原料的高温热解	95
第三节 车用汽油生产工艺的展望	97
参考文献	101
第三章 高辛烷值汽油生产过程的理论基础、计算	
和强化	103
第一节 高辛烷值汽油生产中进行的化学过程剖析	103
第二节 高辛烷值汽油生产过程的数学表达式类型	109
第三节 各类组分转化模式的确定	115
第四节 过程反应热的计算	119
一、瓦斯油馏分催化裂化反应热的计算	123
二、铂重整反应热的计算	131
三、烷烃馏分加氢裂化反应热的计算	136
四、烷烃-环烷烃混合物加氢裂化反应热的计算	138
五、加氢精制过程的反应热计算	142
第五节 烃类反应的化学平衡	143
第六节 烃类和有机硫化物转化反应动力学方程	155
第七节 过程的数学描述和模拟	163

一、催化裂化	163
二、催化重整	172
三、石油馏分的加氢裂化和加氢精制	178
四、利用产物分布定律模拟加氢裂化过程	183
五、模拟加氢精制过程	184
参考文献	187
第四章 商品高辛烷值汽油的配制	189
第一节 调合	189
一、按抗爆性要求进行调合的特点	191
二、使用抗爆添加剂和含氧组分	197
三、按挥发性要求进行调合的特点	205
四、高辛烷值汽油生产中各组分的比例及其未 来变化	211
五、混合过程的数学表达式	213
六、用线性规划法确定混合时的最优配方	220
第二节 车用汽油和航空汽油质量的评定和标准化	225
第三节 炼油厂配制商品汽油的经验	246
参考文献	254

第一章 对高辛烷值汽油的质量要求

石油和气体加工过程中得到的汽油馏分，大量地用作发动机燃料。汽油是发动机的主要燃料，燃料-空气混合物在发动机中可用火花点燃。近年来有些压缩点燃式发动机（柴油机）在制造厂里增加了一些装备，使它们也能以汽油为燃料（例如多种燃料发动机）。但在柴油机中使用汽油，被看作是在特殊情况下的临时措施。

在强制点燃式发动机中，燃料与空气的混合物可以在专门装置即汽化器中，或直接在燃烧室内制备，汽油借助于喷嘴喷入此室。航空用活塞式发动机采用汽油直接喷入的方式，某些类型的外国汽车发动机也采用这种方式。在所有苏联制的强制点燃式发动机中，可燃混合物都是先在汽化器中形成，然后沿进料管进入燃烧室。这就是说，苏制汽油汽车发动机是汽化器式的。

汽化器式发动机对于所用汽油的质量要求，主要可以分为三类：

(1)在任何气候条件下和发动机的各种运转条件下，汽油与空气的混合物应能在燃烧室中以正常速度燃烧，而不发生爆震。汽油应具有最高的燃烧热，以及最小的积炭生成和炽热点火倾向。汽油-空气混合物的燃烧产物不应有毒性和腐蚀性。

(2)汽油的挥发性应保证在发动机中的任何温度条件下均能形成可燃混合物。

(3)在任何气候条件下,汽油在储运中和在发动机进料系统中,均不应发生困难。

第一节 燃烧和抗爆性

一、燃烧

燃烧是发动机作有效功的最重要的过程。汽油燃烧时,其化学能转变为热能,然后变为机械能。汽油-空气混合物的燃烧特点,决定了发动机的功率指标、经济指标及其使用寿命^[1]。

汽油-空气混合物在发动机中的燃烧,是若干个物理-化学过程极复杂的综合过程,这些过程是在温度、压力和反应物质浓度迅速变化的条件下进行的。燃烧过程由汽油-空气混合物用电火花点燃开始,火花塞电极间产生的微小火焰逐渐变为湍流火焰的前锋。随着可燃混合物湍流程度的加强,燃烧速度增长,火焰前锋沿着燃烧室前移。在最终阶段,燃烧速度降低,火焰前锋接近燃烧室壁,混合物在靠壁层中燃尽。在正常燃烧过程中,火焰前锋的传播速度由15~25米/秒变为50~60米/秒。

二、爆震

在使用汽油的发动机的某些运转条件下,如果汽油的质量不完全符合发动机的要求时,则可能发生汽油-空气混合物的所谓爆震性燃烧。为了解释发动机中的爆震机理,曾提出了几种理论,但是其中最能得到公认的是包含链反应机理的过氧化物理论。该理论的基础是由杰出的俄国学者A. H. 巴赫(Бах)和H. H. 谢苗诺夫奠定的。

A. H. 巴赫确定,烃类氧化的一级产物是有机过氧化物,它属于具有大量多余能量的极不稳定的化合物。在一定的温

度和压力下，过氧化物可按照H. H. 谢苗诺夫提出的链反应机理自行分解，并放出大量的热同时生成新的活性粒子。

在发动机的燃烧室内，烃类的激烈氧化和有机过氧化物的积累都开始于压缩冲程的末尾，这是由于这时的温度显著提高的缘故。在混合物点火并形成火焰前锋后，氧化过程的速度特别高。随着汽油-空气混合物的燃烧，燃烧室中的温度和压力迅速增长，这就促使汽油-空气混合物的未燃部分的氧化进一步强化。最后一部分未燃的燃料在高温下氧化得最长久。

如果发动机所用汽油的组成中含有氧化时不生成大量过氧化物的烃类，则最后一部分混合物中的过氧化物浓度就达不到临界值，燃烧能正常地结束，没有爆震。如果汽油氧化时在最后一部分混合物中积累了许多过氧化物，则在某一临界浓度下，它会发生爆炸性分解，从而发生自燃。于是出现了炽热火焰的新前锋，并穿过加热了的活性混合物，使焰前反应在此混合物中接近完成。这时出现了燃烧的爆震波，其速度为2000~2500米/秒。在爆震燃烧中心出现的同时，还产生了冲击波的新前锋。冲击波被燃烧室壁多次反射，从而产生了特殊而响亮的高音金属敲击声。爆震燃烧时，使发动机过热、气缸-活塞组件的磨损增加和废气的烟度增大。

因此，爆震现象的实质是：由于一部分燃料-空气混合物多次自燃，从而极迅速地完成了燃烧过程，同时伴随着冲击波的产生和残余混合物的超声速燃烧。

三、烃类的抗爆性

发动机中发生爆震的可能性，主要取决于汽油中所含的烃类对气相氧化而生成过氧化物的抵抗能力。汽油中所含烃类的气相氧化越困难，则过氧化物的积累越困难，爆震的发

生也就越困难。汽油的这种重要使用性能称为抗爆性。

汽油中所含各种烃类的抗爆性互不相同，抗爆性最小的是正烷烃。随着正烷烃链中碳原子数的增加，其抗爆性降低。正构向异构的转变，总是伴随着烷烃抗爆性的改善。但随着异烷烃分子直链中碳原子数的增加，其抗爆性则降低。分子支化度的提高、甲基的紧凑分布和对称分布，及其对分子中心的接近，均能导致异烷烃抗爆性的提高。

烯烃的抗爆性，高于碳原子数相同的正烷烃。烯烃的结构对其抗爆性的影响，大致遵循与烷烃相同的规律。烯烃的抗爆性随着链长度的减小、支化度的增大和分子密实性的提高而提高。抗爆性较好的是双键靠近碳链中心的烯烃。双烯中抗爆性较高的是带有共轭双键的烃类。

环烷烃的抗爆性比正烷烃高，但比分子中碳原子数和它相同的芳香烃低。随着环烷烃支链长度的减小、支化度和密实性的增大，其抗爆性提高。这些因素对环烷烃的影响，与烷烃和烯烃相比，不那么显著。

芳香烃具有高抗爆性。它与其他烃类不同，其抗爆性不随分子中碳原子数的增加而降低。支链长度的减小和支化度的增大，能改善芳香烃的抗爆性。产生这种效果的原因，在于支链中含有双键并且各烷基的位置对称。

四、辛烷值

辛烷值是衡量汽油抗爆性的尺度。辛烷值在数值上等于相应标准混合物（含正庚烷）中的异辛烷的百分含量，该混合物在标准单缸发动机条件下的抗爆性与被测汽油相当。

汽油抗爆性的测定，在 УИТ-65型装置中进行，其主要元件是压缩比可变的标准单缸汽化器式发动机。测定的要点是选择标准烃类混合物，使它在标准发动机的相应压缩比下

燃烧时，其爆震强度与被测汽油相同。标准烃类可采用异辛烷（2，2，4-三甲基戊烷）和正庚烷。异辛烷很难在气相中氧化，取其辛烷值等于100。与此相反，正庚烷相当容易氧化，取其抗爆性等于零。

高于100的汽油辛烷值，可采用将汽油与加有抗爆剂（四乙基铅）的异辛烷相比较的方法来测定。在 YMT-65型装置中测定辛烷值时，可分别在两种条件下进行：一种是在苛刻的条件下，即发动机曲轴的转速为900转/分（此法通常称为马达法）；第二种是在温和的条件下，即发动机曲轴的转速为600转/分（研究法）。

研究法测出的汽油辛烷值一般略高于马达法测出的辛烷值。这两种方法测出的汽油辛烷值之差，称为敏感性。它取决于汽油的化学组成：敏感性最高的是不饱和烃，略低一些的是芳香烃，然后是环烷烃，最低的是链烷烃。

在实验室单缸发动机中，对汽油抗爆性的测定带有相对性，并且与汽油在全尺寸发动机使用条件下的抗爆性不总是相符。人们认为，研究法在一定程度上指示出发动机在市区行车条件下和热强度不高时汽油的实际抗爆性。当发动机的热强度提高时（长期的郊区行车、沿恶劣道路行车、重负荷运输、走山路等等），汽油的实际抗爆性更接近马达法测定的辛烷值。

为了更准确地测定汽油的抗爆性（主要是为了研究目的），研究出了在全尺寸发动机试验台上测定辛烷值（实际辛烷值）的方法，以及在行车条件下直接在汽车中测定辛烷值（行车辛烷值）的方法。许多研究者的注意力被吸引到建立非发动机法测定汽油抗爆性的研究方面。实际上，如果汽油的抗爆性与在预燃反应条件下烃类在气相中的可氧化性有关

的话，则显而易见，直接在模拟条件下研究此性质，即可确定出辛烷值，而无须借助于发动机。

近几年来人们对此法的兴趣更大了，因为此类紧凑的实验室装置容易安装在作业线上，并且可以直接在生产过程中测定汽油辛烷值，进而使工厂的调合和加抗爆剂等过程自动化。

有一种在线测定汽油抗爆性的仪器，名为“Monirex”，早在1969年就有报导^[2]。近年来阿纳康（Anacon）公司制出了更完善的仪器；该公司提供了两种仪器型式：实验室测定用的（80L型）和在线测定用的（80型）。

仪器所根据的原理，是在300℃左右的温度下测定汽油蒸气与空气混合物的氧化剧烈程度。

航空汽油抗爆性的测定，是在增压条件下用富油混合物和贫油混合物进行的。航空汽油的抗爆性可用一种分数表示，其分子为用贫油混合物测得的辛烷值，而分母为在增压条件下用富油混合物测得的品度值。汽油品度值的意义是：当标准单缸发动机由原用工业异辛烷换用该汽油后，由于在相同的压缩比下进行了增压而可能产生的（在无爆震的条件下）功率增值（百分率）^[3]。

五、对汽油抗爆性的要求

爆震是有机过氧化物的爆炸性分解，用这种概念可以解释发动机的多种构造参数对所用燃料抗爆性要求的影响。一切能引起燃烧室中温度升高和燃烧室最后一部分燃料停留时间延长的因素，均能导致过氧化物的积累，助长爆震的发生。也就是说，发动机对所用燃料抗爆性的要求更加苛刻了。

最有影响的因素是压缩比和气缸直径。随着压缩比的提

高，预燃反应的温度急骤升高；而随着气缸直径的增大，燃烧室中最后一部分燃料的停留时间延长。已找出发动机无爆运转时所需燃料的辛烷值、压缩比 ϵ 和气缸直径(D)之间的经验式：

$$\text{辛烷值} = 125.4 - 413/\epsilon + 0.183D$$

提高汽车发动机的压缩比，能改善其技术经济指标和运转指标。例如，随着发动机压缩比的提高，则功率（以燃烧室单位容积为准）提高，同时燃料消耗降低（图1）。

汽车发动机制造的发展方向是继续不断地提高压缩比，至今仍是改进汽化器式汽车发动机构造的主要趋势。表1中列出了、“莫斯科人”牌汽车发

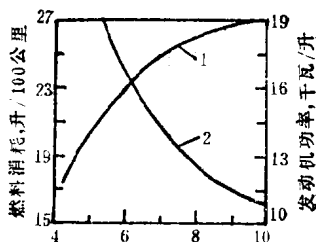


图1 压缩比对燃料消耗（1）和发动机功率（2）的影响

表1 “莫斯科人”牌汽车发动机主要性能的变化

($N_{升}$ —转速为1000转/分时的升功率，千瓦/升，

$P_{有效}$ —最大的平均有效压力，兆帕)

“莫斯科人”汽车 发动机的标号	压 缩 比	单位功率指标		适用汽油 的辛烷值
		$N_{升}$	$P_{有效}$	
400	6.0	4.20	0.595	66
402	6.7	4.82	0.745	72
407	7.0	5.67	0.850	72
408	7.5	6.30	0.932	76
412	8.2	6.75	0.969	85 ^①

① АИ-93号汽油。

动机主要性能的变化。

应当指出，使用高辛烷值汽油时，保证燃料的抗爆性与发动机的要求完全相符，是非常重要的，因为每一辛烷值单位的成本，将随着汽油抗爆性总水平的提高而急骤增高。国外在五十年代曾进行过这方面的研究，它们证明：当发动机的压缩比为9.5~10.5和所用汽油的辛烷值为100左右时，由于提高发动机压缩比而取得的经济效益会超过由于生产高辛烷值汽油而增加的石油炼制费用。但这些最佳值是针对当时加入含铅抗爆剂的汽油制造工艺而取得的。近年来，在所有的经济发达的国家里，观察到有一种倾向，即不断降低汽油中有毒抗爆剂的含量，直至完全停用，以保护环境。借助于高辛烷值组分来提高商品汽油的抗爆性，比用含铅抗爆剂费钱，所以，无铅汽油的最优辛烷值，显然不会超过91~93。这样的汽油可保证发动机能在压缩比不大于8.5时无爆震运转。

因此，随着生产高辛烷值汽油工艺的改进，发动机压缩比的最优值也随之改变，同时又促使汽车发动机制造业朝新的方向发展^[5]。

六、汽油馏分中辛烷值分布的均匀性

近年来，对高辛烷值汽油的质量提出了新的要求——辛烷值在汽油馏分中的均匀分布^[6]。当汽车运行条件变化（其中包括加速）时，欲保证发动机的正常运转，上述性质就有很重要的意义。急骤打开油门的结果，会使发动机曲轴的转数提高。但同时由于打开油门的一瞬间空气进入的速度显著降低，并且进气系统的真空度降低，因而对汽油的雾化和蒸发造成了特别不利的条件。汽油的大部分沉积在进料管管壁上，而油气-空气混合物富含低沸点烃类，即发生了汽油