

發動機燃料化學

上 冊

蘇聯 А·Д·彼得羅夫著

石油工業出版社

發 动 机 燃 料 化 学

上 册

苏联 А·Д·彼得罗夫著

石 油 工 業 出 版 社

內 容 提 要

这是一部专门研究石油炼制和人造石油的科学著作，作者在这本书里总结了石油炼制及石油化学研究的發展过程。

全書共四十多万字，分十二章。我們先出版前六章，这部分討論：烴类的合成基础，發动机燃料的組成和性質，烴类的各种催化加工法，破坏加氫，以一氧化碳和氫为基础的合成，柴油机燃料的合成及其抗爆性。

本書可供从事石油加工和人造石油的科学工作者及工程技术人员閱讀。

А. Д. ПЕТРОВ

ХИМИЯ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

根据苏联科学出版社(ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР)

1953年莫斯科版翻譯

統一書号: 15037·240

發动机燃料化学

上 册

顧 振 軍譯

石油工業出版社出版(社址: 北京六鋪炕石油工業部十号楼)

北京市書刊出版營業許可証出字第083号

北京市印刷一厂排印 新华書店發行

787×1092 1/32开本 • 印張12 1/2 • 239千字 • 印1—2,600册

1957年5月北京第1版第1次印刷

定价(11)2.50元

序

現代發動機燃料工業的特點，是天然石油直餾產品的地位日趨下降，而高品質的有機合成商業產品的生產却日漸增大。合成法可以將烴類加工成各種理想的組分和結構類型，這種產品比起天然石油烴類的各種混合物，能更好地滿足發動機對燃料的各種要求，這種方法是在天然石油加工向高級形式發展：如催化裂化、異構化、裂化氣體的疊合、烴化、去氫、去氫環構化等，以及使用類似的方法將固體有機頁岩加工的基礎上建立起來的。

本書的材料（一部分系根據蘇聯科學院有機化學研究所的研究工作的材料），主要是敘述石油產品的煉制及其人工製造的方法，只在很少的程度上接觸到組成和結構、以及分離和精制天然石油各個餾分的方法。我們之所以要這樣做的動機，是由於后面的這些問題已在一系列的著作（C. C. 納苗特金“石油化學”，A. H. 薩哈諾夫“石油的化學組成”，B. A. 卡里歇夫斯基“石油的化學加工法”等）中很好地敘述過了。

烴類的工業合成要看成和燃料及潤滑油中的烴類在內燃機中所發生的變化有密切的聯繫。這些變化對於烴類合成有決定性的影響。

發動機燃料和潤滑油的生產，是由有機合成家、工藝學家、物理-化學家和發動機專家共同合作所建立起來的有機合成工業的一個新部門。

人造燃料生產的發展，主要是根據有機合成家的工作。由於作為有機合成中新穎部門的發動機燃料和潤滑油的合成，和以前早已研究出的非燃料性產品（醇類、塑料、合成橡膠等）的工業有機合成的步驟和方法頗為類似，本書中便有一章（第十二章）專門

来叙述这一类的问题，以及它们和发动机燃料合成的关系。

燃料和润滑油烃类的工业生产，是从实验室的合成，首先是制备所需结构类型的各个个别烃的基本有机合成中发展起来的。

研究各个个别烃的工作，是制定用工业上的烃类混合物生产商品的一切过程时，所必经的重要步骤，所以关于基本有机合成的一些问题，本书中共分三章来加以讨论。

这一本叙述石油的高级形式加工和人造液体燃料的书籍，正好在苏联全国因第十九次党代表大会的历史性决定所鼓舞并为实现苏联发展的第五个五年计划而努力的日子里出版。依照第十九次党代表大会的指示，遵循这个计划需要：

“在五年期把初炼厂的生产能力大约增加一倍，把原油精炼厂的生产能力大约增加一点七倍，规定在现有的和新开工的炼油厂内大大加强石油的精炼和增加轻馏分提取量。发展人造液体燃料的生产。”^①

在同一的指示中指出：

“更多地利用瓦斯来满足生活上的需要，更多地把瓦斯用作汽车燃料并从瓦斯取得化学品。”

苏联共产党第十九次代表大会所确定的实际目标，要求扩充科学研究的范围，特别是在烃类合成和烃类性质研究方面的理论工作。

作者希望自己的工作能完成这些任务。

苏联科学院通讯院士 **A. A. 彼得罗夫**

① 苏联共产党第十九次代表大会关于1951—1955年苏联发展第五个五年计划的指示，人民出版社，1952年中文第6页。

目 录

序

緒 言 發动机燃料的性質和原料資源	1
第一节 活塞式內燃机的燃料	1
第二节 柴油發动机燃料和噴气式發动机燃料	7
第三节 在二次世界大战前和战时用煤和頁岩所生产的人造液体燃料	13
文 献	19
第一章 烴类合成的基础	21
第一节 脂肪族烴类的合成以及烴类的爆震性与其結構的关系	21
第二节 环構烴类的合成	64
文 献	70
第二章 發动机燃料的組成和性質	77
第一节 發动机燃料的組成	77
第二节 發动机燃料的爆震性和抗爆剂的作用	88
第三节 柴油發动机的燃料	94
文 献	98
第三章 烴类的催化加工方法	101
第一节 叠合和異構化	103
第二节 烴化	134
第三节 催化裂化	143
第四节 芳構化	147
文 献	158
第四章 破坏加氫	163
第一节 煤和焦油的加氫	163
第二节 石油的加氫	180
第三节 破坏加氫的化学历程	185

文 献	196
第五章 以一氧化碳和氮为基础的合成	198
第一节 一氧化碳的催化加氢	198
第二节 合成气体的生产	205
第三节 烃类的合成	208
第四节 气体油	210
第五节 合成醇和氧化合成	212
第六节 战后由一氧化碳和氮合成烃类的发展	223
文 献	229
第六章 组成为 $C_{12}-C_{24}$ 的脂肪族烃类和环构烃类(在柴油 机燃料的范围内)的合成和抗爆性	231
第一节 复键对于醇类和烃类基本有机合成在克服位阻障碍方面所 起的作用	231
第二节 有关组成为 $C_{12}-C_{24}$ 的脂肪族烃类和环构烃类的合成以及 评定其抗爆性和凝固点的研究工作	272
文 献	319

緒言 發動機燃料的性質和原料資源

第一節 活塞式內燃機的燃料

輕型汽化器式發動機的生產及其在一切運輸部門中應用的飛速發展，可認為是二十世紀的特徵。這個發展有力地反映在石油加工工業上，使最初主要以生產照明煤油為目的的石油加工工業裝置，發生了根本的變化。

現今石油加工的主要產品是汽油；其次是从石油中分離出輕質產品和潤滑油後所剩餘的比較便宜的殘油。但是殘油所佔的比重，隨着在生產中所採用的石油加工方法的日益深入，以及柴油發動機和噴氣式發動機的日益廣泛應用而不斷降低。僅在30年（由1900至1930年）內，重質石油產品的需要量增加到60倍，而輕質石油產品的需要量却已增加到800倍，並且在絕對數字方面已超過了重質石油產品的生產量。這很可能是由於裂化過程大力發展的結果。關於裂化工業發展的速度和規模，可用下述的數字表明：1909年由每100升待加工的石油中能得出11升汽油，1919年它的產量已是25.5升，1929年為44升，1930年為47升，至1945年為49升[1,2]。

這個方法為改善輕質石油產品的質量开辟了道路。問題在於最近20年的內燃機發展趨向於增高發動機中的壓縮比，因此，便要應用在抗爆性方面，品質較為高級的汽車燃料和航空燃料，其中含有很多的芳香烴類、以及帶有分支的異構烷烴和烯烴。發動機中壓縮比的增高，是根據經濟方面和技术方面考慮的，首先是希望提高發動機的效率而引起的。因此還在不久以前，壓縮比為1:5和1:5以下的汽車發動機尚佔優勢，而現今在实际工作中都應用壓縮比較高的發動機了。但是，如果使用直餾汽油時，燃料

在压缩比为 1:4.5 时已经开始爆震。为了防止这个现象，便在直馏汽油中加入各种添加剂，或加入所谓组分的物质。属于这一类组分的物质有：胺类、酒精、苯和具有很多分支侧链的轻质烷烃类。

酒精的汽化能力比汽油为低，但它的汽化热却非常大；如果要使发动机用纯酒精来工作，便需要先把大量空气预热。单用酒精不可能使发动机开动，其中必须加入汽油。但是酒精也有其一系列的优点。它的自燃点几乎要比汽油高 100°C ，在压缩比为 1:9 时，酒精可以完全没有爆震。它能燃烧得很完全，以补足它比汽油热值低的缺点。为了要增加酒精的汽化能力，可于其中加入苯。后者的加入量必须不少于 50%，但是这类混合物（更不要说含苯较少的混合物了），在温度为 0°C 时很容易分层。所以实用上最好的产品，是由等份的汽油、酒精和苯所组成的三元混合物。化学工业上用来生产橡胶、人造丝、炸药等所需要的苯，可以很好地用煤或焦油的破坏加氢汽油来代替之。这种汽油也和苯一样，是酒精-汽油混合物的稳定剂，足以在很宽的温度范围内防止它的分层。

由于在破坏加氢的汽油中，苯的同系物的含量比苯本身的含量为高，它具有特别有价值的性能，即它的重馏分（和直馏汽油与裂化汽油的相应馏分不同）也具有很高的抗爆性。其次，它和裂化汽油不同，这种汽油在储存时很稳定（指氧化而言），组成比较均一，闪点较高和可以制成辛烷值为 95（在适当地选择原料和减轻馏分组成时）的汽油。最后，破坏加氢汽油对于四乙铅的添加作用非常灵敏，在这方面它大大地超过热裂化汽油。

因此，将破坏加氢汽油（由煤或裂化残油制成）和酒精相配合，或最好能和苯的同系物或和单个的异烷烃相配合，可以为压缩比非常高，因而其效率也很高的发动机的应用，开辟出一条道路来。已经知道，如果每消耗 1 加侖燃料，压缩比为 5 的汽车能

行駛 15 哩(即每消耗 1 升燃料行駛 6.377 公里), 則壓縮比為 6、7 和 8 的汽車便可分別行駛 16.37、17.58 和 18.55 哩(即每消耗 1 升燃料相應地行駛 6.96、7.59 和 7.89 公里); 或是當壓縮比為 5、6、7 和 8 時, 每行駛 100 公里的燃料消耗量分別為 15.681 升、14.386 升、12.882 升和 9.500 升。其次, 在 400 馬力的發動機中, 其燃料的消耗量和燃料的辛烷值之間的關係, 用下列數據[3]來說明:

辛烷值.....	73	84	87	100
每小時的燃料消耗量:				
美加侖①.....	28	25	23	20
升.....	104.88	93.52	88.95	74.6

將煤和裂化殘油破壞加氫成汽油的工業, 還有另一優點, 即它能生產特殊形式的、供飛機使用的“安全”燃料, 這種燃料的特點是閃點高, 而抗爆性也非常高。這些特點有其相當重要的意義, 因為活塞式發動機不僅比柴油發動機為便宜, 而且其發出每一馬力的平均單位重量也比後者為小。至今為止, 活塞式發動機燃料的主要缺點, 因它的閃點很低而使其揮發性非常大, 即容易引起火災的危險。此外, 由於飛機飛行的“上昇限度”的要求不斷提高, 蒸汽壓較低而抗爆性很高的燃料, 現在已獲得了特別重大的意義。

但是, 將裂化殘油破壞加氫來生產燃料, 却發展得很慢, 因為這個方法的成本很高, 它不能和催化裂化競爭, 催化裂化能得出飽和的和抗爆性很高的產品, 其性質接近於加氫汽油, 但成本却遠為低廉。

由於不能在經濟考慮範圍以內成功地競爭的緣故, 加氫方法只能在天然石油產量不足的国家(例如, 德國)中實行, 以建立將褐煤和煙煤加工成發動機燃料的工業。

從上述的簡短導言中已經看得出, 對於輕質燃料所提出的要求, 隨著發動機的类型、它的应用条件(情况)等的不同, 而在很

① 1 美加侖等於 3.785 升。

广的范围內变动。

發动机能否給出很高的功率，不仅取决于它的类型，而且如我們所說过的，也有賴于所应用的燃料和燃料对于發动机是否相适合。

發动机燃料必須具有：

- (1) 可使开动方便的揮發性；
- (2) 可能实行均匀燃燒的均一性；
- (3) 能决定出最大允許压缩比的爆震阻力；
- (4) 很高的热值。

热值的数值，事实上必須和各該燃料的允許压缩比有很大程度的相互配合。例如，热值为 10000 卡，但在压缩比为 4.5 时已爆震的燃料，其所得出的效率，比热值較低、但能維持压缩比为 7 的燃料所能得出的效率要低。

揮 發 性

內燃机是一种气体發动机，它的工作在很大程度上有賴于燃料的汽化能力。爆炸性混合物的生成，是当燃料經過噴嘴噴入时在混合室中进行的。在大气条件下很难汽化的燃料，当受热后的發动机在正常工作时就很容易汽化。但是在工作开始，当發动机还没有燃燒时，則所进入的燃料，只有比較少的、最易揮發的部分才能处于气体状态；燃料的其余部分，都凝聚在混合室和汽缸的壁上。只有当燃料的气体部分已足够組成爆炸性混合物时，發动机才能够开始工作。

因此，在燃料中必須含有使發动机开始工作所需要的一定百分率的易揮發部分。

在运轉时，如果进入燃燒室的爆炸性混合物还没有达到适合于最有利燃燒条件的比例时，必須連續和迅速地充实之。在这种情形下，燃料的蒸餾曲綫應該很均匀，不可有急剧的波动。根据

燃料中易揮發部分的含量，測定汽車開動的容易程度的試驗指出，使發動機開始工作所需的燃料組分是：

外界媒質的溫度..... 27°C 20°C 2°C -12°C

餾分、沸點低於..... 125°C 90°C 73°C 63°C

燃料必須含有不少於 20% 的這個餾分。已經知道，沸點高於這個溫度和比重較大的餾分，對於開動都不能發生任何的效應。至於航空發動機，燃料的揮發性也能影響昇高的容易程度。其唯一的差異是，隨著飛機的升高和大氣壓力的減低，燃料的揮發性要增加。在 10000 米的高空，大氣壓力不超過 200 毫米汞柱。易揮發成分的蒸發和沸騰的傾向，會妨害在此條件下生成正常的爆炸性混合物。

應當注意到，雖然在燃料中有一定數量的易揮發成分是適宜的，但是它們的存在，會在儲存和運輸燃料時帶來損耗、起火的危險等缺點。

均 一 性

燃料的均一性取決於它的蒸餾範圍：如果某一燃料比另一燃料為均一，就表示它的沸點範圍比較狹窄。

這個性質對於液體形式的燃料是非常重要的，因為燃料能否良好地汽化和完全地燃燒，是由它的均一性決定的。燃料越均一（在其他條件都相等時），它在正常燃燒條件下，效力便越大。

混合物在汽化過程中，較輕和較為迅速氣化的部分，在其汽化時也帶走較重的成分。如果這個混合物僅含有極微量的中間產品，則燃料要達到均一的氣化是不可能的。此時輕的產品能很迅速地汽化，而重的產品則留在冷壁上，燃燒的效果就不高。因此，燃料不僅必須含有一定百分率的易揮發部分，而且也要具有足夠狹窄的沸點範圍，以及在其組成中要有一系列的中間烴類，使其能均勻地從輕質部分轉入重質部分。要着重指出，由天然石油中

所得出的直餾汽油，很難滿足上述的條件，因為它的易揮發成分的含量非常低。所以最好在這種燃料中加入一些易揮發成分。

對於爆震的傾向和燃料的組成

上面已經說過，燃料越可以經受壓縮，即它抵抗壓縮的爆震越小，它的效率便越高。就各種烴類來說，它們的爆震傾向相差很大，要看它們的結構而定。因此，作為烴類混合物的汽油，其爆震傾向並不相等，需視其組成和成分的性質而定。

裂化汽油，特別是含有很多不飽和烴類和芳香烴類的汽相裂化汽油，其能經受的壓縮比，比絕大多數的直餾汽油為大。在烷屬石油的直餾汽油中，某些富有異構烷烴的汽油，例如，馬爾高別克(格羅茲內)汽油，以及含有很多環烷烴類的巴庫汽油則為例外。所以在低辛烷值的直餾汽油中，最好加入(在一定的比例之下)熱裂化汽油。利用催化裂化的飽和汽油，作為所謂基本汽油，然後在其中加入數量為30—40%的異構烷烴或芳香烴的高辛烷值單體烴，則可得到更大的效果。

熱 值

熱值需視燃料的性質而定，可由表1中看出。

各種燃料的熱值

表 1

燃 料 種 類	熱值，仟卡		比 重	均一性 (蒸餾範圍)	在壓縮比為 1:5時有否 爆震
	每1仟克	每 1 升			
汽油	10500	8200	0.730	60—150°C	有
工業用苯	10000	8900	0.850	80—125°C	無
乙醇	7900	5600	0.794	78.3°C	無
甲醇	5100	4000	0.795	64.7°C	無

上表中热值最高(指單位体积而言)的是苯,最低的是甲醇。但是苯也有其不方便之处,其中氢对碳的百分比不大,因而会造成燃燒的不完全和使發动机弄污;而甲醇的低热值却可于其中加入乙醇或苯等来抵消之。因此,在人造的混合物中,如果能正确地配合各成分的份量,我們可以获得很有价值的燃料,其中某些抗爆的燃料成分在热值方面的缺点,可以用另一些热值很高但爆震較强烈的燃料成分来抵消之。人造的混合物可以制造出特种燃料,此种燃料能最好地滿足各种不同的实用要求(例如,用于冬季和夏季的燃料,适于高空和快速飞行的燃料等)。

第二节 柴油發动机燃料和噴气式發动机燃料

充分利用天然石油和合成石油的資源,除了把它深度加工(裂化和破坏加氢)成汽油的方法之外,尚可推广柴油發动机的应用,近年来还有空气的(气体透平)和液体的噴气式發动机的發展。作为柴油發动机燃料的是索拉油和發动机石油,也即石油蒸馏的較重馏分,其中的大部分可作为裂化的原料。对于柴油發动机的燃料,特别是对于非常容易自燃的燃料,要有特种的品質上的要求。柴油發动机的震击强度(类似汽化器發动机中的爆震)取决于在其中燃燒的燃料的自燃点。很容易自燃的燃料,能造成柴油机的平靜冲程。同时也知道,縮短“燃燒延迟期”能造成柴油机的均匀工作而沒有爆震。

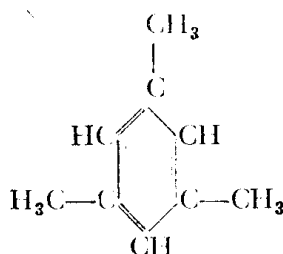
凡是能縮短“燃燒延迟期”的一切物質(硝酸戊酯、苯甲醛、乙醛等),对于柴油机燃料而言都是抗爆剂;而汽油的抗爆剂(四乙鉛、苯等)则不适用于柴油,因为它们要增加“燃燒延迟期”,即在这种情况下反而是爆震剂,会破坏柴油机的正常工作。

大部分由正構甲烷系烴类所組成的烷屬石油的燃料,在汽化器式發动机中最能强烈地爆震。而在柴油机中則剛剛相反,这种燃料的应用可以最为有效。例如,苏拉罕和格罗兹內柴油机燃

料，都能使柴油机的工作很为“温和”。这是由于以甲烷系烃类为基础的燃料具有比较低的自燃点所致。

对于作为柴油机燃料重要常数之一的自燃点的研究，促成了建立所谓十六烯值量度，用十六烯值，就可能在一定程度上将这类燃料分类，如同以辛烷值量度对汽油分类一样。

对于自燃点(自燃温度)的评定，作为量度上限的，最初曾建议为十六烯 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$ (比重 0.788，沸点 274°C)；作为量度下限的是 1,3,5-三甲苯



(比重 0.813，沸点 164.6°C)。后来才建议以 α -甲萘代替 1,3,5-三甲苯，以十六烷代替十六烯。对于日常的测定，则用瓦斯油和液态二氧化硫萃取液(借助于液态 SO_2 所得出的芳香烃类的萃取液)作为二次标准。研究了大量的市售柴油机燃料后指出，它们的十六烯值普通在 35—70 之间。将各种不同的燃料混合，可以获得具有所需十六烯值的燃料。特别广泛采用的(在德国)柴油机燃料，是十六烯值小于 30 的烟煤焦油和合成油(是在钴催化剂上所得出的、十六烯值为 100 和主要是正构烷烃类和烯烃类的产品)的混合物。

柴油发动机的应用，和汽化器式发动机比较起来，还没有后者那样的广泛，特别是在西欧和美国的实际工作中；但是必须考虑到柴油发动机的生产在一贯上昇，并且在苏联所应用的发动机燃料种类，和国外的相比，有一部分往往具有不同的性质[5]。

苏联的社会主义经济创造了在苏联大量使用拖拉机、团体客

車(公共汽車)和載貨汽車的可能性。載貨汽車運輸業的發展,首先刺激着柴油機製造業的發展。所以生產出品質適用於輕柴油發動機的燃料的問題,已引起了廣泛的注意。

煤油餾分(200—300°C)和里格羅因-煤油餾分(65—300°C)不僅可用於柴油發動機,而且也可用於在第二次世界大戰末期獲得推廣的,空氣的和液體的噴氣式發動機。應用於第一種噴氣式發動機中的,主要是由水煤氣所合成的汽油中的烷烴類;應用於第二種噴氣式發動機中的,是“阿羅平”(аробин)(芳香烴含量大於40%的芳香屬汽油)、烟煤焦油的二甲苯餾分、或煤的破壞加氫的芳構化汽油,而其中的每一種燃料都要和胺類、磷-苯二酚或和硝酸相混的其他燃燒引火劑相混和[6]。在某些配方中,也有應用醇類(甲醇和乙醇)和液態氧或過氧化氫的混合物的。

最後,不可不指出,如果對於奧托循環的航空發動機,在戰前認為較好的是富有異構烷烴的燃料;則在戰爭的條件下,由於發動機經常應用於劇烈的狀況中,於是便採用有加壓送氣構造的發動機,從而增加了對於富有芳香烴類的燃料的需要量。由天然石油生產發動機燃料的那些國家,對於芳香烴類的需要量也大為增加,於是發展人造液體燃料工業經濟上的先決條件也就改善。

因為芳香烴類(苯和甲苯)的用途,除掉生產發動機燃料之外,還生產炸藥和合成橡膠,於是隨着戰爭的結束,以煤的液化為基礎的發動機燃料的合成工業,不僅在缺乏天然石油的國家(德國和意大利)中沒有停閉,甚至於在具有大量天然石油資源的國家中也獲得發展。但是由固體油母頁岩所製造的燃料,在整個發動機燃料中的比重還不大。不過它正趨向於迅速增長。

上述煤的液化工業成長的傾向,不僅由於煤在液化時,因增加了發動機燃料中芳香烴的含量(對於液體的噴氣式發動機燃料而言,還增加了胺類和酚類的含量)而提高了發動機燃料的品質潛

力，而且也是由于現代世界能量經濟結構所造成的关于数量方面的要求所致。

二十世紀的世界資本主义能量經濟的特点是：（1）煤的产量得到稳定，（2）石油、气体和水力發電的用量得到增長。

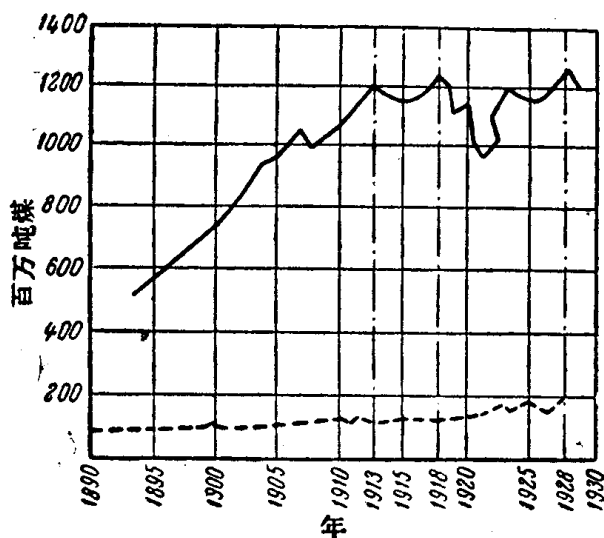


圖 1 世界(俄国或苏联不在內)产煤量

由1890至1913年期間(圖 1)，世界产煤量(俄国不在內)从 4 亿吨增至 12 亿吨，而由 1913 至 1928 年它只增加了 1400 万吨。在同一时期內，水力發電的数量却增加了一倍，石油和气体的产量几乎增加了兩倍(圖 2)。为了要稳定煤的产量，除掉增加石油的作用之外，尚可改善利用煤中能量的技术。火車头中煤的消耗量，由 1917 至 1927 年[7,8]，每 100 吨公里从 80 公斤降至 60 公斤(圖 3)；在同一时期內，在火力發電方面煤的消耗量，每 1 仟瓦时从 1.7 公斤降至 0.8 公斤(圖 3 和圖 4)。从那时候起至今 25 年来局面很少变动。石油、气体和水力發電产量的增長，仍旧大大超过煤产量的增長[9]。要着重指出，現在即使在經常应用煤的地区，石油和水力發電往往都能竞争过煤。我們看得到，在工業