

辛烷值提升剂的相关内容

辛烷值详解

爆震（震爆Knocking）

一、高辛烷值汽油简介

汽车用油主要成分是 $C_5H_{12} \sim C_{12}H_{26}$ 之烃类混合物，当汽油蒸气在汽缸内燃烧时（活塞将汽油与空气混合压缩后，火星塞再点火燃烧），常因燃烧急速而发生引擎不正常燃爆现象，称为爆震（震爆）。烃类的化学结构不同，抗震爆能力也有很大的不同。燃烧的抗震程度以辛烷值表示，辛烷值越高表示抗震能力愈高。

其中燃烧正庚烷 $CH_3(CH_2)_5CH_3$ 的震爆情形最严重，定义其辛烷值为 0。异辛烷（2, 2, 4-三甲基戊烷）的辛烷值定义为 100。辛烷值可为负，也可以超过 100。当某种汽油之震爆性与 90%异辛烷和 10%正庚烷之混合物之震爆性相当时，其辛烷值定为 90。如环戊烷的辛烷值为 85，表示燃烧环戊烷时与燃烧 85%异辛烷和 15%正庚烷之混合物之震爆性相当。

汽油发生震爆时，由于燃烧室内之压力突然增高此压力碰击四周机件而产生类如金属的敲击声，如果汽油一旦辛烷值过低，将使引擎内产生连续震爆现象，造成机件伤害，连续的震爆容易烧坏气门，活塞等机件。因此使用高辛烷值汽油就成为保护汽车发动机、提高汽车驾驶性能的重要手段。

目前常用的高辛烷值汽油有 92、93、95、97、98 号无铅汽油，此类汽油含有高支链成分及更多芳香族成分之烃类，如苯、芳香烃、硫合物等。若车辆“压缩比”在 9.1 以下者应以 92 无铅汽油为燃料；压缩比 9.2 至 9.8 使用 95 无铅汽油；压缩比 9.8 以上或者涡轮增压引擎车种才需要使用 98 无铅汽油。下表列出了一些物质的辛烷值。

品名	辛烷值	品名	辛烷值
正壬烷	-45	异辛烷	100
正辛烷	-17	甲苯	103.5
正庚烷	0	甲醇	107
正戊烷	62.5	乙醇	108
2-戊烯	80	苯	115
1-丁烯	97	甲基第三丁基醚	116
乙基苯	98.9		

汽车用油主要成分是 $C_5H_{12} \sim C_{12}H_{26}$ 之烃类混合物，当汽油蒸气在汽缸内燃烧时（活塞将汽油与空气混合压缩后，火星塞再点火燃烧），常因燃烧急速而发生引擎不正常燃爆现象，称为爆震（震爆）。在燃烧过程中如果火焰传播速度或火焰波之波形发生突变，如引起燃烧室其它地方自动着火（非火星塞点火蔓延），燃烧室内之压力突然增高此压力碰击四周机件而产生类如金属的敲击声，有如爆炸，故称为爆震（震爆）。汽油一旦辛烷值过低，将使引擎内产生连续震爆现象，造成机件伤害连续的震爆容易烧坏气门，活塞等机件。

爆震之原因：（1）汽油辛烷值太低。（2）压缩比过高。（3）点火时间太早。（4）燃烧室局部过热。（5）混合汽温度或压力太高。（6）混合汽太稀。（7）预热。（8）汽缸内部积碳。（9）其他如冷却系或故障等。

减少爆震方法：

（1）提高汽油辛烷值。（2）减低压缩比。（3）校正点火正时。（4）降低进汽温度。（5）减少燃烧室尾部混合汽量。（6）增加进汽涡流。（7）缩短火焰路程。（8）保持冷却系作用良好。

例如 95 无铅汽油的抗震爆强度相当于标准油中含有百分之九十五的异辛烷及百分之五的正庚烷的抗震爆强度。

汽油亦可藉再加入其它添加物而提升辛烷值。如普通汽油辛烷值不高(约为 50)，若 再加入四乙基铅 (C₂H₅)₄Pb 时，其辛烷值提高至 75 左右，此为含铅汽油之来源，为除去铅在引擎内之沉积，再加入二溴乙烷，使产生 PbBr₂ 之微粒排放出来，但造成环境之污染。一般无铅汽油不含四乙基铅，改用甲基第三丁基醚，甲醇，乙醇，第三丁醇等添加物。

某一汽油在引擎中所产生之爆震，正好与 98%异辛烷及 2%正庚烷之混合物的爆震程度相同，即称此汽油之辛烷值为 98。此燃油若再渗合其它添加剂，辛烷值可大于 98 或小于 98 甚或超过 100。

? 一般所谓的 95、92 无铅汽油即是指其辛烷值，所以 95 比 92 的抗爆性来的好。

辛烷值只是一个相对指标，而不是真的只以正庚烷或异辛烷来混合，所以有些燃油再渗合其它添加剂时的辛烷值可以超过 100，可以为负。

辛烷值愈高，代表抑制引擎震爆能力愈强，但要配合汽引擎之压缩比使用。

辛烷值是决定汽油引擎能否发挥其设计性能的重要指标，而引擎设计变数中的压缩比是决定辛烷值是否符合其需求的重要参数。当引擎在压缩行程中，油气体积变小，其压缩比率越大，压力越大，温度越高，此时所选用之汽油，必须在此条件下，仍不会引发自燃，如果火星塞尚未点火之前，油气产生自燃现象，则在动力行程中会产生火焰波互相冲击，造成引擎爆震，汽油对此爆震程度之量测指标称为辛烷值。

辛烷值越高抗爆震程度越高，由于引擎设计不断精进，汽车制造厂以提高引擎压缩比来缩小引擎体积，增加单位体积所能产生之马力。目前最普通的压缩比在九至十一。压缩比愈高，理论上引擎效率愈高，燃烧愈干净，不过高压压缩之汽车也会产生震爆 问题，且高压压缩汽车在高燃烧效率下，在废气成分 中，一氧化碳含量较少，但其它氮氧化物比例反较低压缩引擎稍高。

辛烷值愈高之汽油将可使高压压缩比，高性能之车种，展现引擎原设计之高马力，高扭力性能，同时可以发挥省油之效果 。亦即高压压缩比之引擎需要高辛烷值之汽油，以耐更高的压力与温度，以避免影响汽车之驾驶性能及爆震损害引擎，且可降低排气中之一氧化碳含量。若高压压缩比引擎使用过低之辛烷值汽油，行车时容易产生爆震现象(不正常燃烧，引擎有噪音)，且易造成引擎爆震无力，引擎过热，加速磨损，长期会损害引擎，且耗油 。但提高辛烷值必须提高汽油内芳香烃之比率，若低压压缩比引擎使用过高之辛烷值时，会使燃烧温度过高，引擎过热，烧坏排汽门，不会增加马力，不会省油，会发生燃烧不完全，增加废气中之芳香烃类排于空气中，反而增加空气中之致癌物，所以不鼓励使用 。选用汽油应依照原厂建议，车辆选用之汽油辛烷值只能比原厂建议值高，不能低，适合最好。

高级汽油含铅，铅对引擎排气阀有润滑作用，故原使用高级汽油之车辆改用无铅汽油时，首先必须确认引擎排气阀座是否经过硬化处理，若尚未经过硬化处理，则可采取以下任一方式解决：(1)应进行排气阀座硬化处理。(2)在无铅汽油中加入适当抗排气阀座磨损凹陷之添加剂。(3)原使用高级汽油之车辆，排气阀座上已有一层润滑薄膜，故改用无铅汽油后尚可维持一万公里左右，不会明显凹陷。

汽油品质规范中之蒸气压直接影响汽油之启动性能，蒸气压代表汽油挥发能力之尺度。汽油挥发性强，容易点爆启动，但太强，会损耗增加，且污染空气，甚至在油管内形成气障，阻碍汽油流动，造成熄火。在冬天时汽油蒸气压大，则引擎冷时较容易启动，但引擎已热，熄火后，再度启动时，此种蒸气压大之汽油易使引擎汽缸吸入过浓油气，反而难以启引擎。在夏天时，温度高，冷车时启动较容易，但热车时启动较困难，因汽油容易过浓而引起气障而熄火，故夏天(4 月 1 日 至 10 月 31 日)必须供应具较低蒸气压之汽油(62KPa=62000 帕，1 帕=1 牛顿/米²)，冬天(11 月 1 日 至翌年 3 月 31 日)必须供应具较高蒸气压之汽油(69KPa)。衡量油品挥发程度的指标称为雷氏蒸汽压(RVP)，该指数愈高，代表挥发性愈强。目前我国环保署订定的汽油雷氏蒸汽压上限为 9PSI(pounds per square inch 磅/平方吋 约 63KPa)。98 无铅汽油雷氏蒸汽压为 6PSI(约 42KPa)，过低会发生冷车启动困难，中油已提高至 7PSI(约 49KPa)，只要增加轻质油料掺配量即可改善。

良好之汽油品质必须(1)抗震爆性能良好。(2)启动性质良好。(3)暖车迅速。(4)加速能力强。(5)耗油量少。(6)引擎运转平稳。(7)防止气障。(8)抗腐蚀性良好。(9)不易变质或生胶。

提高汽油辛烷值的方法一般有两种：

2) 另一种方法是采用含有高辛烷值烃类成分的汽油炼制工艺汽油辛烷值改进剂

在汽油中添加新的组分—辛烷值改进剂是提高汽油辛烷值的有效方法。其中讨论最多的辛烷值改进剂是醚类和醇类化合物。

(1) 醚类辛烷值改进剂

甲基叔丁基醚(MTBE)是开发和应用最早的醚类辛烷值改进剂。自 1979 年美国环保局批准将MTBE 作为无铅汽油添加剂使用以来，它在美国已广泛用于调和汽油中。MTBE 的沸点比较低，将其调入汽油后使汽油的馏程温度降低。这一效应给生产超高辛烷值汽油的炼油厂带来了很大的经济效益。同 MTBE 一样，把乙基叔丁基醚(ETBE)调入汽油中，相当于在汽油中调入了乙醇。ETBE 不但在提高汽油辛烷值的效果方面比MTBE 好，而且还可以作为共溶剂使用。ETBE 的沸点较高，与烃类相混不生成共沸化合物。这样既可以减少发动机内的气阻，又可降低蒸发损失。ETBE 不仅使汽油的辛烷值得以提高，而且使汽油的经济性及安全性都比添加 MTBE 的汽油要好，因此它具有很大的市场潜力。叔戊基甲基醚(TAME)既可以提高汽油的辛烷值，同时也有效地利用了 C5 烯烃。二异丙基醚(DIPE)与 MTBE 相比具有许多优点。虽然其辛烷值(105)比 MTBE 稍低，但 DIPE 的雷德蒸气压仅为MTBE 的一半。美国环球油品公司已经成功地开发出了生产DIPE 的新工艺。

(2) 醇类辛烷值改进剂

醚类辛烷值改进剂主要有异丙醇/甲醇混合物、叔丁醇/甲醇混合物和乙醇等。异丙醇是由丙烯与水反应而得，用于调和汽油的异丙醇绝大多数是由FCC 丙烯生产的。由于原料(FCC 中C3 馏分和水)和调和组分甲醇的价格较低，所以此类混合物具有较大的市场潜力。叔丁醇的溶解性较好，可以作为甲醇的共溶剂。叔丁醇和甲醇的混合物可用于增加汽油的辛烷值，其最好的调和组成为 50：50(体积比)。叔丁醇可由异丁烯水解而得，原料费用相对较低，生产这种改进剂也很有吸引力。乙醇也可以作为汽油调和剂来应用，乙醇的辛烷值非常高，而且也不需要其它较大分子的醇作共溶剂，它可以使成品油的辛烷值提高 2~3。这就意味着在汽油中加入 10%的乙醇可使调和汽油升级，经济价值极为可观。

(3) 其它类辛烷值改进剂

目前，锰基抗爆剂主要有甲基环戊二烯三羰基锰及环戊二烯三羰基锰两种，甲基环戊二烯三羰基锰(CH₃C₅H₅Mn(CO)₃)简称 MMT，1953 年由美国乙基公司开发，1974 年至 1977 年间被用于无铅汽油，于 1995 年 7 月 17 日，美国环保局批准乙基公司的 MMT 用于无铅汽油。环戊二烯三羰基锰(C₅H₅Mn(CO)₃)是一种与 MMT 类似的锰基抗爆剂，在提高辛烷值功效上，与 MMT 不相上下，只是凝点较 MMT 要高，常温下呈固态，需要配成溶液方可用。

为了开发适用的锰基抗爆剂生产技术，国内许多科研单位及生产厂家都有在致力于该项课题的研究。其中南开大学率先研制成功。产品主要由环戊二烯三羰基锰为主剂，协同能改善发动机综合使用性能的多抗爆剂副剂组成。其主剂环戊二烯三羰基锰的研制开发，是我国来源丰富的廉价煤焦油苯前馏分和乙烯副产碳五馏分分出的环戊二烯为主要原料，由于原料直接选用副产品下脚料，使产品成本大幅降低，价格上具有较强的竞争力。对于主剂的合成，国外多采用单釜间歇合成法或一步合成法进行生产。前者生产复

杂、效率低、单位产量能耗高；后者反应在300多大气压CO、H₂苛刻条件下进行，设备要求高。而南开大学克服上述不足，提供一种适合国情、反应条件比较缓和的分步连续合成法，该工艺具有投资少、生产效率高、便于操作、关键过程可实现自动化控制等优点。该产品经中国石化科学院、国家石油产品质量监督中心等国家法定及权威单位进行抗爆试验，加剂 18mg/L(锰含量)，可使 90 号汽油提高到 93 号。经交通部汽车运输行业能源利用监测中心测试，加剂后的 90 号汽油，使尾气中CO、CH 分别减少 17.1%、18.2%，具有节能和减少汽车尾气排放有害物质的功能。

据美国专利报道丙二酸酯添加剂可以提高汽油的辛烷值。这种添加剂不会增加发动机的磨损(如铁化合物那样)，不损坏尾气催化转化器(如锰化合物那样)，不违背防污染法规，而且加水后也不发生相分离。

对汽油进行改质是世界石油化工行业发展的必然趋势，该发展趋势将导致更多的先进技术被开发出来。我国的炼油企业应重视提高汽油辛烷值技术的开发与应用，不断提高汽油的质量，使炼油行业产生更好的经济效益和社会效益。

辛烷值是车用汽油最重要的质量指标，它综合反映一个国家炼油工业水平和车辆设计水平，采用抗爆剂是提高车用汽油辛烷值的重要手段。抗爆剂主要有烷基铅、甲基环戊二烯三羰基锰(MMT)、甲基叔丁基醚(MTBE)、甲基叔戊基醚、叔丁醇、甲醇、乙醇等。无公害抗爆添加剂是今后发展的方向。

四乙基铅是 1921 年发现的，1923 年开始在车用汽油中使用，是直至 1959 年被人们唯一使用的辛烷值改进剂。1960 年四甲基铅进入抗爆剂市场，催化重整工艺的发展使其使用量迅速增加。目前四甲基铅、四乙基铅及其化学混合物和物理混合物仍作为重要抗爆剂在某些地区广泛应用。烷基铅抗爆剂具有工艺简单、成本低廉、效果突出的优势，所以一直是效率很高的辛烷值改进剂。从使用性能与经济效果来看，目前还没有一种比得上烷基铅的抗爆剂。可以预见，一旦铅微尘能有效控制，烷基铅抗爆剂将继续服务于人类。

随着汽车废气排放控制及保护环境的需要，国际上已经限制向汽油内加烷基铅，并逐步实现汽油低铅化和无铅化。美国、加拿大、澳大利亚等国汽油无铅化推行较快，西欧汽油正向低铅化发展。据报道，1990 年西方国家汽油耗量的 55%为无铅汽油。烷基铅抗爆剂限制使用，将促进非铅抗爆剂及炼油加工深度的研究与发展。

人们对非铅抗爆剂的探索曾进行过不懈努力。芳香胺及其他含氮化合物的研究表明，尽管其具有一定的改进辛烷值的效果，但是由于其加入量大、毒性、排放等问题，尚未形成商品。

1959 年美国一家公司向市场推出了甲基环戊二烯三羰基锰，作为四乙基铅辅助抗爆剂，后来作为单独抗爆剂使用。该剂有效地提高了汽油辛烷值。但有研究认为，MMT 在发动机燃烧室内表面形成多孔性沉积物，使火花塞寿命缩短，容易造成环境中锰含量上升，美国于 1978 年停用 MMT。尽管 MMT 有很多缺点，但是它毕竟是继烷基铅之后研究出来的高效抗爆剂。

20 世纪 70 年代国外出现过含氧化合物作为汽油新的调合组分，其中比较重要的有甲醇、乙醇、甲基叔丁基醚和叔丁醇，它们都具有相当高的无铅辛烷值和调合辛烷值，这就为寻求新的汽油调配方案提供了方便，但它们分别存在着挥发性、互溶性、腐蚀性、毒性和废气排放以及经济性等问题。

MTBE 作为汽油添加剂已经在全世界范围内普遍使用，但其有毒性，对但对环境造成了一定的污染，并对发动机有一定的腐蚀性。最近，美国加州以污染水质为由，禁止使用 MTBE，美国国家环境保护部门也有类似动作，美国已开始限制 MTBE 生产及应用，美国发生了对 MTBE 的恐慌，在近期内已经扩散到欧洲和亚洲。

醇类用作汽油添加剂由于含有羟基而显示出不良效果，但甲醇、乙醇、丙醇和叔丁醇等低碳醇或其混合物用作汽油添加剂具有 MTBE 相似功能，还有价格优势，用作汽油调合剂。目前，美国和南美正成功地将乙醇用于汽油调合剂。乙醇辛烷值非常高，而且也不需要其它较大分子醇作共溶剂，可使成品油辛烷值提高2~3 个单位，这由基础油的烃类类型和辛烷值决定。这就意味着，在汽油中加入 10%乙醇可使调合汽油升级，经济价值极为可观。由于乙醇价格较高，其应用受到一定限制。在美国，由于政府对乙醇实行税收优惠，因此其应用比较广泛。然而，醇类辛烷值改进剂的使用还存在着问题。当汽油含水时，会发生相分离，而且甲醇和乙醇蒸汽压高，使用这种改进剂对环保及经济不利。

目前我国正重点推广车用乙醇汽油，这将为我国积极、稳妥地推广使用车用汽油，规范产品混配，起到保证作用。乙醇汽油技术在国外已十分成熟。目前，国外使用车用乙醇汽油的国家主要是美国和巴西，欧盟国家也使用车用乙醇汽油。

此外，目前也有专利报道，采用二茂铁、聚异丁烯基丁二酰亚胺、聚异丁烯钡盐等可组成一种具有抗爆功能，无毒，安全，稳定性好的无铅汽油抗爆添加剂。该添加剂用量小，成本低，使用方便，可提高辛烷值。聚异丁烯基丁二酰亚胺一般采用低卤素聚异丁烯基丁二酰亚胺。

汽油中掺入高辛烷值的组份 ——醚类汽油

甲基叔丁基醚 (MTBE) 甲基叔戊基醚 (TAME)

MTBE 被国外称为第三代石油化工品，大量用于汽油添加剂，少部分用于高级高纯度异丁烯生产的中间原料和丁烯等抽提剂，低剂量的有机化合物甲基叔丁基醚 (MTBE) (无铅汽油的含氧添加剂) 的毒性大，以及在大气中形成可吸入颗粒物的重金属和有机卤族污染物的毒性。华盛顿讯：国会将在这个星期对纽约的几宗水污染案件进行审理。评论家们说，由于水资源继续受到环境污染的威胁，居民在净化水方面所花费的费用很大。

以甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚和乙基叔丁基醚为代表的醚类产品虽然具有较高的掺合辛烷值、与水的互溶性低等优点，但存在着原料供应量不足和原料成本高等问题。另外，醚类产品对土壤及地下水源具有潜在危害，一些国家及地区已限制使用。

醇类汽油

另外，作为参考，其他国家如巴西普遍使用 10%含量的乙醇汽油，在日本，法规要求乙醇含量不得超过 3%(因为日本业界的共识是 3%乙醇对车辆及动力性无任何不良影响)。欧洲乙醇汽油中乙醇含量通常为 5%。总之，对乙醇汽油的研究目前并不深入。

从二十世纪七十年代到八十年代，为了节约宝贵的石油资源，挽救人类赖以生存的环境，车用油经历了一场世界性的质量革命，其标志是提高汽油的辛烷值和汽油的低铅直至无铅化。为了弥补由于限铅所造成的汽油辛烷值下降，人们开始寻找其他辛烷值掺合组分。在汽油中掺入含氧化合物是提高汽油辛烷值的有效方法之一。通常使用的含氧化合物是醇类和醚类。醇类以甲醇、乙醇和叔丁醇为主，叔丁醇一作为甲醇的共溶剂。但醇类的水溶性很高，遇水汽油分离，对发动机性能造成负面影响，因而醇类的使用在一定程度上受到了限制。醇类以甲基叔丁基醚 (MTBE) ，甲基叔戊基醚 (TAME) 和乙基叔丁基醚 (ETBE) 为代表。它们具有较高掺合辛烷值和较低的掺合蒸汽压，与水的互溶性低，还具有与汽油相近的热值是比较理想的辛烷值掺合组分。但 MTBE 资源有限，据有关媒体报道，MTBE 对土壤及地下水造成严重污染，对生产高标号无铅汽油，单纯采用工艺方法及 MTBE 作辛烷值改进剂的调和方法达到目标，比较困难或代价很高，如果加入大量混苯将造成环境污染，威胁人类健康。

进入二十世纪九十年代，为了提高汽油的辛烷值，除添加 MTBE 等醚类外，世界各国普遍增加了催化裂化汽油和催化重整汽油在车用汽油中的比重

乙醇汽油（eTHANOL）

由于乙醇分子中含有氧，其热值肯定低于汽油，所以，油耗高些是正常的。由于乙醇的辛烷值高于汽油，因此，乙醇可以作为添加剂，来提高汽油标号（其它醇类也类似，如广泛使用的MTBE 等）。河南，吉林等产粮大省为寻找存粮的其他出路，和降低成本的考虑，推行乙醇汽油。这是政府制订的政策，巴西等粮食较富裕的国家也是如此。具体操作上如果能再增加政府补贴，适当降低乙醇汽油的价格，使用户主动选择使用，似乎更易为百姓接受。高浓度乙醇对某些金属和橡胶部件有腐蚀，但添加于汽油中是不会产生腐蚀的。鉴于 97 号汽油的价格较高且不普及，我建议您还是在流量大的加油站选择使用 93 号乙醇汽油（因为汽油也存在氧化安定性，存储时间长会产生胶质，所以宜选择业务量大的加油站）。

部分地区必须使用乙醇汽油是政策规定，需要遵守。乙醇含量 10%的乙醇汽油的优点是排放会好些，辛烷值（汽油标号）会比添加前高（这是由于乙醇辛烷值高于汽油）。缺点是热值低于普通汽油（因含氧缘故），传说对铝部件有腐蚀（但本人不认为有腐蚀，因为高浓度乙醇才可能有腐蚀，10%不会），蒸发压力与汽油不同，会影响动力性。乙醇价格（即成本）并不便宜，需获得补贴才有竞争力。

添加抗爆剂

四乙基铅

四乙基铅（tetraethyl lead）提一种是在汽油中加入抗爆剂，另一种方法是采用含有高辛烷值烃类成分的汽油炼制工艺。在众多种类的抗爆剂中，人们发现四乙铅的抗爆效果特别显著，只要少量的四乙铅就能大大提高汽油的辛烷值，因此，从 1921 年起，四乙铅作为有效而又经济的汽油抗爆剂被广泛使用。

四乙铅是一种带水果香味、有毒的油状液体，它通过呼吸道、食道以及无伤口的皮肤进入人体，并且很难排泄出来。当人体内的铅累积到一定量时，便会使人中毒，轻度中毒会有头晕、头痛、没有食欲、疲倦、乏力、失眠和血压下降等症状；重度中毒时会发生腹部绞痛和神经系统错乱，甚至死亡。因此，含铅汽油对环境及人类造成的危害是很大的。由于现代社会汽车的拥有量在不断增加，为了保护环境、控制污染，许多国家都严格禁止使用含铅汽油，并制定了日趋严格的汽车废气排放控制标准和环境保护法规，我国已率先在北京市统一使用无铅汽油，并定于 2000 年全国统一使用无铅汽油。但是，无铅汽油的使用也存在一些新的问题。

易挥发。易溶于有机溶剂、脂肪和类脂质 自 1921 年四乙基铅抗爆剂被发现并于 1923 年在车用汽油中使用以来，直至 1959 年其仍是唯一被人们使用的辛烷值改进剂。1960 年四甲基铅进入了抗爆剂市场，催化重整工艺的发展使得四甲基铅的用量迅速增加。作为汽油抗爆剂，烷基铅具有工艺简单、成本低廉、效果突出等优点，但人们逐步发现由烷基铅调和的汽油在汽车尾气排放中会产生铅污染以及铅导出剂的污染。出于环保要求，国外已限制向汽油中添加烷基铅，并逐步实现汽油的低铅化和无铅化，美国、加拿大、澳大利亚等国家在无铅化汽油的推广方面进行较快。烷基铅抗爆剂的限制使用，促使了非铅抗爆剂的出现与发展。

因为其毒性较大，可经呼吸道、消化道和皮肤吸收。在密闭环境里清洗残液中含四乙基铅量较高的油罐，在高温通风不良的室内使用乙基汽油，在四乙基铅、乙基油或乙基汽油的生产和运输过程中意外滴漏等，操作者均可在短期内接触大量四乙基铅而引起的神经精神障碍为主要表现的急性中毒。车用汽油通常都用四

乙基铅作为防爆剂，这样的汽油— 1 做含铅汽油。含铅汽油使汽车排放的尾气中含有较高浓度的铅，对人体健康危害严重。鉴于此，我国已于 2000 年开始使用无铅汽油，相应的四乙基铅被一系列新型汽油防爆剂所取代。在我国，无铅汽油是指含铅量在 $0.013\text{g} / \text{L}$ 以下的汽油。所以说无铅汽油并非铅含量为零的汽油，因此，汽车尾气中仍然含有少量的铅。农村居民，一般从空气中吸入体内的铅量

每天约为 1 微克；城市居民，尤其是街道两旁的居民、每天吸入的铅量会大大超过这个数值。

目前，无铅汽油中取代四乙基铅的新型防爆剂主要有：芳香烃类、甲基叔丁基醚（MTBE）、三乙基丁醚、三戊基甲醚、羰基锰（MMT）、醇类

等，其中以 MTBE 用量最大。

汽车尾气的危害程度主要取决于汽油的成分。过去，车用汽油通常都用四乙基铅作为防爆剂，这样的汽油叫做含铅汽油。含铅汽油使汽车排放的尾气中含有较高浓度的铅，对人体健康危害严重。随着新型汽油防爆剂的研制和开发，现在我们已经有了不含四乙基铅的汽油，也就是无铅汽油。

无铅汽油是指含铅量在 $0.013\text{g} / \text{L}$ 以下的汽油。美国早在 1988 年就实现了车用汽油无铅化，我国于 2000 年 7 月 1 日起 全面停止使用含铅汽油，全国强制实现了车用汽油的无铅化。使用无铅汽油能够减少汽车尾气排放的铅化合物，使大气中铅的浓度明显下降，对保障和促进人群健康，特别是儿童健康有积极作用。此外，车内物理净化设施的使用，还可以进一步减少尾气中其他污染物的排放。

然而，无铅汽油并不等于无害汽油，主要原因有以下几点——

无铅汽油仍然含有少量的铅

无铅汽油并非铅含量为零的汽油，因此，汽车尾气中仍然含铅。铅可以影响人的多个系统，特别是神经、血液和血管系统，儿童对铅更敏感。铅主要影响儿童的神经行为功能和智力发育，使他们注意力不集中、记忆力降低、缺乏信心、抑郁、淡漠或多动，学习能力和学习成绩低于同年龄儿童。铅还可降低儿童的视觉和听觉功能。孕妇接触铅可致新生儿出生体重降低，婴儿发育迟缓乃至智力低下。

尾气的颗粒物中含有大量的苯并芘等多环芳香烃物质，它们是强烈的致癌物质，能随着呼吸进入人体，可以引起皮肤癌、胃癌和肺癌等。

除了铅之外，原来尾气中的各种污染物仍然存在

尾气中的一氧化碳可以影响人的神经系统和心血管系统，长期接触会导致神经衰弱征候群，并能影响后代的发育和生长。

尾气中的二氧化氮可以造成儿童小气道功能下降，动物实验发现其具有促癌作用，它还是形成酸雨的污染物之一。

此外，汽车尾气在强烈的日光作用下可以生成光化学烟雾。这类大气污染事件曾经在世界上很多国家的大城市发生过，并于 1998 年 10 月光顾过北京。光化学烟雾不仅可以引起眼睛红肿、流泪、头痛、喉痛、气喘、呼吸困难等，还可以降低大气能见度，使交通事故增加。

用于替代四乙基铅的其他添加剂还会带来新的潜在的健康危害

目前，取代四乙基铅的物质主要有：芳香烃类、甲基叔丁基醚（MTBE）、三乙基丁醚、三戊基甲醚、羰基锰（MMT）、醇类等，其中以 MTBE 用量最大。

MTBE 具有防爆性能，可提高汽油燃烧效率、增加辛烷值、减少尾气中一些有害物质的排放，它在汽油中浓度高达 15%，因此有学者认它是汽油的一种基本组分。无论是国内还是国外，MTBE 的使用量都相当大。据报道，美国年产量近 2000 万吨，我国年产量也达 30 多万吨。MTBE 的燃烧产物为二氧化碳和水，与其他成分相比安全性较高，但是 MTBE 能在机体脂肪中蓄积，其体内的代谢产物也有毒。

有关 MTBE 的毒性作用，动物实验有如下发现：它对结膜、巩膜等眼部组织有较强的致炎作用；它可导致鼻和支气管慢性炎症，并可能损伤肝、肾、肾上腺等脏器；它还具有遗传毒性等。

有关 MTBE 对人类健康危害的研究目前还很有限，而且结果也不一致。美国使用了含有 MTBE 的汽油后，陆续出现了一些中毒报告，患者主要表现为呼吸道和眼睛症状、胃肠道症状以及中枢神经系统症状。美国北卡罗来纳州职业和环境流行病学部认为，MTBE 对公众健康可能带来新的潜在的健康危害，该州于 1995 年 10 月暂停使用 MTBE。

MMT 同样具有抗爆性，并能增加汽油辛烷值，减少尾气中氮氧化物的排放，而且使用剂量较低，锰的含量最高只有 0.018g / L。尽管如此，根据美国环保局的调查显示，含 MMT 的汽油燃烧时，30% 的锰从汽车排气管直接排入大气，其中 99.9% 的锰转化为氧化锰排出并吸附在细小的颗粒物上，可被吸入人体。锰具有神经毒性，长期低浓度接触可使人的运动协调能力、视感知和运动速度发生改变。目前，欧盟和日本已经禁用 MMT。在美国也有 MMT 可能对汽车发动机排放控制系多年来，在人们实验过的许多金属和非金属抗爆剂中，锰基有机化合物是品质最好的抗爆剂之一，简称 MMT。MM T 可以在无铅汽油中有效地提高辛烷值，并且还有减轻发动机磨损的作用。但其最大的缺点是成本高，大约是铅抗爆剂的四倍，而且它还有破坏汽车尾气净化的作用，使得它在使用中存在争议。统产生危害的看法。

甲基环戊二烯三羰基锰 (MMT)

甲 在汽油中添加抗爆剂是提高汽油辛烷值的有效途径。

1959 年美国 Ethyl 公司在市场上推出了甲基环戊二烯基三羰基锰 (MMT)，作为四乙基铅的辅助抗爆剂使用，该抗爆剂能有效地提高汽油，特别是高石蜡烃组成的汽油的辛烷值。1990 年 Ethyl 公司以 Hitec3000 作为 MMT 商品使用牌号。

国外合成 MMT 的方法有高温高压两步合成法、常温常压两步合成法、高温高压一步合成法等。Ethyl 公司 1957 年公开的专利 US2818417 报道的一种合成 MMT 的方法，其具体步骤为：在氮气保护下，于反应器中加入四氢呋喃和金属钠，然后缓慢滴加新鲜蒸馏的甲基环戊二烯 (MCP)，再加入氯化锰粉末，反应后以减压蒸馏将生成双甲基环戊二烯基锰中间体分离出来，再将分离产物移入高压釜，通入 CO 进行羰基化，最后将得到的产物甲基环戊二烯基三羰基锰 (MMT) 加以蒸馏提纯。MMT 的产率以氯化锰计为 65.6%，以双甲基环戊二烯基锰计为 77.8%。此后该公司就 MMT 的生产工艺又申请了多项专利：1958 年公开的专利 US2839552 以氨基钠代替金属钠，与甲基环戊二烯 (MCP) 反应生成甲基环戊二烯基钠，再使之与氯化锰反应，制备双甲基环戊二烯基锰，然后再进行羰基化，得到甲基环戊二烯基三羰基锰 (MMT)；1990 年公开的专利 US4946975 用双甲基环戊二烯基锰、醋酸锰以及三乙基铝为原料，将形成的中间混合物进行羰基化，制备 MMT；1991 年公开的专利 US5026885 将无水醋酸锰、甲基环戊二烯 (MCP)、甲苯和三乙基铝加入配有搅拌器、冷凝器、气体进口和液体采样管的高压釜内，密封高压釜后分两次充入 CO，反应后用 10% 的盐酸溶液水解产物，以戊烷萃取 MMT。

MMT 在世界各地的发展

加拿大

加拿大是目前世界上 MMT 用量最大的国家，自 1977 年以来一直没有中断使用 MMT，尽管在 1997 年 6 月由于汽车制造商的反对，发生了限制 MMT 贸易的禁令，但经过有关司法程序，加拿大政府在 1998 年解除了有关禁令，并赔偿了乙基公司在此期间的损失。MMT 在加拿大二十多年的成功应用，为该添加剂在世界各地的推广树立了良好的典范。

MMT 对炼油工业的影响

MMT 可为炼油厂提供一种经济、有效的辛烷值改进剂。在无铅汽油中使用 MMT 不仅为炼油厂增加了汽油调合的灵活性，而且也提供了其他积极利益。预计 MMT 可为炼油工业提供下列利益：

1. 增加汽油调合的灵活性。

MMT 使炼油厂在生产清洁燃料时，有更多的选择，减少对高辛烷值组份的依赖，增加了汽油调合的灵活性。有利于炼油厂增产高标号汽油。

2. 较低的辛烷值改进成本

与 MTBE 相比，是极优良的调整介质。汽油中 18mgMn/L 限量浓度的 MMT 辛烷值增益相当于汽油中加入 10%MTBE 获得的辛烷值增益。

3. 降低重整装置苛刻度

因为 MMT 提高了汽油的辛烷值，所以允许炼油厂在较低的苛刻度条件下操作重整装置，这样，就可以加大重整装置处理量，提高液收率。大约下降 1 个 MON 辛烷值，可提高 1%液收率。

4. 减少加热炉的排放

重整装置较低的苛刻度减少燃料的需要量约为 3%，它也相应地减少了炼油厂的排放。

5. 有助于降低汽油中的烯烃含量

在催化裂化装置中，降低汽油烯烃含量，提高柴油收率的措施有可能会降低辛烷值，汽油辛烷值降低的代价依靠 MMT 补偿。

6. 减少原油的需要量

MMT 的使用可以降低炼油厂对原油的精炼程度，提高了收率，降低了能耗，有利于炼油厂优化资源配置，这就节约了原油。采用 MMT 可以减少原油的需要量约 1~2%，也是视 MMT 所加入的浓度而定。在美国，如果所有汽油都用 MMT 处理的话，估计节约原油 82,000 桶/天。估计去年中国已有 500 多万吨汽油调入 MMT，若不使用 MMT，而是依靠工艺方法达到相同的辛烷值的话，则要多消耗原油 20 万吨。

金属有机物抗爆剂虽然效果好，但金属氧化物系固体，不易排出气缸。即使利用导出剂，长期使用也势必造成金属积累引起的火花塞失灵、排气门寿命缩短和燃烧室积碳增加的问题。所以人们又在研究使用纯有机化合物作为抗爆剂。比如已在欧洲一些国家生产使用的一种简称 MMA 的抗爆剂，有相当好的抗爆性，但它的造价较高，在使用中也受到限制。我国使用较多的是一种简称 MTBE 的有机抗爆剂。这种抗爆剂在世界上应用得比较广泛。MTBE 加入汽油中对汽油的理化性质及密度都影响不大，而且具有良好的抗爆性，它的缺点是使汽油比较容易吸收水份，在使用、储运中应加以控制。MTBE 在汽油中的加入量各国规定不一，美国规定 11%，欧共体允许 15%。目前要找到一种完全满足全部条件和要求的添加剂还是不现实的，这就需要加入不同类型的添加剂以平衡达到不同的目的。汽油、柴油都是从石油中提炼制成。远古时期的动、植物遗体由于地壳的运动被压在地层深处，在高温、高压和缺氧的条件下，经过复杂的化学变化而逐渐形成

石油。石油的化学成分比较复杂，它不是由单一的元素组成的，而是由各种碳氢化合物构成的混合物。汽油的主要成分是烷烃，它的性质稳定，发热量大且不易氧化；汽油中的芳香烃的抗爆性强，这对汽油来说是好的，但它在柴油中就会使柴油的燃烧性能变差，对于柴油是不好的。此外，石油中含有的少量氮化物、氧化物和硫化物等，属于油料中的不良成分，在炼制过程中是要尽量设法去除的。从地下开采出来的原油在炼油厂里经过非常复杂的炼制工序，最终提炼出汽油、柴油和煤油等燃料。总的来说，经过加工达到了一定质量标准的汽油、柴油呈淡黄色透明液体状，密度比水小。汽油和柴油的气味有所不同，触摸感也不同，用手蘸一点汽油，手发凉，有涩感，汽油蒸发后皮肤发白；用手蘸柴油感觉滑腻，有油感。

备注：

- MTBE—这种产品已经在许多国家禁用，包括中国。
- TAME—这种产品已经在许多国家停止使用。
- ETBE—属于醇类燃料，会引起发动机许多的故障。
- 乙醇 —属于醇类燃料，会引起发动机许多的故障，还会形成甲醛的排放，对环境造成污染。
- MMT—是个有争议的产品，许多炼油厂正在避免直接浓宿形成，在美国只有 1%的汽油产品使用MMT，许多国家例如委内瑞拉已经开始禁用这种产品。 、

汽油的相关知识

汽油，主要成分是 C₄ ~ C₁₂ 烃类，为混合烃类物品之一。是一种无色或淡黄色、易挥发和易燃液体，具有特殊臭味。汽油不溶于水，易溶于苯、二硫化碳和醇，

极易溶于脂肪。工业上主要用作汽油机的燃料，也用于橡胶、制鞋、印刷、制革、油漆、洗染等行业，也可用作机械零件的清洗剂。

汽油有一个重要的物理特性，即它非常容易气化，挥发性强。有时我们用肉眼也能看到汽油液面有一层蒸腾着的雾气。1 升 汽油能挥发成 100~400 升蒸气，扩散到很大的空间。有时火源离开汽油似乎很远，但与汽油蒸气接触仍会引起燃烧。

汽油的成分比较复杂，主要是烷烃，从碳四到碳十二，其中以碳五到碳九为主。各种汽油的组分有不同，所以它们的理化常数也不一样，有一定的幅度，比如：沸点为 40~200℃，闪点为-58~10℃，比重为 0.67~0.71，爆炸极限约为 1.3~6%。

汽油是石油加工的重要产品之一，也是汽油发动机的专用燃料，主要用作汽车、摩托车、快艇、直升飞机、农林用飞机的燃料。汽油的外观一般为水白色透明液体，密度一般在 0.70 -0.78g /cm³ 之间，有特殊的汽油芳香味，馏程一般为 30 至 180~220℃。商品汽油按该油在汽缸中燃烧时抗爆震燃烧性能的优劣区分，

标记为辛烷值 90#、93#、95#、97#或更高，号愈大，性能愈好。表征汽油内在质量的主要检验项目有：汽油的抗爆性（研究法辛烷值、马达法辛烷值、抗爆指数）、硫含量、蒸汽压、烯烃、芳烃、苯含量、腐蚀、馏程等。辛烷值是衡量汽油抗暴性大小的质量指标，包括马达法辛烷值和研究法辛烷值两种；并人为规定纯异辛烷（2,2,4-三甲基戊烷）和正庚烷的辛烷值分别为 100 和 0。分子量相近的不同烃类，其辛烷