

# 车用无铅汽油标准现状及其发展趋势分析

尹爽清<sup>1</sup> 周校平<sup>2</sup>

<sup>1</sup>神龙汽车有限公司 武汉 4300

<sup>2</sup>上海交通大学 机械与动力工程学院 200030

摘要: 为了提高发动机的动力性、经济性, 改善机动车的有害排放物, 本文从影响发动机运行的汽油品质参数入手, 论述了车用无铅汽油的评价指标, 详细介绍了国内外车用无铅汽油标准的现状及发展趋势。

## 前言

在全球石油资源日益枯竭、石油储藏量急剧下降的背景下, 中国对燃油的消费需求却在以惊人的速度增长。根据国家发改委能源所的预测, 到 2005 年, 我国原油需求量将达 2.48 亿吨, 然而, 这期间国内原油产量年平均增长率只能达到 0.7% 左右。到 2005 年, 全国原油产量约为 1.65 亿吨, 届时原油供需缺口约为 8300 万吨, 如果全部依靠进口, 中国原油市场对外依赖程度将高达 34%。与此同时, 由于大量石油产品被利用, 造成了很大的环境污染。有关资料显示, 按目前全世界汽车保有量约为 6.6 亿辆、新车年产量以 5190 万辆计算, 每年汽车排向大气中的有害物质高达 7 亿多吨。就目前情况来看, 全国汽车保有量平均以每年 12.07% 的速度增长, 机动车排放污染已经成为我国污染物的主要来源之一。为了减少汽油车有害物质的排放, 一方面可改进发动机的设计, 如改进燃烧室结构、进气系统和供油系统, 采用曲轴箱强制通风系统 (PCV) 等, 这样可减少有害排放物质 70% 以上。如果再采用汽车尾气净化装置 (催化转化器), 可使有害排放物质进一步减少 20%。另一方面, 燃料组分和一些性质也直接影响有害物质的排放。本文将具体论述国内外车用无铅汽油标准的现状及发展趋势。

## 1 车用无铅汽油的评价指标

汽油是乘用车发动机使用的主要燃料, 原油产地及其炼制方法, 对汽油的品质有很大影响。此外, 要改变这些品质参数, 又是一件复杂的工作。往往一个具有优良品质的汽油品牌, 从研究到上市, 要经历很长的时间。虽然对使用者而言, 只关心它

的价格和辛烷值, 而对发动机的研究者而言, 要关心的内容就更多了。值得指出的是要全面测定汽油品质参数是一件十分费力的事。下面仅介绍对发动机运行有较大影响的汽油品质参数。

### 1.1 抗爆性

在某些特定条件下, 火花式点火发动机气缸中的燃料—空气混合气会在局部火焰前锋到达之前自动着火, 这就引起“爆震”, 长期在“爆震”下工作的发动机易受到损害并大大降低发动机寿命。引起“爆震”的原因是多方面的。一方面与发动机设计有关, 如压缩比、点火时间、空燃比、涡流状态、配气正时、排气再循环率及燃烧室形状设计等。另一方面与燃料性质及大气状态有关。燃料抗爆性是衡量燃料抵抗爆震性能的尺度。

辛烷值是用来表示燃料发生敲缸 (Knock) 倾向, 也就是发生自燃 (Autoignition) 倾向的指标。人为地把异辛烷 (isooctane) 的辛烷值定为 100, 把正庚烷 (n-heptane) 的辛烷值定为零, 在标准的火花点火试验机上试验, 把异辛烷在异辛烷与正庚烷混合液中所占的百分比定义为被试燃料辛烷值, 此时被试燃料与混合燃料在试验机上应用时, 具有最接近的性能。实验室公认测定燃料抗爆性的方法是研究法辛烷值测定法和马达法辛烷值测定法。研究法辛烷值 (research octane number) 的试验条件是: 进气温度为 51.7℃, 转速  $n = 600 \text{ r/min}$ , 点火提前角  $13^\circ \text{ CA}$  (上止点前); 马达法辛烷值 (Motor octane number) 的试验条件是: 进气温度为 148.9℃, 转速  $n = 900 \text{ r/min}$ , 点火提前角  $19^\circ \sim 26^\circ \text{ CA}$  (上止点前), 由试验条件可知研究法辛烷值比较

适合于中、低转速时应用，马达法辛烷值适合中、高转速时应用。

这两种辛烷值的平均值，以  $(RON + MON) / 2$  表示，称为抗敲缸指数 AKI (antiknock index)。实际上，对燃料抗敲缸能力的最真实的评定是用道路辛烷值 (road octane number)，它是在汽车运行时用敲缸极限点火提前角 (Knock limited spark advance angle) 来评定的。试验表明：在发动机转速为低速时 ( $1\ 000 \sim 2\ 000$ ) r/min，道路辛烷值比较接近研究法辛烷值；在  $n = (1\ 500 \sim 2\ 500)$  r/min 的中速时，道路辛烷值接近抗敲缸指数；在  $n = (3\ 000 \sim 4\ 000)$  r/min 时，则接近马达法辛烷值。

为了提高汽油的辛烷值，可以应用抗敲缸添加剂，如四乙基铅 (TEL)，四甲基铅 (TML) 和有机锰化合物 (MMT, methylcyclopentadiene manganese tricarbonyl)。此外，在汽油中加入 7% 的甲基叔丁基醚 (MTBE, methyl-t-butyl ether) 可使研究法辛烷值增加 2~3 个单位，使马达法辛烷值增加 1~2 个单位。近年来，有人将有机铁 (如二茂铁) 加入汽油中作为抗爆剂使用。但加入 TEL、TML 可以毒化三元催化剂，加入 MMT 可使 HC 排放增加，最近的研究表明 MTBE 对环保也有负面影响，而有机铁在燃烧后生成的氧化铁会增大发动机的磨损，造成电火花塞短路等问题，对发动机带来不利影响。因此汽油辛烷值主要靠成分 (各种烃类) 的调合配比来保证。

## 1.2 挥发性

在多数点火式内燃机中，汽油以液体形式经喷射器与空气混合，在进入发动机前部分气化。因此，挥发性是车用汽油的一个重要特性。如果挥发性过大，一方面在高温运转时会形成太多的油蒸气，使发动机功率损失，运转不稳或停机，称之为“气阻”。另一方面会使蒸发损失增加，导致挥发性有机化合物 (VOC) 和烃类 (HC) 污染大气环境。如果挥发性过小，会使燃料蒸发不充分而造成发动机冷启动困难。一般通过蒸气压和馏程表征汽油的挥发性，美国还采用气/液比表征。

**汽油的馏程曲线** (D86 曲线) 对发动机的起动力性能、瞬态工况和加油时的蒸发排放关系极大。挥发性过大的汽油常常导致气障，甚至短暂的停车后，会发生驾驶员所称的惰转粗暴性，回火以后汽车行

驶后加速度明显下降，以及循环功率的脉动等问题。采用燃油系统闭环控制 (用  $O_2$  传感器反馈控制)，可以减轻以上缺陷，然而，在暖机时，闭环控制不起作用，与开环控制一样，主要靠合理匹配进入空气温度和 D86 曲线。

另一种判断汽油挥发性的方法是使用雷特蒸气压力 (Reid vapor pressure) 或气液容积比；雷特蒸气压力是将汽油放在一密封容器内，上面有四倍于液体容积的大气容积，在温度为  $37.8^\circ\text{C}$  时测出的油蒸气压力。

由于挥发性直接影响环保要求，因此一些国家对此要求十分严格，如美国 ASTM D 4814 标准将蒸气压和蒸馏特性划分为 6 类；美国各州按 12 月 (其中 9 月份为上半月和下半月两部分) 要求不同的挥发性；对臭氧非达标区的个别城市及蒸气压还有更严的规定，可见环保对挥发性要求之严。

## 1.3 安定性

汽油安定性一般通过实际胶质和诱导期表征。

**实际胶质**是在规定条件下测定燃料蒸发后和通过正庚烷清洗后的残余物量。正庚烷可除去可能加入到燃料中的添加剂和不挥发油等溶解于正庚烷的物质。过量胶质会造成发动机进气歧管阻塞，减少此部位的截面积，因输油量不足造成发动机功率下降，油耗上升。另外也会造成进气阀的沉积阻塞，胶质碳化后严重时使进气门关闭不严，导致发动机动力经济性下降。胶质过大也会使发动机气缸、活塞顶部、活塞环槽和火花塞等部位积炭增加，引起早燃或功率下降。

**诱导期**作为燃料储存时对抵抗胶质形成的一种指示。但是诱导期与燃料储存时形成胶质的相关性在不同储存条件下和对不同燃料有显著差异。

世界各国对实际胶质的要求基本一致。我国对诱导期要求较严，这与我国燃油储存期相对较长有关。为满足诱导期的要求，一般均加入抗氧化剂。我国 1997 年汽油抗氧化剂总耗就接近 800 吨，其中 90 号汽油消耗最多，占总量的 60% 以上，这与 90 号汽油的催化裂化生产工艺有关。

## 1.4 腐蚀性

汽油腐蚀性一般通过硫含量和铜片腐蚀表征。在我国车用无铅汽油标准中还规定硫醇硫和水溶性

酸碱等项目。

**硫含量**是汽油中与腐蚀和环保有关的重要项目。所有硫化物在燃烧后生成的SO<sub>2</sub>和SO<sub>3</sub>排放至大气中污染环境，并且在与生成水相遇后会产生具有腐蚀性的酸性物质，腐蚀发动机及曲轴箱部件。近年，随着环保要求的严格和汽车工业的发展，汽油汽车上普遍安装了电子喷射及尾气催化转化器，它们会提高发动机效率并大大降低排放污染。但是硫会导致催化转化器的催化剂对有毒排放物转化效率降低，并可导致高温尾气氧传感器灵敏度下降而使排放增加。最新研究表明，随着硫含量的下降，排放污染物均有所降低。

另外，硫含量还影响现代汽油发动机汽车现场排放诊断的准确性，导致车辆行驶后期因诊断错误而引起排放增加。总之，硫含量是现代汽车对汽油的重要指标。世界各国汽油标准中硫含量均呈下降趋势。

### 1.5 汽油组分

**苯**是公认的致癌物，它在汽油中由于蒸发和燃烧、尾气排放进入大气，给人类的健康带来直接影响。因此，欧盟、英国、澳大利亚和俄罗斯汽油标准中均对该指标加以限制，一般规定为不大于5% (v/v)。但是作为环保要求，各国政府及有关机构还可作出更严格的限制。

芳烃是一种具有较高辛烷值和高热值的汽油调和剂。但是它燃烧后会致致癌物苯的形成，并易增加燃烧室的积炭而增大CO<sub>2</sub>的排放。有人将汽油中苯含量和芳烃含量与尾气中苯的排放量归纳成以下经验公式：

$$BEE = 1.884 + (0.949 \times \text{苯}\%) + [0.113 \times (\text{芳烃}\% - \text{苯}\%)]$$

其中BEE为尾气中苯的排放量(Benzene Exhaust Emission)。因此，降低汽油中芳烃含量必将因减少尾气中苯的排放而有利于环境。

**烯烃**是一种具有较高辛烷值的汽油调和组分。但它是比较活泼的烃类，挥发到大气后因发生光化学反应而加速臭氧的形成，使环境受到严重污染。另一方面，由于稀烃对热的不稳定性，它易使发动机和发动机进气系统形成胶质和积炭。由于我国炼油加工手段与国外不同，催化裂化汽油是主要调和组分，因此我国车用汽油中稀烃含量较高。随着今

后重整、烷基化和异构化等高辛烷值调和组分的增加及降低催化裂化汽油稀烃含量的催化剂的工业应用，我国汽油中的稀烃含量会进一步下降。

为了降低汽车尾气中的CO和NO<sub>x</sub>，从20世纪90年代开始，美国一些CO排放超标地区在汽油中加入含氧化合物，主要是醚类和醇类含氧化合物，而醚类以甲基叔丁基醚(MTBE)为主。近年来，我国一些汽油生产厂为了提高辛烷值(在辛烷值卡边时)，也加入一些MTBE，1997年其消耗量为20万吨左右。由于该化合物成本高，热值比汽油低，不宜大量加入。如在严重污染地区，可由地方标准规定必须加入量。

为了改善汽油的综合运用性能，在其中还应用许多添加剂，例如抗氧化添加剂(阻止胶质生成与氧化)、抗腐蚀添加剂(防止对铁系金属腐蚀)、抗结冰添加剂(燃油系统结冰)、清洁剂(防喷嘴、进气门上生成沉积物)、染料(安全措施)等等。

为了减少汽油发动机喷嘴、进气阀、火花塞和燃烧室的积炭，延长发动机的寿命，国外现代汽车的汽油中都加入汽油清洁剂。美国清洁空气法修正案(CAAA)211L章关于汽油清洁剂的规定于1996年6月正式公布，1997年1月1日正式实施，要求全美销售的汽油必须加入清洁剂。由于我国汽油中稀烃含量较高，加入清洁剂对清洁喷嘴、进气阀和燃烧室表面由高稀烃汽油形成的胶质有重要作用，特别有利于电喷汽车的正常工作。

## 2 国外车用无铅汽油标准现状及发展趋势

车用汽油质量的提高是随着发动机设计改进和环保对排放要求的严格及炼油工艺的进步而提高的。从国外发展的历程来看，一般经历了三个阶段：

高标号化——提高汽油的辛烷值；

低铅或无铅化——减少汽油含铅量，并逐步使用无铅汽油；

组分优质化——控制汽油的组成(如限制汽油中苯和总芳烃含量、稀烃含量、硫含量和氧含量)和挥发性(馏程和蒸气压)。

### 2.1 车用汽油高标化

车用汽油高标化是指汽油抗爆性的提高。我们知道，提高发动机比功率和降低油耗的重要途径之一就是提高发动机的压缩比。压缩比提高后，燃料

在发动机内燃烧时产生爆震的倾向也随之增加，因而需要使用辛烷值较高的汽油。例如，当压缩比由 6 增加到 8 时，发动机的功率提高约 14%，油耗降低约 12%。不过压缩比超过 10 后，节油效果不大，反而因热负荷大大增加而使燃烧温度升高，产生较多的 $\text{NO}_x$ 。一般来说，压缩比每增加 1 个单位，相应需要提高汽油辛烷值 6~8 个单位 (RON)。国外大量生产的汽车的压缩比已提高至 8.2~9.5 之间，而汽油的辛烷值则在 90~97 (RON) 之间。

## 2.2 车用汽油低铅和无铅化

作为主要抗爆剂的四乙基铅燃烧后排放到大气中，有 85% 以上直接污染环境，有害人类健康。它的危害是损伤人体的神经系统，可导致高血压引起的心血管疾病。由于汽车排放含铅烟雾密度大于空气，在地面一米左右浓度最大，因此对儿童危害最大，他们铅吸收量大大高于成人。医学研究表明，儿童血液中铅含量每增加  $10 \mu\text{g}/100\text{mL}$ ，智力发育就会下降 7%，达到  $60 \mu\text{g}/100\text{mL}$  时，就会发生由于智力障碍而引起的行为异常。因此降低汽油中铅含量，实现汽油无铅化是直接关系到人类健康的大事。

另外，为了减少汽油燃烧排放对大气的污染，在汽车上一般装有尾气催化转化器，汽油中铅在燃烧后会使得催化器中的催化剂中毒而使转化器失效。因此，对装备催化转化器的汽车必须使用无铅汽油。

## 2.3 组分优质化

燃料中苯、芳烃、稀烃、硫、含氧化合物等组分以及蒸气压和馏程等性质也直接影响有害物质的排放。汽油组分优质化，或称为新配方汽油就是对以上七种组分性质进行一定限制，以从燃料角度降低汽车有毒物质排放。

美国 1990 年发布的空气清洁法修正案 (CAAA) 首先作出了改变汽油组成以减少排放和改善空气质量的的规定，并引导了全球趋势。

1995 年由于进一步改进大气质量的需，美国又开发了新配方汽油，对汽油的组成成分进一步加以限制 (表 1)。规定汽油组成成分的主要原因是担心汽油泄漏以后生成臭氧。稀烃、芳香烃、甲醛生成臭氧的活性较高，苯则由于毒性大要严格限制。但汽油中稀烃和芳香烃含量不可过低，否则辛烷值上不去，如果都不要芳烃、稀烃和含氧化合物，那

么高辛烷值无铅汽油只能依靠异构烷烃 (烷基化和 C5-C6 异构化汽油) 组成，其辛烷值只能达到 92-93RON，达不到 95RON，而且资源有限，不能大批量生产，这是排放和辛烷值要求之间的矛盾。

表 1 美国的新配方汽油

项目	联邦 1995 年	联邦 1996 $\text{NO}_x$	联邦 1990 $\text{NO}_x$ (对比用)
氧含量/w%	>1.5	>2.7(夏)	1.8-2.2(冬)
硫含量/w%	低于1990年水平	<0.005	<0.03
苯含量/ $\phi$ %	<1.3	<1.2	<1
芳烃/ $\phi$ %	<27	<30	<25
稀烃/ $\phi$ %	低于1990年水平	<10	<5
蒸气压/kPa	<51-57.2(夏)	<48.2(夏)	<55.1(夏)
馏程			
50%点/ $^{\circ}\text{C}$	—	<104	—
90%点/ $^{\circ}\text{C}$	低于1990年水平	<166	—

美国三大汽车厂和 14 个石油公司正在实施一项汽车-油料-空气质量改进研究计划，这项研究已持续多年，至今还在进行之中，然而已经得出以下 4 个基本结论：

(1) 即使把汽油中硫含量的体积分数从  $466 \times 10^{-6}$  减少到  $40 \times 10^{-6}$ ，短期内并不直接影响发动机排放，但改善了三效催化器的催化效率和使用寿命，从而改善了排放，HC 排放可减少 16%，CO 排放减少 13%， $\text{NO}_x$  排放减少 9%。

(2) 降低 90% 馏出点的温度  $T_{90}$ ，可使 HC 排放减少，这是因受重 HC 成分不完全蒸发和氧化的影响减少之故。

(3) 加 15% MTBE 可以减少 CO 和 HC 的排放，这是因为 MTBE 本身含氧。

(4) 减少汽油中芳香烃的含量，可使 CO 和 HC 排放有明显减少。

实际上，以上研究结论就是美国新配方汽油生产的理论依据。

欧洲由于国家多，差别较大，减少汽油车排放污染的重点放在发动机的改进上，欧洲议会也对今后汽油质量十分关注，它所批准的汽油规格见表 2。

表 2 欧洲议会批准的汽油规格

项目	2000 年	2005 年
苯含量, % (v/v) $\leq$	1.0	1.0
芳烃含量, % (v/v) $\leq$	42	35
稀烃含量, % (v/v) $\leq$	18	18
氧含量, % (m/m) $\leq$	2.3	1.3
硫含量, mg/kg $\leq$	150	50

世界三大汽车制造商协会（美国汽车制造商协会—AAMA、欧洲汽车制造商协会—ACEA 和日本汽车制造商协会—JAMA）提出了一个“世界统一燃料标准”。它将车用燃料分为 3 种类型：即对排放控制没有或只有较低要求（I 类）；对排放控制有严格要求（II 类）和对排放控制有更高要求（III 类）。与排放直接相关的项目见表 3。

表 3 世界燃料规范中车用汽油主要项目技术要求

	限值		
	I 类	II 类	III 类
硫含量, % (m/m) ≤	0.10	0.02	0.003
铅含量, g/L ≤	0.013	未检测出	未检测出
磷含量, g/L ≤	—	未检测出	未检测出
锰含量, g/L ≤	不许加入	不许加入	不许加入
硅含量, g/L ≤	—	不许加入	不许加入
稀烃含量, % (v/v) ≤	—	20.0	10.0
芳烃含量, % (v/v) ≤	50.0	40.0	35.0
苯含量, % (v/v) ≤	5.0	2.5	1.0
氧含量, % (m/m) ≤	2.7	2.7	2.7

综上所述，世界各国在推进车用汽油无铅化的同时，也开始关注汽油组分的优化，随着环保要求的提高，这一进程必然会加快。

### 3 我国车用无铅汽油标准现状及发展趋势

曾经有一段时间，我国车用汽油标准有三个，它们是 SH 0112—92 “汽油”、GB 484—93 “车用汽油”和 SH 0041—93 “无铅车用汽油”标准。其中 SH 0112—92 是 70 号含铅车用汽油标准，GB 484—93 是 90 号及其以上含铅车用汽油标准，这些标准的对比情况如表 4 所示。根据国务院国办发（1998）129 号文件的要求，我国于 2000 年 1 月 1 日起在全国范围内停止生产含铅汽油，2000 年 7 月 1 日起在全国范围内停止销售和使用车用含铅汽油。至此，SH 0112—92 和 GB 484—93 两个标准废止，同时在行业标准 SH 0041—93 的基础上，制定了新的无铅汽油国家标准，这便是目前实施的 GB 17930—1999 “车用无铅汽油”。2004 年，北京在 GB 17930—1999 和欧盟标准 EN228—1999（优级品）的基础上制订了北京市地方标准 DB 11/238—2004 “车用汽油”，从而形成了目前在北京地区执行 DB 11/238—2004 而在全国其他地方采用 GB 17930—1999 的局面。

表 4 中国汽油标准<sup>[2]</sup>

项目	70 号汽油 (MON)	含铅汽油 (RON)			无铅汽油 (RON)		
		90	93	97	90	93	95
中国标准	SH0112-92	GB484-93			SH0041-93		
抗敲缸性, 不小于							
RON							
MON	70	90	93	97	90	93	95
抗敲缸指数		85	89	92	85	88	90
含铅量/(g·l <sup>-1</sup> ), 不大于	1	0.35	0.45		0.013		
馏程 不高于/°C							
T <sub>10</sub> (10%蒸发温度)	79	70			70		
T <sub>50</sub> (50%蒸发温度)	145	120			120		
T <sub>90</sub> (90%蒸发温度)	195	190			190		
终馏点	205	205			205		
残留量/ρ%	1.5	2			2		
蒸气压/kPa 不大于							
冬天 (9 月 1 日至 2 月 29 日)	80	88			88		
夏天 (3 月 1 日至 8 月 31 日)	67	74			74		
硫含量/w% 不大于	0.15	0.15			0.15		
诱导期/min 不小于	480	480			480		
实际胶质/[mg·(100ml) <sup>-1</sup> ] 不大于	5	5			5		
腐蚀 (铜片, 50°C, 3h)	合格	1 级			2 级		
酸度/[mgKOH·100ml <sup>-1</sup> ], 不大于	3	3			—		
水溶性酸或碱	无	无			无		
机械杂质及水份	无	无			无		

在现行的排放标准中，对试验用燃料规定了基准燃料的技术要求。所谓基准燃料，系用精练成分配制而成。

#### 4 结语

随着汽车工业的加速发展，对车用燃料也提出了越来越高的要求。2005年北京市要执行欧 III 排放标准。欧 III 标准的概念是，烯烃含量要从 35% 降到 18%，硫含量要从 800ppm 降到 150ppm。到欧 IV 排放标准的时候，汽油中的硫含量降到 50ppm，芳烃含量要从 42% 降到 35%。从世界燃料清洁化的时间进度来看，我国现在和发达国家的标准相差了 8 年的时间。这也就意味着，我国要用更短的时间去走完欧美国家用 8 年时间完成的汽油清洁化之路。我国汽油的构成与国外不同，其中催化裂化汽油占

了 80%，因此，国外现成技术不能完全解决我国的问题。中国的燃料清洁化之路，只能靠我们自己来探索，要通过开发适用于我国炼油厂的清洁燃料生产技术，来实现质量升级，任务十分艰巨。近几年，我国开发了催化裂化技术、加氢技术、重整新技术和其他增高辛烷值组分的一系列技术。目前，满足欧 III 的技术基本上已经准备就绪，进入工业试验阶段，将陆续投入实施。现在正重点开发的是能够解决欧 IV 排放标准所需要的技术。经过改革开放 20 多年的发展，我国高辛烷值汽油的产量和质量都有了很大的提高，但与国外相比差距还很大，需要炼油行业加速前进，跟上国内汽车行业迅猛发展的步伐。参考文献（略）

（收稿日期：2005-04-29）