

姚春德, 彭红梅, 刘义亭, 等. 2008. 氧化催化转化器对甲醇压燃尾气中甲醛排放的影响 [J]. 环境科学学报, 28(6): 1047–1051  
Yao C D, Peng H M, Liu Y T, et al. 2008. Effect of oxidation catalyst on formaldehyde emission from methanol compression ignition [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(6): 1047–1051

## 氧化催化转化器对甲醇压燃尾气中甲醛排放的影响

姚春德\*, 彭红梅, 刘义亭, 李帅

天津大学, 内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072

收稿日期: 2007-05-08      录用日期: 2008-04-02

**摘要:** 在一台经过改装的压燃式发动机上, 采用柴油/甲醇组合燃烧(DMCC)模式进行了台架实验, 利用气相色谱分析技术检测了  $1800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时发动机尾气中甲醛的排放特性, 对比研究了负荷、甲醇掺烧比、排气温度、催化转化器对甲醛排放的影响。研究结果表明, 在压燃式发动机上采用 DMCC 模式, 低负荷运行时, 尾气中甲醛含量随甲醇掺烧比的增加而增多, 在甲醇掺烧比为 46% 时, 甲醛排放量达到  $180 \times 10^{-6}$  (体积分数), 催化后可以减少 25%~45%; 在中、高负荷运行时, 甲醛排放量随甲醇掺烧比的变化基本不变, 高负荷比中负荷运行时甲醛排放稍高。但尾气经催化处理后, 甲醛排放反而增加, 最高增加 1 倍。催化转化器的转化效果与排气温度密切相关, 当排气温度在大约  $300^\circ\text{C}$  以下时, 催化转化器可以降低甲醛排放量; 当温度为  $300^\circ\text{C}$ ~ $410^\circ\text{C}$  时, 催化后尾气中的甲醛排放较催化前有所增加; 当排气温度高于  $425^\circ\text{C}$  时, 催化后尾气中甲醛排放显著减少。

**关键词:** 甲醛; 氧化催化转化器; 柴油/甲醇组合燃烧; 发动机

文章编号: 0253-2468(2008)06-1047-05      中图分类号: X701      文献标识码: A

## Effect of oxidation catalyst on formaldehyde emission from methanol compression ignition

YAO Chunde\*, PENG Hongmei, LIU Yiting, LI Shuai

State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072

Received 8 May 2007;      accepted 2 April 2008

**Abstract:** A diesel engine was operated in a diesel/methanol compound combustion mode (DMCC) in bench tests. Gas chromatography analysis was used to detect the formaldehyde emission from the engine while it was operating at  $1800 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ . The influence of load, methanol ratio, oxidation catalytic converter and exhaust temperature on formaldehyde emission was investigated. The experimental results showed that the formaldehyde emission increased with the increasing of methanol proportion at low load, and its concentration reached  $180 \times 10^{-6}$  when the methanol proportion was 46% in thermo-value in the fuel. The formaldehyde was cut down about 25%~44% when an oxidation catalyst was used. The formaldehyde emission did not change much with the proportion of methanol in the fuel when the engine ran at the load higher than that medium ones, nevertheless, the formaldehyde emission was slightly higher at heavy load than that of medium one. However, under certain conditions, the formaldehyde emission was increased while using the oxidation catalyst. The transfer efficiency of the oxidation catalytic converter is dependent on the temperature of the exhaust. The formaldehyde emission from DMCC engine with an oxidation catalytic converter decreased at exhaust temperatures below  $300^\circ\text{C}$ , however, it increased between  $300^\circ\text{C}$  and  $410^\circ\text{C}$ . When the temperature was higher than  $425^\circ\text{C}$ , the formaldehyde was greatly reduced again.

**Keywords:** formaldehyde; oxidation catalyst; diesel/methanol compound combustion; engine

### 1 引言 (Introduction)

目前, 甲醇作为石油的现实替代能源, 得到广泛的重视并进行了诸多的研究。柴油/甲醇组合燃烧是一种新的燃烧模式, 利用电子控制单元实现在柴油机进气中喷射醇燃料形成部分均质预混合气,

进入气缸后由柴油引燃, 并与柴油进行混合燃烧, 以降低柴油机中高负荷时的  $\text{NO}_x$  和碳烟的排放。研究结果表明, 采用 DMCC 燃烧模式的发动机不仅可以成功替代部分柴油, 而且也实现了同时降低碳烟和  $\text{NO}_x$  排放的目的 (Yao et al., 2007)。与纯柴油模式相比, DMCC 燃烧存在未燃 HC 和 CO 排放较高的

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 50576064); 国家自然科学基金重点基金(No. 20533040)

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 50576064, 20533040)

作者简介: 姚春德(1955—), 男, 教授(博士); \* 通讯作者(责任作者), E-mail: aredyao@tju.edu.cn

Biography: YAO Chunde (1955—), male, professor( Ph. D. ); \* Corresponding author, E-mail: aredyao@tju.edu.cn

现象,经过催化转化器的作用,可以有效降低 HC 和 CO 的排放(姚春德等,2006).但是,在这些未燃 HC 中是否含有甲醛,甲醛的浓度多大,经过催化转化器是否可以消除甲醛,是我们应弄清楚的问题.

醇燃料内燃机尾气中存在醛类排放多的问题,燃用甲醇燃料的内燃机尾气中醛类的主要成分是甲醛.甲醛不仅毒性大,而且是光化学烟雾的主要成分,已经被世界卫生组织确定为潜在的强致突变物之一.因此,了解并控制甲醛排放,使其浓度满足环境安全的标准是甲醇燃料安全使用的重要前提,也是推进 DMCC 燃烧模式应用的必要保证.

朱天乐等(2002)对乙醇汽油的排放和三效催化转化器的转化效果做过研究,刘圣华等(2006)对甲醇汽油做过类似的研究,但是催化转化器应用于柴油机,对柴油甲醇尾气中非常规物排放的影响报道很少.为了使 DMCC 燃烧实现进一步的低排放,本文进行了氧化催化转化器对压燃式发动机尾气中甲醛排放影响的实验研究.国内外学者(Chao,

*et al.*, 2000; Leong, *et al.*, 2002)通常使用液相色谱仪(HPLC)对醇燃料内燃机尾气中醛类排放进行检测,该方法检测准确,可以同时检测甲醛、乙醛、丙烯醛、丙酮等多种羰基化合物,但 HPLC 价格昂贵、操作复杂,不适合大范围推广.本文实验使用价格低廉、操作简单的气相色谱仪,利用 2,4-二硝基苯肼(DNPH)的酸性饱和溶液与尾气中的羰基化合物反应生成腙衍生物,通过检测腙的方法检测醛类,该方法简单易行、具有高度选择性.

## 2 实验装置与方法 (Experimental equipment and methods)

### 2.1 实验设备及测试仪器

实验用发动机是由一台立式、直喷、水冷、四冲程柴油机改造而来的,在柴油机的进气歧管处分别安装 4 个低压喷油器用来喷射甲醇,由单独的甲醇燃料系统供给甲醇.表 1 为原柴油机主要技术参数.

表 1 490QDI 柴油机主要技术参数

Table 1 Fundamental parameters of 490QDI diesel

型号	缸径×行程 /mm×mm	排量 /L	压缩比	标定功率/转速 kW/(r·min <sup>-1</sup> )	最大转矩/转速 N·m/(r·min <sup>-1</sup> )	最低燃油耗 /(g·kW <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	烟度 /BSU
490QDI	90×100	2.54	18:1	45.6/3200	156.8/2240	228	≤4.0

实验所用主要测试设备有:CW160 电涡流测控机及发动机参数控制柜,控制发动机扭矩和转速;利用进气温度、排气温度和机油温度传感器来检测发动机的状态参数;2 台 FCM-05 瞬态自动油耗仪分别对柴油和甲醇消耗量进行测量;甲醛用气相色谱仪(SP3420)分析,氢火焰离子检测器(FID);催化转化器为专制的氧化性催化转化器,催化剂主要成分为贵金属铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd),基体为堇青石

蜂窝陶瓷,安装位置距排气歧管 76cm;甲醇喷射及控制装置自行设计.

### 2.2 燃料性质

本实验采用 DMCC 组合燃烧模式,在起动、暖车及小负荷工作时,发动机仅以纯柴油扩散燃烧方式工作,而在中高负荷时喷入部分醇燃料.本实验使用的纯柴油为市场油,甲醇燃料为纯度为 99.5% 的分析纯.表 2 为实验用甲醇的主要性能参数.

表 2 实验用甲醇的物化参数

Table 2 Properties of the methanol used in the experiment

CH <sub>3</sub> OH 含量	相对分子量	密度(20℃) (g·mL <sup>-1</sup> )	羰基化合物 (以 C=O 计)	酸度(以 H <sup>+</sup> 计) (10 <sup>-2</sup> mmol·g <sup>-1</sup> )	碱度(以 OH <sup>-</sup> 计) (10 <sup>-2</sup> mmol·g <sup>-1</sup> )
99.5%	32.04	0.791~0.793	0.005	0.04	0.008

### 2.3 实验方法

实验选定发动机转速为 1800 r·min<sup>-1</sup> 时的排放特性进行研究.分别在低、中、高负荷下,改变甲醇的能量掺烧比 E,在每一个工况稳定后用吸收液采集尾气中的甲醛,生成甲醛腙,然后萃取,利用气相色谱仪分析.关于内燃机尾气中甲醛的采集方法和

使用气相色谱仪检测甲醛的方法在作者另一篇论文中有详细报道(姚春德等,2008).实验对比研究了原机(纯柴油燃料)、DMCC 燃烧方式下(柴油/甲醇燃料)发动机尾气中的甲醛含量,以及负荷、喷醇量、催化转化器、和排气温度对尾气中甲醛含量的影响,以寻求合适的控制策略来降低 DMCC 燃烧模

式尾气中的甲醛排放.

### 3 实验结果(Results)

#### 3.1 原机与 DMCC 燃烧方式甲醛排放对比

在转速为  $1800\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  时,选取低(50%)、中(75%)、高(100%)3个负荷,当燃料为纯柴油时,检测尾气中的甲醛含量分别为  $6 \times 10^{-6}$ 、 $4 \times 10^{-6}$  和  $3 \times 10^{-6}$ ,均在  $10 \times 10^{-6}$  以内,这与 Shi (Shi et al., 2006) 的研究一致;采用 DMCC 模式燃烧时,尾气中甲醛含量在  $70 \times 10^{-6}$  ~  $240 \times 10^{-6}$  之间,甲醛含量增长了几十倍.

#### 3.2 DMCC 燃烧方式下甲醛排放催化前后对比

为了便于表示喷甲醇量与尾气中甲醛含量的关系,在文中用到甲醇掺烧比这一概念,指的是甲醇能量掺烧比,用  $E$  表示,定义为甲醇的能量占柴油/甲醇总能量的百分比,柴油/甲醇组合燃烧的掺烧比计算公式为:

$$E = \frac{G_{\text{甲醇}} \times H_{\text{甲醇}}}{G_{\text{甲醇}} \times H_{\text{甲醇}} + G_{\text{柴油}} \times H_{\text{柴油}}} \quad (1)$$

式中,  $H_{\text{柴油}}$  为柴油的低热值 ( $42.6\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $H_{\text{甲醇}}$  为纯甲醇的低热值 ( $19.9\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ );  $G$  为消耗量 ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ );  $G_{\text{甲醇}}$  为甲醇的消耗量 ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ ). 其中  $G_{\text{柴油}}$ 、 $G_{\text{甲醇}}$  是实验时从瞬态自动油耗仪记录下来的数据.

图 1 为不同工况下,不同甲醇掺烧比时甲醛的排放情况,图中 LL (Low-Load) 表示低负荷,ML (Middle-Load) 表示中负荷,HL (High-Load) 表示高负荷.

图 1a 为低负荷运行时甲醛的排放情况. 低负荷运行时,排气温度为  $220\sim240^\circ\text{C}$ , 尾气中甲醛排放随着甲醇掺烧比的增加而增多, 在甲醇掺烧比达到 46% 时, 甲醛排放量高达  $170 \times 10^{-6}$ . 催化后尾气中的甲醛含量减少 25% ~ 45%, 但是仍然比纯柴油燃料时高 10 倍多.

图 1b 为中负荷运行时甲醛的排放情况. 尾气中甲醛含量在  $70 \times 10^{-6}$  ~  $90 \times 10^{-6}$  之间, 随甲醇掺烧比的变化并不明显. 但是, 经过催化后尾气中的甲醛反而增多, 最多几乎增加 1 倍.

图 1c 为高负荷运行时甲醛的排放情况, 排气温度  $360\sim390^\circ\text{C}$ . 此时尾气中的甲醛排放量在  $120 \times 10^{-6}$  ~  $140 \times 10^{-6}$  之间, 受甲醇掺烧比的影响不大. 催化后尾气中的甲醛排放明显增加, 这是因为在高负荷运行时, 由于喷甲醇量大, 尾气中的未燃甲醇

较多, 经过催化转化器的催化作用, 最后生成的甲醛较多.

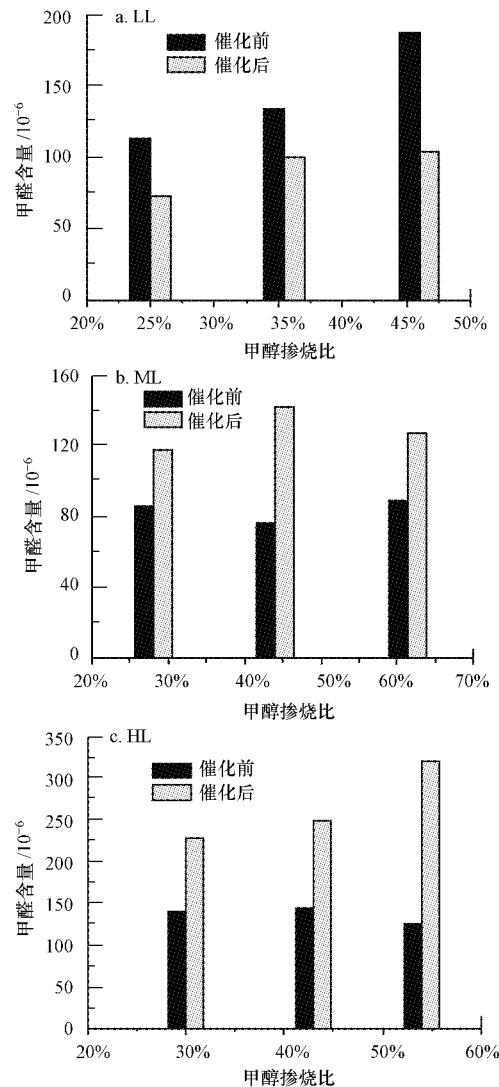


图 1 不同工况下甲醛排放催化前后的对比

Fig. 1 Comparison of formaldehyde emission under different operating conditions

#### 3.3 排气温度对催化转化器转化效果的影响

图 2 为相同甲醇掺烧比(44%)时, 排气温度及催化转化器对甲醛排放的影响. 由图 2 可见, 排气温度低于  $250^\circ\text{C}$  时, 催化后尾气中的甲醛减少, 此时排气温度较低, 生成甲醛的速度缓慢, 而甲醛会与尾气中的氧等反应消耗掉, 因此尾气中甲醛会减少.  $300\sim410^\circ\text{C}$ , 催化后甲醛排放高于催化前, 此时催化转化器完全起燃, 在催化剂的作用下不仅可以消耗掉甲醛, 同时可以将未燃甲醇氧化生成甲醛, 由于尾气中存在大量未燃甲醇, 这个温度范围适宜甲醇在催化剂作用下生成甲醛, 故催化后尾气中甲醛

反而增加;当排气温度大于425℃,甲醇可以充分燃烧生成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O,甲醛也会被消耗掉一部分,故催化后尾气中的甲醛又减少。

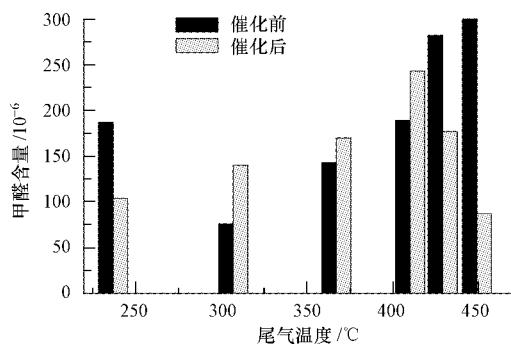


图2 排气温度对催化转化器转化效果的影响

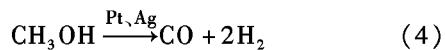
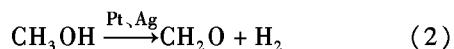
Fig. 2 Influence of exhaust temperature on transformation efficiency of the oxidation catalytic converter

#### 4 讨论(Discussion)

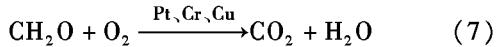
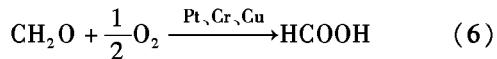
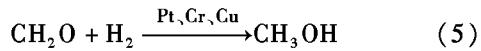
众所周知,甲醛是甲醇等燃料燃烧过程中的中间产物。通常负荷下,发动机缸内温度高,不适宜于甲醛的生成,甲醛在高温气团中也不可能存在太久,所以气缸内产生的甲醛仅是排气中的小部分,排气中的甲醛主要是未燃甲醇在排气管中氧化而生成的,其生成量的多少取决于排气中未燃甲醇的多少、氧浓度、排气温度以及在排气管中滞留的时间。

未燃甲醇的存在有很多原因,在DMCC燃烧方式下,甲醇呈均质混合气存在于气缸中。小负荷时,甲醇混合气的浓度小,引燃柴油无法将甲醇混合气燃尽。因此,会有部分残留甲醇混合气随废气排出缸外。大负荷时,缸内较浓的甲醇混合气会进到一些狭缝区,如第一道活塞环上部的活塞与缸套的区域。该处间隙很小,火焰传不进,因此,这些未燃甲醇混合气也将随废气排出缸外。

甲醇脱氢生成甲醛的反应式有式(2)、式(3)、式(4),甲醇脱氢反应都是分子数增加的吸热反应,在低压和高温条件下有利于反应的进行。热力学计算表明,在温度低于720K(447℃)时,甲醇脱氢为甲醛的反应自由能ΔG为正值,是热力学上最不利的反应,要使反应能在低温下进行须使用催化剂(《化工百科全书》编辑部,1994)。据文献记载(徐寿昌,1997),将伯醇或仲醇的蒸汽通过加热到260~290℃的铜催化剂,则伯醇脱氢生成醛,仲醇脱氢生成酮,此外,银、镍等贵金属也可作为催化剂。



甲醛还原成甲醇的反应有式(5),甲醛深度氧化成甲酸、CO和HO的反应有式(6)、式(7):



在低负荷运行时,排气温度在220~240℃时,主要反应式是式(6)、式(7),此时负荷低,喷醇少,排气中氧多,可以消耗掉一部分甲醛,所以催化后尾气中甲醛减少。在中负荷运行时,喷醇量增大,燃油浓度增大,排气中的氧减少,反应式(6)、式(7)速度放慢,排气温度升高(300~310℃),有利于反应式(2)的进行,虽然排气温度低于447℃,但在催化剂的作用下可以降低反应温度。高负荷运行时,由于喷醇量增大,尾气中未燃甲醇的增多,排气温度升高,有利于反应(2)的进行,而氧浓度的减少减缓了式(6)、式(7)的反应,甲醛的消耗速率降低,所以在中、高负荷时尾气中甲醛催化后反而增多。当温度升高到一定程度,可以提供更多的热能,式(3)、式(4)的反应加强,甲醇可能直接氧化生成CO和H<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>的增加又可以加快甲醛的消耗,如式(5),所以催化后尾气中的甲醛会减少。

实验中所用的催化转化器中的催化剂主要成分是Pd、Pt、Rh,和以上反应式所需催化剂基本一致,所以氧化催化转化器不仅可以将甲醛消耗掉,同时可以将尾气中的未燃甲醇脱氢生成甲醛。当排气温度适宜甲醇氧化成甲醛时,如果尾气中未燃甲醇较多,甲醇氧化生成甲醛的速率大于甲醛消耗的速率,排气中的甲醛量就会增加;反之,当甲醛消耗的速率大于甲醛生成的速率,尾气中的甲醛就会减少。若想减少DMCC尾气中的甲醛排放,首先要减少尾气中未燃甲醇的排放量,其次需要对催化转化器的配方、安装位置等进行选择与实验。

此外,实验结果显示,不同负荷下催化转化器均可以不同程度减少尾气中HC的含量(姚春德,2006)。该结果的取得与催化转化器对甲醛的影响效果是不同的。常规排放物中的HC是用氢火焰离子法(FID)检测的,而FID对甲醛的响应灵敏度很低,这样通常检测的HC中不包含甲醛,或者只包含

极少部分的甲醛。本文实验是通过检测醛衍生物腙的方法检测甲醛,避免了FID对甲醛响应低的问题,故经过催化转化后HC减少与甲醛排放增加的检测结果并不矛盾。

催化转化器在排气温度较高的情况下可以同时有效减少HC和甲醛的排放,所以使用尾气催化装置需要选择合适的工况或催化剂以实现DMCC燃烧的低醛排放。

## 5 结论(Conclusions)

1) 实验检测纯柴油机的甲醛排放含量在 $10 \times 10^{-6}$ 以内,相同工况下采用DMCC燃烧方式时尾气中甲醛排放增加10~40倍。

2) 在转速为 $1800\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ ,低负荷运行时,催化前甲醛排放随着甲醇掺烧比的增加而增多,催化后尾气中甲醛排放可以减少25%~45%;中、高负荷运行时,催化前甲醛排放受甲醇掺烧比的影响不大,催化后因为排气温度适宜未燃甲醇氧化生成甲醛,尾气中甲醛排放反而增加。

3) 排气温度对催化转化器的影响效果明显,250℃以下时,催化后尾气中甲醛可以有效减少;300~410℃,催化后尾气中甲醛反而增加;当温度高于425℃以上时,催化后尾气甲醛又可以有效降低。

4) 常规排放物HC中不包含甲醛,经过催化转化后HC减少与甲醛排放增加的检测结果并不矛盾。排气温度高于425℃,可以利用催化转化器同时减少两者的排放。

**责任作者简介:**姚春德(1955—),男,博士,教授,1988年毕业于天津大学,1993年赴德国进修柴油机先进技术1年,1995年赴美国工作1年。现任天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室副主任。主要研究方向是内燃机工作过程、废气净化技术和石油替代燃料。E-mail: arcdyao@tju.edu.cn。

## References:

- Chao H W, Lin T C, Chao M R, et al. 2000. Effect of methanol-containing additive on the emission of carbonyl compounds from a heavy-duty diesel engine [J]. Journal of Hazardous Materials,
- B73:39—54
- Encyclopedia of Chemical Engineering Editorial board. 1994. Encyclopedia of Chemical Engineering (Vol. 8) [M]. Beijing: Chemical Industrial Press,229—236 (in Chinese)
- Leong S T, Muttamara S, Laortanakul P, et al. 2002. Applicability of gasoline containing ethanol as Thailand's alternative fuel to curb toxic VOC pollutants from automobile emission [J]. Atmospheric Environment,36:3495—3503
- Liu S H, Li H, Lv S C, et al. 2006. Effect of methanol-gasoline blend on gasoline engine performance and emissions [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University,40(1):1—4 (in Chinese)
- Shi X Y, Pang X B, Mu Y J, et al. 2006. Emission reduction potential of using ethanol-biodiesel-diesel fuel blend on a heavy-duty diesel engine [J]. Atmospheric Environment, 40:2567—2574
- Xu S C. 1997. Organic Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press,274—275 (in Chinese)
- Yao G D, Liu X B, Wang H F, et al. 2006. Study on emissions of DMCC engine with oxidation catalyst [J]. Transactions of CSICE, 24(5):402—407 (in Chinese)
- Yao G D, Cheung C S, Cheng C H, et al. 2007. Reduction of smoke and NO<sub>x</sub> from diesel engines using a diesel/methanol compound combustion system [J]. Energy & Fuels, 21(2):686—691
- Yao G D, Peng H M, Li S, et al. 2008. Measurement of formaldehyde emission from diesel/methanol compound combustion [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 28(2): 289—293
- Zhu T L, Wang J X, Fu L X, et al. 2002. Effect of blended ethanol on gasoline engine emissions and three-way catalytic converter performance [J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology version), 42(12):1609—1611 (in Chinese)
- 中文参考文献:**
- 《化工百科全书》编辑部. 1994. 化工百科全书(第8卷) [M]. 北京: 化学工业出版社,229—236
- 刘圣华,李晖,吕胜春,等. 2006. 甲醇-汽油混合燃料对汽油机性能和排放的影响[J]. 西安交通大学学报,40(1):1—4
- 徐寿昌. 1997. 有机化学[M]. 北京:高等教育出版社,274—275
- 姚春德,刘希波,王洪夫,等. 2006. 改善DMCC发动机废气排放质量的研究[J]. 内燃机学报,24(5):402—407
- 姚春德,彭红梅,李帅,等. 2008. 柴油/甲醇组合燃烧尾气中甲醛的检测[J]. 环境科学学报,28(2): 289—293
- 朱天乐,王建昕,傅立新,等. 2002. 掺混乙醇对汽油机排放和三效催化转化器性能的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版),42(12):1609—1611