

DOI:10.7652/xjtuxb201411003

柴油重质组分对有机可溶物中烷烃成分及其分布的影响

魏衍举¹, 王坤¹, 李东华¹, 陈晓¹, 刘圣华¹, 杨亚晶²

(1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

2. 西安交通大学机械结构强度与振动国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 在一台 SOFIM8140 柴油机上,通过改变柴油中 C_{14} 以上重质组分、添加润滑油和蓖麻油的方法,研究了柴油组分变化对有机可溶物(SOF)中烷烃的生成量、组分及其分布规律的影响;在一台 WP12-336 发动机上燃用二甲醚,且在均质充量压燃方式下考察了润滑油裂解生成 SOF 烷烃的特性。实验结果表明:在柴油中添加重质物或润滑油后的 SOF 质量排放量均有所增加,添加蓖麻油后则有所降低;SOF 中烷烃成分及其分布规律不受燃料成分变化的影响,均是碳数为 $C_{15} \sim C_{25}$ 的连续正烷烃,烷烃含量随碳数的增加呈现近似正态分布规律;在润滑油裂解生成 SOF 中烷烃的组分主要是碳数为 $C_{15} \sim C_{25}$ 的正烷烃,但碳数不连续,各烷烃含量呈非正态分布。

关键词: 可溶有机物;润滑油;柴油机;蓖麻油;二甲醚

中图分类号: TK428.9 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)11-0015-05

Effects of Heavy Contents on Composition and Distribution of Soluble Organic Fraction Emission

WEI Yanju¹, WANG Kun¹, LI Donghua¹, CHEN Xiao¹, LIU Shenghua¹, YANG Yajing²

(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The effects of heavy compositions of diesel on SOF (soluble organic fraction) composition and the distribution were experimentally investigated on a SOFIM8140 diesel engine by adding lubrication oil, castor oil and heavy hydrocarbons with carbon number larger than C_{14} in diesel. And the SOF composition and its distribution characteristics originated from lubricant decomposition were analyzed as well on a WP12-336 DME (dimethyl ether) engine working in HCCI (homogeneous charge compression ignition) mode. The experimental results show that the mass of SOF emission increases with the increasing fraction of diesel heavy hydrocarbons and lube oil, and decreases with the blending of castor oil. However the composition and its distribution of SOF basically remain constant as $C_{15} \sim C_{25}$ continuous n-alkanes in Gaussian distribution. The main composition of lube originated SOF also mainly remains $C_{15} \sim C_{25}$ n-alkanes, but not continuously distributed.

Keywords: soluble organic fraction; lubrication oil; diesel engine; castor oil; dimethyl ether

收稿日期: 2014-01-08。 作者简介: 魏衍举(1982—),男,博士,讲师;杨亚晶(通信作者),女,博士,讲师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51176151,51206130,11102151);国家“863 计划”资助项目(2012AA111721);陕西省重大科技创新专项资金资助项目(2009ZKC01-08)。

网络出版时间: 2014-09-01

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140901.1009.009.html>

柴油机的颗粒物排放(PM)主要由碳烟、硫酸盐和有机可溶物(SOF)组成。SOF 主要是一些高沸点的碳氢化合物,其中多环芳香烃具有致癌作用,是我国北方城市雾霾污染的重要源之一。因此,国内外学者广泛开展了柴油机颗粒物中 SOF 的组分及影响因素的研究^[1-6],但研究中所用燃料及润滑油组分存在差异,所以对于其来源的见解不尽相同。王桂华等认为 SOF 来源于柴油和润滑油^[4],LAPUERTAL 等认为 SOF 主要来源于润滑油^[5-6],陈敏东等认为 SOF 主要来源于柴油^[7],我们先前的研究也认为 SOF 主要来源于润滑油^[8]。通过文献对比发现^[9],虽然对于 SOF 来源的见解不同,但实验测得的 SOF 成分却十分相似,如表 1 所示。SOF 成分的归属一般采用比照的方法认定,即处于柴油色谱峰下方的为柴油,处于润滑油色谱峰下方的为润滑油。这种认定方法存在一定问题:柴油与润滑油一般会有共同组分,反映在色谱图上即为交集色谱峰。因此,对 SOF 成分归属的认定差异就导致各文献结论不同。

表 1 燃油、润滑油和 SOF 的碳数对比

文献	碳数			
	柴油	润滑油	SOF	主要 SOF
[7]	C ₁₀ ~C ₃₀	C ₁₅ ~C ₄₅ [*]	C ₁₃ ~C ₂₆	C ₁₉ ~C ₂₆
[8]	C ₇ ~C ₂₀	C ₁₇ ~C ₃₅	C ₁₃ ~C ₃₁	C ₂₃ ~C ₃₀
[4]			C ₉ ~C ₂₈	
[1]			C ₁₃ ~C ₂₇	

“*”表示文献值或非实测值。

本文抛除 SOF 的来源归属之争,着眼于 SOF 在不同燃油重质物中的含量及在润滑油掺烧量下的变化规律,分别在两台国 II 和国 III 排放标准的柴油机上研究了发动机燃用柴油、二甲醚(DME)、柴油掺混蓖麻油、柴油掺混润滑油,以及不同重质成分比例的柴油中 SOF 的排放状况。通过 SOF 色谱图对比分析,获得了不同的燃油成分对颗粒物排放中 SOF 的影响规律。

1 实验台架

1.1 发动机及分析仪器

本实验在 SOFIM-8140.45 柴油机和潍柴 WP12-336 发动机这两台发动机上展开,其性能结构参数如表 2 所示。

实验中对于每一种燃油和润滑油均在 ESC13 测试循环工况下分别连续采集颗粒排放数据,最终获得 ESC13 工况下的颗粒物的总体排放。颗粒物用

表 2 发动机主要结构和性能参数

参数	柴油机	发动机
发动机型号	SOFIM8140.45	WP12-336
缸径/mm	97.7	126
行程/mm	100	155
排量/cm ³	2 998	11 596
压缩比	18.5	17
进气方式	增压中冷	增压中冷
额定功率/kW	95	262
额定功率转速/r·min ⁻¹	3 600	1 800
最大扭矩/N·m	300	1 450
最大扭矩转速/r·min ⁻¹	1 800	1 600
排放标准	国 II	国 III

日本 HORIBA 公司生产的 MDLT1302 型微粒采样装置采集,采样滤纸为 Pall 公司生产的 Emfab 型硼硅酸盐玻璃微纤维滤纸,其表面涂有特氟龙(PT-FE)覆膜。采样后将滤纸向内对折剪碎,放入 3 mL 的正己烷(C₆H₁₄)中进行超声萃取,然后再将试管瓶静置 24 h,最后利用日本岛津公司的 GC-2010 型气相色谱仪对颗粒物中 SOF 成分进行检测和分析。分析时定量注射 1 μL 样品溶液,进样器分流比为 5。样品混合物在纯度(质量分数)为 99.999% He 气的吹扫下经 Rxi-5silMS 型色谱柱(30 m×0.53 mm×1.5 μm)薄膜分离后,通过氢火焰离子化检测器(FID)将各组分浓度转化为电信号。进样口气化室温度为 280℃,色谱柱初始温度为 60℃,并以 12℃/min 的速度升至 300℃且保持 10 min。检测器温度为 300℃,氢气和空气流量比例为 40:400。

1.2 燃油和润滑油

实验用柴油为 0 号柴油。二甲醚是久泰能源集团生产的纯度为 99.5% 的工业级二甲醚。蓖麻油由市场购得,可与柴油以任意比例混溶,无需改动燃油供给系统。润滑油采用 III 类和 IV 类基础油。III 类基础油属高黏度指数的加氢润滑油,又称非常规基础油(UCBO)。III 类基础油在性能上远超过 I 类和 II 类基础油,其黏度指数很高,挥发性很低。IV 类基础油是聚 α-烯烃(PAO)合成油,与其他几类油相比,它不含硫、磷和金属元素,黏度指数一般超过 140,具有良好的低温流动性 and 高温稳定性。

2 结果与讨论

2.1 重质组分的影响

为了研究柴油重质组分的影响,首先用蒸馏器将柴油进行分馏,通过在 4 段不同分馏温度下(≤250℃、

250~285℃、285~320℃、>320℃)蒸馏获得轻质、中质、较重质和重质馏分,分别记为 A、B、C 和 D。图 1 为柴油和 A、B、C、D 的色谱分析图。通过对比标准正烷烃色谱图可以看出,柴油组分主要为 C₉~C₂₅ 的正烷烃,随着蒸馏温度的升高,馏分中烷烃分子中的碳数增加,各段馏分中烷烃的量均随分子中碳数的增加呈现正态分布规律。

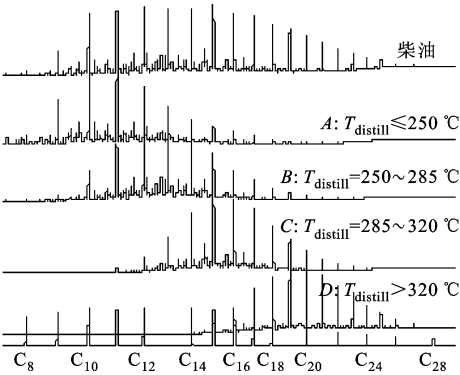


图 1 柴油和 A、B、C、D 的色谱分析图

将 A : B : C : D 分别以 1 : 1 : 1 : 0、1 : 1 : 1 : 0.5、1 : 1 : 1 : 1 (原柴油) 和 1 : 1 : 1 : 2 的比例进行混合,在 ESC13 工况下进行实验,获得各混合燃料的 SOF 排放特性,结果如图 2 所示。由图 2 可见,SO₂ 排放量随重质组分的增加而增加,SO₂ 组分及其分布未发生变化,其主要组分为碳数在 C₁₅~C₂₅ 之间的正烷烃,分布规律接近于正态分布,且最高峰出现在 C₁₉ 附近。将每种混合燃料 SO₂ 的正烷烃组分以其正十九烷(C₁₉)的色谱峰丰度为基准进行相对化处理,可获得不同馏分下混合燃料 SO₂ 排放的变化规律,如图 3 所示。由图 3 可见,馏分后随着混合燃料中重质组分的增加,C₁₅~C₁₈ 组分逐渐减少,C₂₀~C₂₅ 组分逐渐增多,增加的幅度不及降低的幅度,这说明柴油中重质组分是 SO₂ 的重要来源。从 D 的碳数曲线可以看出,其分布明显比 SO₂ 的丰满,说明并非是重质组分越多,生成 SO₂ 就越

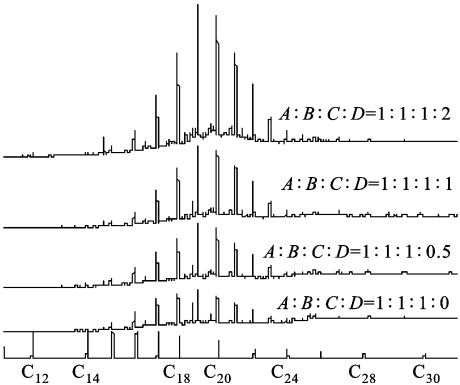


图 2 不同馏分下混合燃料的 SOF 排放色谱图

容易。SO₂ 有一个生成区间,以 C₁₉ 为分界线,距离 C₁₉ 越远,生成 SO₂ 越难。碳链较短的碳氢容易完全燃烧或者裂解为较轻的气态碳氢,在排气管中当温度降低时不能变为液态凝结在 PM 核上而形成 SO₂,碳链较长的碳氢容易焦化形成干碳,而 C₁₉ 正处于这两种趋势的平衡点上。

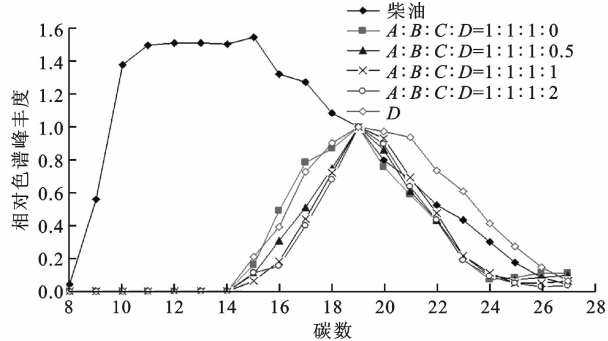


图 3 不同馏分下混合燃料的 SOF 排放变化规律

2.2 掺混润滑油和蓖麻油的影响

由于柴油的重质组分和 SO₂ 的组分接近,不利于研究重质组分与 SO₂ 之间的转化关系,所以本文用润滑油和蓖麻油作为柴油的重质组分来进一步研究重质组分的影响。II 类和 III 类润滑油为矿物基础油,其组成与柴油相似,为高沸点和高相对分子质量的烃类和非烃类混合物,如图 4 所示,它们的碳数一般在 C₂₂ 以上,与 SO₂ 的组分有交叉重合部分。IV 类润滑油由 α-烯烃单体经聚合而成,其组分较单一,它的碳数一般在 C₂₅~C₂₈ 之间,研究时适合作为柴油的重质组分。

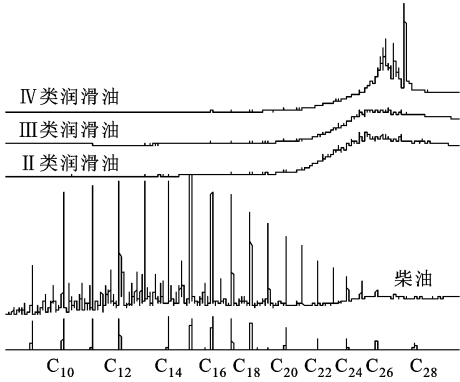


图 4 柴油和 II、III、IV 类润滑油的色谱图

需要说明的是,在柴油中掺混润滑油或蓖麻油的作用与作为润滑介质的润滑油有所不同,在这里它们起调质剂的作用。掺混润滑油或蓖麻油不但改变了燃油的物理性质,从而影响喷雾性能,而且还改变了燃料的十六烷值,使燃料的燃烧特性发生变化,这些调质剂本身也参与了燃烧,从而影响 SO₂ 的生成。

图5给出了柴油分别添加质量分数为2%和5%的III类和IV类润滑油后在ESC13工况下获得的SOF排放的色谱图。由图5可见,掺混量增加,添加两类润滑油后的SOF排放量均有所增加,但组分却没有发生明显变化,亦为 $C_{15} \sim C_{25}$ 的正烷烃,也未发现 C_{25} 以上的典型润滑油组分。这说明润滑油分子中的碳数过高,不能直接形成SOF,但可以通过裂解转化为较轻的碳氢而形成SOF。

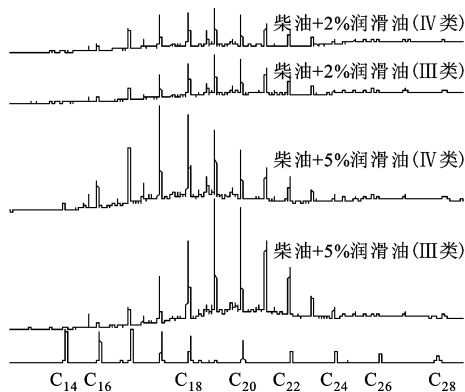
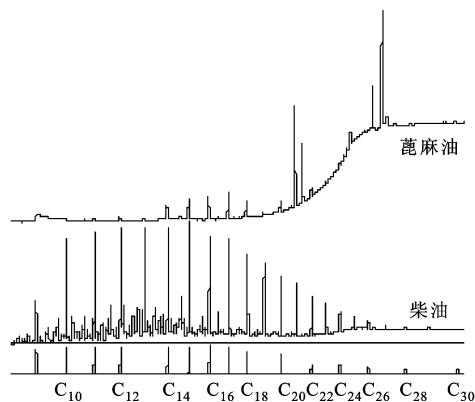
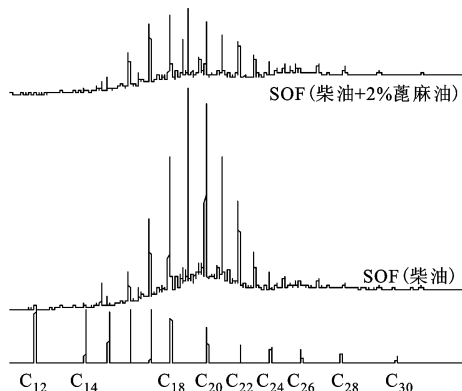


图5 柴油掺混III、IV类润滑油的SOF排放色谱图

柴油中掺混蓖麻油与掺混润滑油时的情况类似,如图6所示,在柴油中掺混20%蓖麻油之后,SOF



(a) 柴油和蓖麻油



(b) SOF

图6 柴油、蓖麻油及其混合燃料的SOF排放色谱图

的组分及其分布与掺混前相比没有发生明显变化,但蓖麻油所含氧使SOF排放总量降低。

虽然燃油中重质组分比例不同,但SOF排放的组分及其分布非常稳定。由此可知,不管燃油的类型或组分是否相同,其SOF的组分总是为 $C_{15} \sim C_{25}$ 间的正烷烃,分布接近于正态分布且峰值在 C_{19} 左右。在燃油中增加重质组分并不会改变SOF的组分及其分布,却能增加SOF的排放量。

2.3 润滑油的裂解特性

从上述分析可知,更多情况下润滑油是以裂解产物的形式形成SOF的,因此有必要研究润滑油裂解后形成SOF的组成及其分布规律,为定量研究润滑油对SOF贡献的影响奠定基础。二甲醚燃烧不会产生碳烟,且沸点低,也不会附着于其他颗粒物上而生成SOF。因此,发动机燃用二甲醚燃料时的颗粒及SOF排放全部来自润滑油。本文在一台WP12-336柴油机进气歧管上加装喷油器,通过低压共轨喷射系统使发动机在均质充量压燃(HCCI)模式下燃用二甲醚,由此研究润滑油生成SOF(SOF_{Lube})的排放特性。低压条件下二甲醚中可以不添加润滑剂,这样也排除了添加剂对SOF的干扰。在HCCI模式下发动机只能在低负荷工况下稳定工作,所以实验在发动机燃用柴油时的ESC13工况所对应的1700 r/min、25%负荷下进行。实验中选用了成分较为单一的IV类PAO合成润滑油作为发动机的润滑介质。

图7给出了润滑油及其 SOF_{Lube} 的分析色谱图,并与柴油及其生成的SOF(SOF_{Diesel})进行了对比。由图7可见, SOF_{Lube} 组分中碳数也在 C_{14} 以上。这说明 C_{14} 及以下的碳氢沸点较低,均不会形成SOF,不论该碳氢为原柴油组分还是高碳数碳氢裂解所得。 SOF_{Lube} 的组分及其分布与 SOF_{Diesel} 有明显差异, SOF_{Lube} 中:① $C_{25} \sim C_{28}$ 的量较多,可以理解为未

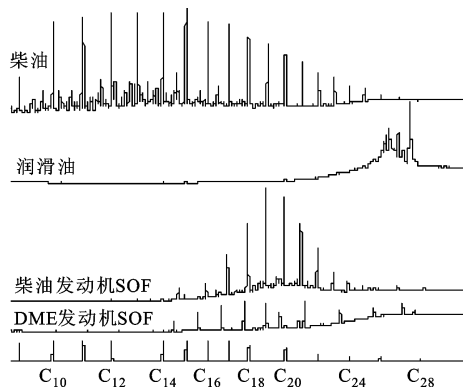


图7 柴油、润滑油及其相应SOF排放的色谱图

裂解的润滑油组分;② C_{19} 、 C_{20} 、 C_{22} 的量偏少, C_{24} 和 C_{26} 的量为 0,而 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{25} 的量偏多;③ C_{20} 、 C_{21} 、 C_{23} 和 C_{25} 虽然与 SOF_{Diesel} 中相应碳氢的碳数相同,但是出峰时间不同,结合相邻色谱峰特征分析后,可以推断是相应分子结构不同所致,它们为同分异构体;④ $C_{15} \sim C_{18}$ 等较轻组分的量偏多,见图 8。这些差异是由润滑油的裂解特性决定的,故 SOF_{Lube} 中各组分的分布规律可认为是单一润滑油的裂解“指纹”。

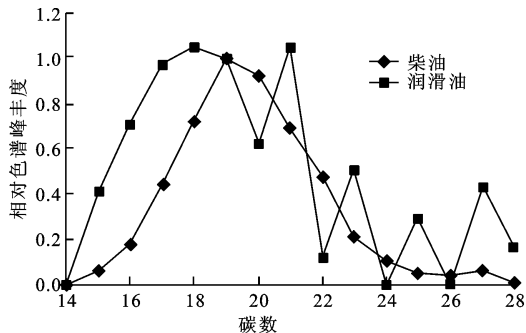


图 8 润滑油和柴油的 SOF 组分及其分布对比

二甲醚发动机的 SOF 全部来自于润滑油,但从色谱分析中可以得出,碳数为 $C_{26} \sim C_{28}$ 的未裂解的残余润滑油仅占 SOF_{Lube} 总质量的 8.2%,其余 91.8%全部转化为“柴油”。这种润滑油的深度裂解转化特性,是在柴油机 SOF 色谱分析中未发现润滑油组分的重要原因之一。另一方面也说明,通过人为给定碳数分界点的方法来区分 SOF 组分是源自柴油还是润滑油是不合理的,通过色谱、热重等手段直接分析 SOF 组成是不能定量区别 SOF 来源的。如何确定 SOF 组分来源的问题还需要进一步研究。

3 结 论

(1)柴油机 SOF 的主要组分为碳数在 $C_{15} \sim C_{25}$ 间连续分布的正烷烃,大致呈正态分布规律。柴油组分无论如何变化,其分布规律不变;增加 C_{14} 以上重质组分会使 SOF 排放量增大;组分中含氧量增加会使 SOF 排放量降低。

(2)由润滑油裂解生成的 SOF,其主要组分也是碳数在 $C_{15} \sim C_{25}$ 间的正烷烃,但碳数不连续,分布也非正态分布。最终形成 SOF 的残余润滑油,其中质量分数为 8.2%的能保持初始组分状态,另外 91.8%的以裂解产物的方式存在。

(3)在本文实验条件下,碳数小于 C_{14} 或大于 C_{25} 的碳氢,不论其来源如何,皆不会吸附于 PM 核上形成 SOF。

参考文献:

- [1] 谭丕强,胡志远. 柴油机排气微粒可溶有机组分的色谱质谱分析[J]. 机械工程学报, 2006, 42(5): 75-80. TAN Piqiang, HU Zhiyuan. Analysis of soluble organic fraction in particulate matter from a diesel engine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2006, 42(5): 75-80.
- [2] 高俊华,方茂东,张仲荣,等. 柴油机排气微粒中多环芳香烃的色谱质谱分析[J]. 内燃机学报, 2009, 27(5): 423-429. GAO Junhua, FANG Maodong, ZHANG Zhongrong, et al. Analysis of PAHs in particulate matter of a diesel engine by gas chromatography-mass spectrometry [J]. Transactions of CSICE, 2009, 27(5): 423-429.
- [3] 谭建伟,葛蕴珊,何超,等. 基于尺寸分布的生物柴油排气微粒组分研究[J]. 内燃机工程, 2010, 31(1): 17-20, 26. TAN Jianwei, GE Yunshan, HE Chao, et al. Research on PM component of diesel engine fueled with biodiesel based on PM size distribution [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2010, 31(1): 17-20, 26.
- [4] 王桂华,王钧效,黄学政,等. 气相色谱-质谱联用测定柴油机排气颗粒中的可溶性有机组分[J]. 色谱, 2004, 22(4): 445-448. WANG Guihua, WANG Junxiao, HUANG Xuezheng, et al. Determination of soluble organic fraction in diesel exhaust particulates by gas chromatography/mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2004, 22(4): 445-448.
- [5] LAPUERTAL M, HERNANDEZ J, BALLESTEROS R, et al. Composition and size of diesel particulate emissions from a commercial European engine tested with present and future fuels [J]. Proc Instn Mech Engrs: Part D Journal of Automobile Engineering, 2003, 217(10): 907-918.
- [6] KAHANDAWALA M S P, GRAHAM J L, SIDHUA S S. Impact of lubricating oil on particulates formed during combustion of diesel fuel: a shock tube study [J]. Fuel, 2004, 83(13): 1829-1835.
- [7] 陈敏东,李芳,李红双,等. 柴油发动机颗粒排放物分析及来源分析[J]. 南京信息工程大学学报, 2010, 2(2): 138-142. CHEN Mindong, LI Fang, LI Hongshuang, et al.

(下转第 31 页)