

DOI: 10.7652/xjtuxb201403006

温度对乙醇氧化产生乙醛排放的影响

刘方杰^{1,2}, 刘圣华², 魏衍举², 徐斌¹, 吴健¹, 马志豪¹

(1. 河南科技大学车辆与交通工程学院, 471003, 河南洛阳; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了研究温度对乙醇氧化产生乙醛排放的影响,配置了乙醇标准气,并将流反应器置于发动机排气管中;在变温和恒温环境下,利用发动机排气温度环境和气相色谱氦离子化检测器的快速检测方法,研究了温度对乙醇氧化的影响。结果表明:乙醇起始氧化温度约为 723 K,乙醛随着温度的升高呈现先增加后降低的趋势;变温环境下不同流速时乙醛生成和氧化的临界温度区间为 832~870 K,在临界温度区间内乙醛的质量浓度最高;低于临界温度时乙醛的质量浓度随着温度的升高而提高;750~870 K 为乙醛快速生成的温度区间,高于临界温度时乙醛的质量浓度随着温度的升高而降低。

关键词: 乙醇氧化;乙醛排放;温度;气相色谱仪

中图分类号: TK464 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)03-0028-06

Influence of Temperature on Ethanol Oxidation to Acetaldehyde Emission

LIU Fangjie^{1,2}, LIU Shenghua², WEI Yanju², XU Bin¹, WU Jian¹, MA Zhihao¹

(1. College of Vehicle & Traffic Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China; 2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The influences of temperature on ethanol oxidation to acetaldehyde emission are investigated in a flow reactor situated in the engine exhaust pipe. Unregulated emissions are detected by a gas chromatography with a pulsed discharge helium ionization detector. The experimental results show that the ethanol incipient oxidation temperature gets about 723 K. Acetaldehyde increases firstly and then decreases with increasing temperature. The critical temperature is limited within the range of 832-870 K in variable temperature environment, and acetaldehyde concentration reached maximum at the critical temperature. Below the critical temperature, acetaldehyde increases sharply with increasing temperature, and acetaldehyde generates quickly in temperature range of 750 K to the critical. And beyond the critical temperature, acetaldehyde emission decreases with increasing temperature.

Keywords: ethanol; acetaldehyde emission; oxidation temperature; gas chromatography

乙醇具有燃烧清洁、可再生、辛烷值高、抗爆性好、含氧量高等优点,其作为一种优良燃料和燃油品质改善剂被广泛使用。中国已成为世界上第三大生物燃料乙醇的生产国和应用国,乙醇燃料汽车的CO和HC排放较低,但未燃醇、醛排放增加,所以未燃醇、醛排放成为乙醇燃料发动机的研究热点之

一^[1]。目前,对于乙醇燃料发动机的非常规醇、醛排放研究主要集中在醇、醛排放的检测方法^[2-4],发动机负荷、转速^[5]、燃料掺混比^[6]等参数的变化对醇、醛排放的影响,以及催化器前后^[7]醇、醛排放对比等方面,而对于未燃乙醇在发动机排气管后氧化过程中的醛排放生成机理未做深入研究。本文在专门搭

建的醇类燃料流反应器试验台上,研究了温度对乙醇氧化产生乙醛排放的影响。

1 试验装置和试验方法

1.1 试验装置和方法

设计、搭建的醇类燃料流反应器试验台如图 1 所示。考虑到换热问题,流反应器选用 304 不锈钢管制成,外径为 3 mm,壁厚为 0.2 mm,长度 L 为 100 cm,并安装在发动机排气管中。排气管内的高温排气通过对流换热方式为流反应器加热,使流反应器内部达到试验要求的高温环境。排气管用保温层隔热保温,在发动机工况稳定后,流反应器排气管试验段保持恒温,如果去除保温层,则该试验段处于发动机实际的排气变温环境。

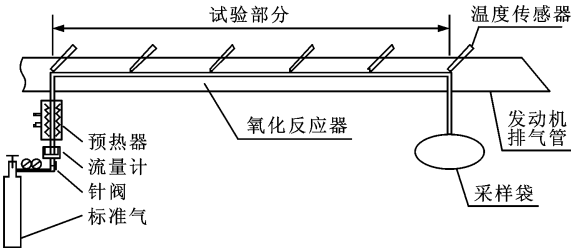


图 1 醇类燃料流反应器试验台

乙醇标准气的质量浓度为 $180\mu\text{g/L}$,过量空气系数 $\Phi_a=1.0$,在变温环境和恒温环境下本文对醇、醛氧化进行了研究。参照发动机在不同工况下的排气流速,将标准气流速 v 设定为 5、10、15、20、25 m/s,且通过流量计控制。为研究氧化过程中乙醇和乙醛质量浓度的变化,对于不同 L 在变温环境下进行了试验(L 分别为 10、20、30、40、60、80、100 cm),以检测反应器出口处醇、醛的浓度,研究醇、醛中间氧化过程。待发动机排气管温度稳定后,乙醇标准气通入流反应器内。在流反应器出口端采用 1 L 容积的聚氟乙丙烯(FEP)采样袋进行采样,采样袋无吸附,满足试验要求。试验中采用了日本岛津 GC-2010 型气相色谱仪、Gs-OxyPLOT 毛细柱和脉冲放电氦离子化检测器^[8]。在对 3 次试验结果分析中未发现较大的试验误差,所以本文试验数据采用 3 次试验结果的平均值。流反应器密封性能良好,发动机排气管中的气体不会进入流反应器内,表明发动机的排气不会对流反应器内的乙醇氧化产生影响。

1.2 流反应器内温度变化特性

在流反应器的 100 cm 排气管中安放了 6 个 K 型温度传感器,以测量排气管沿程的温度 T ,传感器间距为 20 cm。根据发动机工况选择流反应器入口

处温度 T' 分别为 733、783、833、883、933、983 K,通过改变发动机负荷和转速,可使排气管温度满足试验要求。不同工况下排气管沿程的温度变化如图 2 所示。由图 2 可知,排气管沿程温度随着排气管长度的增加而降低。根据排气管沿程温度可获得未通入标准气时流反应器内沿程温度的变化。

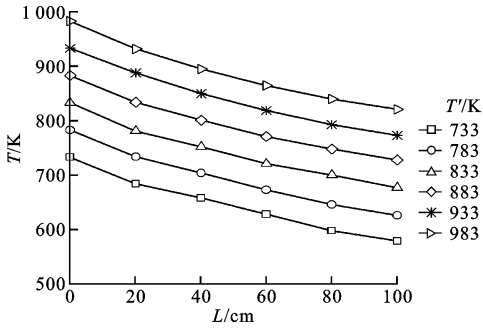


图 2 排气管沿程的温度变化

流反应器内通入乙醇标准气后,乙醇标准气的温度经历了一个由常温到高温的升温过程,不同流速下,流反应器内乙醇标准气的升温过程有所不同,为缩小它们之间的差别,乙醇标准气在通入流反应器之前预先加热至 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。调节发动机负荷和转速,使排气管温度达到目标温度并保持稳定,然后采用外径为 0.4 mm 的 K 型热电偶来测量不同流速下流反应器在不同位置处的温度。 T' 为 833 K 时流反应器内不同流速下的温度变化如图 3 所示。由图 3 可知:流速为 0 时,流反应器内温度和排气温度相同;流速为 5 m/s 时,乙醇标准气温度在 $L<6\text{ cm}$ 时有一个升温过程,在 $L=6\text{ cm}$ 时乙醇标准气温度为最大值 T_{max} ,在 $L>6\text{ cm}$ 时逐渐降低;流反应器内乙醇标准气经历了一个升温过程,对应着一个升温长度 l , T' 相同时 T_{max} 随流速的提高而降低。流反应器内乙醇标准气升温长度 l 及其相应位置处 T_{max} 与 T' 的相对降幅 T_d 如表 1 所示。由表 1 可知,随着流速的提高, l 延长, T_d 增大。由于标准气

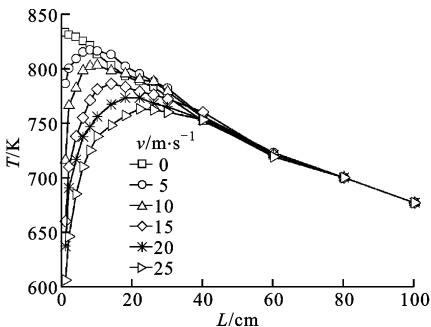


图 3 T' 为 833K 时不同流速下流反应器内的温度变化

被预先加热,升温过程中乙醇标准气氧化时间较短,且 $T < T_{\max}$,因此本文不研究短暂升温过程中乙醇标准气的氧化过程。

表 1 流反应器内乙醇标准气升温长度及其相应位置处 $T_{\max}$ 与 T' 的相对降幅 T_d

$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	l/cm	T_d/K
5	6	10~15
10	10	30~35
15	12~14	50~55
20	16~18	59~65
25	20~22	70~75

6 组 T' 下流反应器内 $T_{\max}$ 随流速的变化如图 4 所示。由图 4 可知: $T_{\max}$ 随着流速的提高而降低,变温环境下乙醇氧化温度为不同流速下乙醇标准气在流反应器内的温度最大值;恒温环境下温度为 T' (分别为 733、783、833、883、933、983 K) 时,流反应器内乙醇标准气的温度不变。

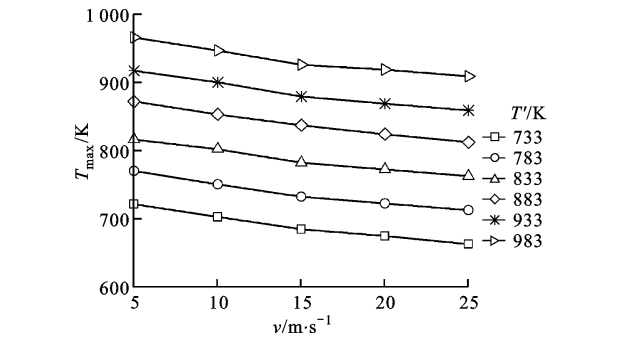
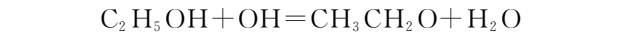


图 4 6 组 T' 下流反应器内 $T_{\max}$ 随流速的变化

2 试验结果与分析

2.1 乙醇氧化特性

变温环境下乙醇的质量浓度随温度的变化如图 5 所示。由图 5 可知,乙醇的质量浓度随着温度的升高而降低,不同流速下乙醇的质量浓度落在一条曲线带上,表明乙醇氧化主要受温度的影响,流速为次要因素。乙醇氧化的主要反应式为



反应速率随着温度的升高而提高^[9]。乙醇的起始氧化温度约为 723 K,该温度低于 750 K 时乙醇的质量浓度由 180 $\mu\text{g/L}$ 缓慢下降至 150 $\mu\text{g/L}$ 。由于氧化温度较低,乙醇氧化反应速率较低,因此乙醇氧化率 η 低于 20%,如图 6 所示。当温度高于 750 K 时,乙醇氧化反应速率随着温度的升高而提高,乙醇快速氧化;当温度升高至 923 K 时,乙醇的质量浓度

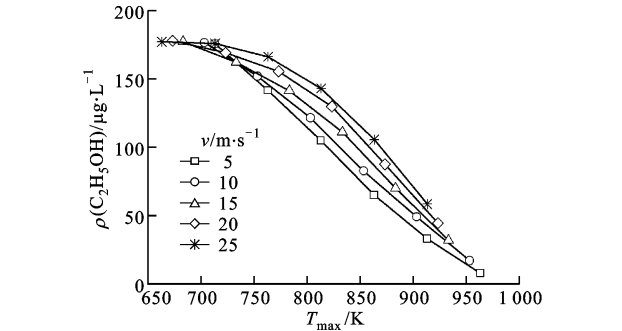


图 5 变温环境下乙醇的质量浓度随温度的变化

快速下降至 30 $\mu\text{g/L}$,乙醇氧化率为 80%;当温度达到 950 K 时,乙醇的质量浓度低于 8 $\mu\text{g/L}$,乙醇氧化率高于 95%,因此温度高于 750 K 有利于乙醇快速氧化。

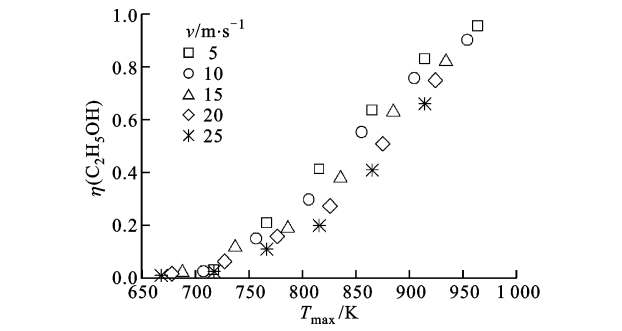


图 6 变温环境下乙醇的氧化率

恒温环境下乙醇的质量浓度随温度的变化如图 7 所示。由图 7 可知,与变温环境相比,恒温环境下乙醇的质量浓度快速降低,当温度为 883 K 时,乙醇的质量浓度低于 40 $\mu\text{g/L}$,乙醇的氧化率高于 78%。

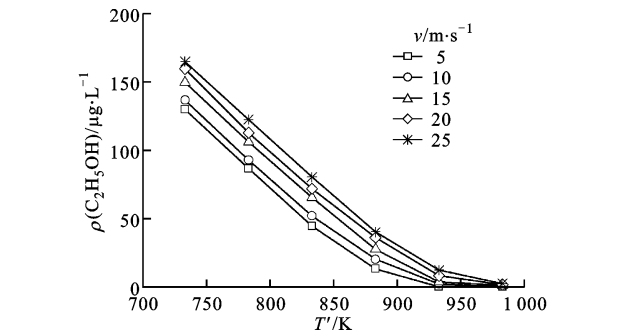


图 7 恒温环境下乙醇的质量浓度随温度的变化

恒温环境下乙醇的氧化率如图 8 所示,结合图 7 可知,温度高于 983 K 时乙醇的质量浓度低于 2 $\mu\text{g/L}$,乙醇的氧化率高于 99%。由于恒温环境下乙醇在高温时的反应时间延长,因此恒温环境下乙醇的氧化率高于变温环境,尤其在低流速时乙醇的氧化率较高。

与变温环境相比,恒温环境下乙醇在高温时的

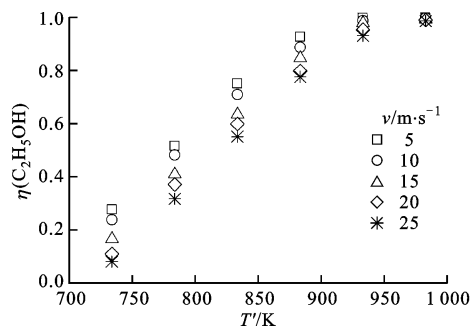


图 8 恒温环境下乙醇的氧化率

反应时间延长,750~923 K 时恒温环境下乙醇的氧化反应更剧烈,高于 923 K 时恒温和变温环境下乙醇均快速氧化,这表明乙醇氧化主要受温度的影响。降低发动机乙醇排放,可以考虑延长发动机排气在高温下的滞留时间,即通过改造排气管来减少高温区间排气的散热损失,利用排气余热使发动机排气管拥有高温环境,延长乙醇在高温下的反应时间,从而降低乙醇排放。

变温环境下中间氧化过程中乙醇的质量浓度的变化如图 9 所示。由图 9 可知:流速为 5 m/s、 $T_{\max} < 763$ K 时乙醇的质量浓度变化不大, $T_{\max} > 913$ K、 $L < 40$ cm 时乙醇快速氧化;流速为 15 m/s、 $T_{\max} < 783$ K 时,流反应器不同位置处乙醇的质量浓度相差不大,流速提高,乙醇在高温区滞留时间缩短,这不利于乙醇氧化, $T_{\max}$ 分别为 883、933 K 时乙

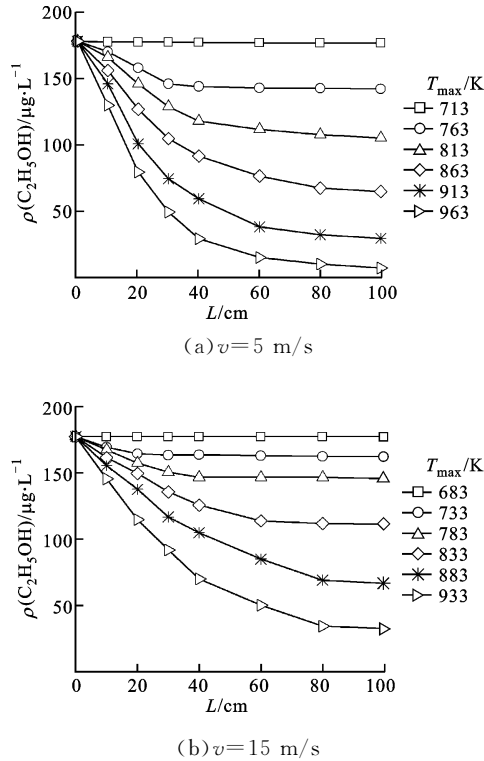
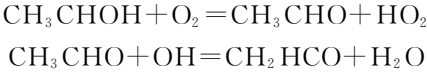


图 9 中间氧化过程中乙醇的质量浓度的变化

醇氧化反应显著且主要受温度的影响。乙醇氧化主要发生在 $L < 40$ cm 的高温区,随着流反应器沿程温度的降低,乙醇氧化反应速率降低,温度低于 723 K 时乙醇氧化反应被冻结。

2.2 乙醛生成和氧化特性

变温环境下流反应器出口处乙醛质量浓度随 $T_{\max}$ 的变化如图 10 所示。由图 10 可知,乙醛的质量浓度随着温度的升高呈现先升高后降低的趋势,乙醛的生成和氧化反应同时进行,主要反应式分别为



反应速率随着温度的升高而提高,不同温度下乙醛的总反应速率不同^[9]。乙醛的生成和氧化存在一个临界温度,临界温度时乙醛的质量浓度最高。 $T_{\max} < 723$ K 时乙醛的质量浓度低于 1 μg/L,乙醇氧化生成乙醛的起始温度约为 723 K, 750 K 时乙醛的质量浓度低于 20 μg/L,该温度下乙醇氧化反应速率较低,乙醛的质量浓度增加缓慢。温度由 750 K 升高至临界温度时,乙醛的质量浓度由 20 μg/L 增加至 78 μg/L,该温度区间内乙醛快速生成,乙醛生成反应速率大于氧化反应速率,所以乙醛总反应速率为正,乙醛以生成为主,乙醛的质量浓度随着温度的升高而提高。高于临界温度时乙醛的质量浓度随着温度的升高而快速降低,温度高于 950 K 时乙醛的质量浓度低于 10 μg/L。原因是该温度区间内乙醛生成期随温度的升高而缩短,生成乙醛的反应路径随着乙醇质量浓度的降低而减少,乙醛氧化反应占据优势。不同流速下乙醛的质量浓度落在一条曲线带上,表明乙醛的生成和氧化主要受温度的影响。

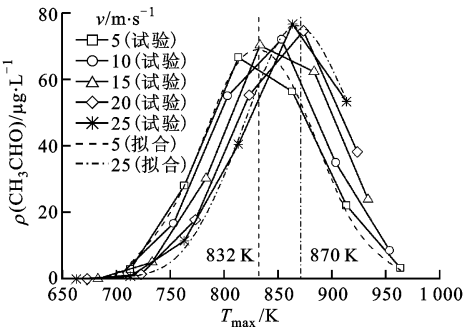


图 10 变温环境下乙醛的质量浓度随 $T_{\max}$ 的变化

本文在同一流速下选取了 6 个温度点,来检测流反应器出口处乙醛的质量浓度,同时利用 Matlab 数据拟合工具对变温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化进行了拟合,图 10 中虚线为 5、25 m/s 流速时乙醛的 Matlab 拟合曲线。流速为 5 m/s 时乙醛

的临界温度约为 832 K,流速为 25 m/s 时乙醛的临界温度约为 870 K,可见临界温度随流速的提高而升高。变温环境下临界温度区间约为 832~870 K,临界温度时乙醛的质量浓度最高。乙醛的质量浓度随温度的变化符合 Gaussian 分布,乙醛的质量浓度与氧化温度满足关系式

$$f(T) = a\exp(-\frac{T-b}{c})^2$$

式中: a 为乙醛的质量浓度峰值; b 为临界温度的位置参数; c 为温度的均方差。变温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化如表 2 所示。

表 2 变温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化		
$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\rho(\text{CH}_3\text{CHO})/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合系数
5	$69.72\text{e}^{-\left(\frac{T-832.1\text{ K}}{71.9\text{ K}}\right)^2}$	0.985 2
10	$73.43\text{e}^{-\left(\frac{T-841.7\text{ K}}{72.56\text{ K}}\right)^2}$	0.978 9
15	$74.73\text{e}^{-\left(\frac{T-852.8\text{ K}}{73.94\text{ K}}\right)^2}$	0.989 4
20	$75.53\text{e}^{-\left(\frac{T-862.9\text{ K}}{73.28\text{ K}}\right)^2}$	0.980 5
25	$76.51\text{e}^{-\left(\frac{T-869.6\text{ K}}{73.14\text{ K}}\right)^2}$	0.992 3

恒温环境下流反应器出口处乙醛的质量浓度随温度的变化如图 11 所示。由图 11 可知:与变温环境相比,当温度低于临界温度时,恒温环境下乙醛的质量浓度升高。原因是恒温环境下乙醇的氧化反应时间延长,乙醇氧化生成的乙醛增加,在该温度区间内乙醛氧化反应速率相对较小,生成的乙醛不能快速氧化,因此恒温环境下乙醛的质量浓度高于变温环境。当温度高于临界温度时,恒温环境下乙醛的质量浓度低于变温环境。原因是在此温度区间内,乙醛的氧化反应速率较高,同时恒温环境延长了乙醛的反应时间,这有利于乙醛氧化,所以乙醛排放降低。当温度高于 933 K 时,乙醛的质量浓度低于 5.5 $\mu\text{g/L}$,温度升高至 983 K 时乙醛的质量浓度低于 1 $\mu\text{g/L}$,乙醛基本上完全氧化。因此,延长乙醇和乙醛在高于临界温度下的反应时间,有利于降低乙醛的排放,当温度低于临界温度时,延长乙醇和乙

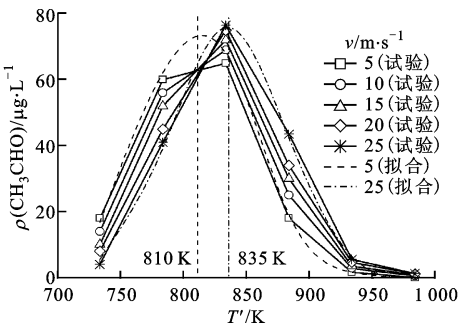


图 11 恒温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化

醛的反应时间会导致乙醛排放增加。

利用 Matlab 数据拟合工具对 6 种试验温度下乙醛的质量浓度随温度的变化进行了拟合,给出乙醛在恒温环境、不同流速下的临界温度(见图 11)。与变温环境相比,恒温环境下乙醛的临界温度降低,流速为 5 m/s 时乙醛的临界温度约为 810 K,流速为 25 m/s 时乙醛的临界温度约为 835 K,2 种流速下临界温度差值减小。乙醛的质量浓度随温度的变化符合 Gaussian 分布,恒温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化如表 3 所示。

表 3 恒温环境下乙醛的质量浓度随温度的变化		
$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$\rho(\text{CH}_3\text{CHO})/\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	拟合系数
5	$73.16\text{e}^{-\left(\frac{T-809.8\text{ K}}{63.19\text{ K}}\right)^2}$	0.983 9
10	$73.94\text{e}^{-\left(\frac{T-817.1\text{ K}}{63.89\text{ K}}\right)^2}$	0.979 5
15	$74.26\text{e}^{-\left(\frac{T-822.2\text{ K}}{63.63\text{ K}}\right)^2}$	0.980 4
20	$75.38\text{e}^{-\left(\frac{T-827.6\text{ K}}{62.38\text{ K}}\right)^2}$	0.981 6
25	$77.57\text{e}^{-\left(\frac{T-834.5\text{ K}}{62.4\text{ K}}\right)^2}$	0.995 2

变温环境下中间氧化过程中乙醛的质量浓度变化如图 12 所示。由图 12 可知:流速为 5 m/s 时,温度低于 813 K 时乙醛的质量浓度随 L 的增加而增加,乙醛主要以生成为主,乙醛生成反应发生在 $L < 40\text{ cm}$ 的高温区;当温度高于 913 K 时,乙醛生成和

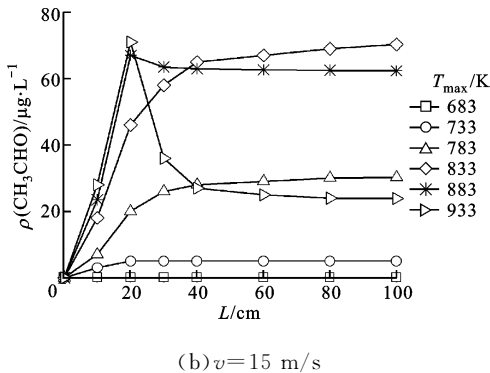
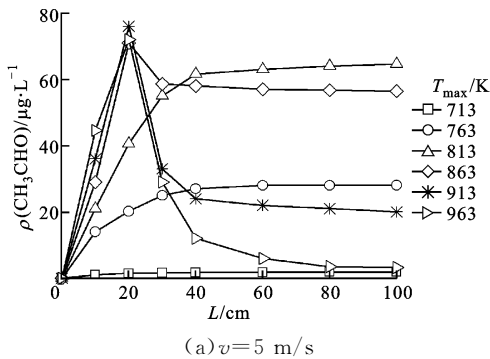


图 12 中间氧化过程中乙醛的质量浓度的变化

氧化反应速率均随着温度的升高而增大,乙醛在 $L < 20\text{ cm}$ 以生成为主,乙醛的质量浓度快速提高,生成乙醛的反应路径随着乙醇质量浓度的降低而减少,乙醛进入消耗期,乙醛的质量浓度在 $20\text{ cm} < L < 40\text{ cm}$ 快速降低;随着 L 的增加,流反应器内温度降低,乙醛氧化反应受到了抑制,乙醛的质量浓度在 $60\text{ cm} < L < 100\text{ cm}$ 没有明显变化;流速为 15 m/s 、温度为 933 K 时,流反应器出口处乙醛的质量浓度高于流速为 5 m/s 时的情况,因为流速提高缩短了乙醛的氧化反应时间,生成的乙醛在更短时间内移至低温区,乙醛氧化反应被冻结,因此通过延长乙醛在高于临界温度下的反应时间可以促进乙醛氧化,降低乙醛排放。

3 结 论

利用发动机排气温度环境和气相色谱-氮离子化检测器(PDHID)快速检测方法,研究了流反应器中温度对乙醇氧化产生乙醛排放的影响,试验结果如下。

(1)乙醇起始氧化温度约为 723 K ,氧化温度高于 923 K 时乙醇氧化率高于 80% ,不同流速下乙醇的质量浓度落在一条曲线带上,乙醇氧化主要受温度的影响,延长乙醇在高温下的反应时间有利于乙醇氧化。

(2)乙醛随着温度的升高呈先增加后降低的趋势,临界温度时乙醛的质量浓度最高。当温度低于临界温度时,乙醛的质量浓度随着温度的升高而提高, $750\sim 870\text{ K}$ 为乙醛快速生成的温度区间,延长醇、醛在此温度区间的反应时间会导致醛排放增加;当温度高于临界温度时,乙醛随着温度的升高而降低,在此温度区间延长醇、醛的反应时间有利于降低醛排放。

(3)变温环境下乙醛生成和氧化的临界温度区间为 $832\sim 870\text{ K}$,恒温环境下乙醛生成和氧化的临界温度区间为 $810\sim 835\text{ K}$ 。乙醛的质量浓度随温度的变化符合 Gaussian 分布,不同流速下乙醛的质量浓度落在一条曲线带上,乙醛的生成和氧化主要受温度的影响。

参考文献:

- [1] 刘方杰,魏衍举,刘圣华,等. 乙醇汽油发动机非常规排放及其催化转化的研究 [J]. 西安交通大学学报, 2010, 44(1): 13-16, 116.
- LIU Fangjie, WEI Yanju, LIU Shenghua, et al. Unregulated emissions and their three-way catalytic con-

version of a spark ignition engine fueled with ethanol-gasoline [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010, 44(1): 13-16, 116.

- [2] 宋崇林,黄齐飞,宋景景,等. 醇类燃料发动机非常规排放物直接进样分析测量方法的研究 [J]. 内燃机学报, 2007, 24(6): 531-536.
- SONG Conglin, HUANG Qifei, SONG Jingjing, et al. Study on the analytical method of unregulated emissions by direct sampling from alcohol engine exhaust [J]. Transactions of CSICE, 2007, 24(6): 531-536.
- [3] 张辉,李君,王立军,等. 乙醇汽油发动机甲醛排放的测量与分析 [J]. 吉林大学学报:工学版, 2008, 38(1): 32-36.
- ZHANG Hui, LI Jun, WANG Lijun, et al. Measurement of formaldehyde emission from an engine fueled by gasoline-methanol blends [J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2008, 38(1): 32-36.
- [4] 闫妍,张煜盛,曾东建,等. 内燃机非常规排放物检测方法综述 [J]. 西华大学学报, 2012, 31(3): 23-26.
- YAN Yan, ZHANG Yusheng, ZENG Dongjian, et al. The unregulated emission testing research of internal combustion engine [J]. Journal of Xihua University, 2012, 31(3): 23-26.
- [5] GRAHAM L A, BELISLE S L, BAAS C L. Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85 [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(19): 4498-4516.
- [6] 刘生全,马志义,刘丹丹,等. 含醇类燃料非常规排放污染物甲醛的实验研究 [J]. 汽车工程, 2009, 30(9): 775-778.
- LIU Shengquan, MA Zhiyi, LIU Dandan, et al. A study on formaldehyde emissions from alcohol fuels [J]. Automotive Engineering, 2009, 30(9): 775-778.
- [7] LIU F J, LIU P, ZHU Z, et al. Regulated and unregulated emissions from a spark-ignition engine fuelled with low-blend ethanol-gasoline mixtures [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers: Part D Journal of Automobile Engineering, 2012, 226(4): 517-528.
- [8] WEI Y J, LIU S H, LIU F J, et al. Direct measurement of formaldehyde and methanol emissions from gasohol engine via pulsed discharge helium ionization detector [J]. Fuel, 2010, 89(9): 2179-2184.
- [9] 刘方杰. 醇类燃料发动机醛排放机理的研究 [D]. 西安: 西安交通大学, 2012: 21-25, 30-31.

(编辑 管咏梅 苗凌)