

甲醇燃料车醛酮类污染物排放特性研究

谭建伟, 葛蕴珊, 王军方, 刘志华, 韩秀坤, 王猛

(北京理工大学汽车动力性与排放测试国家专业实验室, 北京 100081)

摘要: 采用高效液相色谱方法(HPLC)对甲醇车的醛酮类污染物进行了定量定性研究. 结果发现, 瞬态时, 安装三元转化器后燃烧汽油和甲醇车辆的总醛酮排放量转化效率分别为 22.53% 和 48.95%. 燃烧甲醇时, 排放的主要是甲醛、乙醛和丙烯醛+ 丙酮, 占总排放的 97.18%, 占燃烧汽油时排放的 39.07%. 未装三元催化器时, 甲醇车的醛酮排放量高于汽油车, 有三元催化器时甲醇车的醛酮排放量低于汽油车排放. 稳态工况时, 安装和未装三元催化器的甲醇车, 在 60 km/h 工况下醛酮类污染物排放量最高, 甲醛的平均转化效率最高, 为 88.50%. 无论装载三元催化器与否, 甲醇车的甲醛排放量均高于同工况的汽油车, 在 60、90 和 120 km/h 3 个工况下, 甲醇车的甲醛排放量分别比汽油车高 332.94%、374.47% 和 357.58%.

关键词: 甲醇车; 醛酮; 三元催化器; 非常规污染物

中图分类号: X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2009)08-2199-05

Investigation on Emission Characteristics of Methanol Vehicle's Aldehyde and Ketone Pollutants

TAN Jian-wei, GE Yun-shan, WANG Jun-fang, LIU Zhi-hua, HAN Xiu-kun, WANG Meng

(National Laboratory of Auto Performance and Emission Test, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Investigation on the character and quantity of aldehydes and ketones emitted from methanol vehicle was implemented respectively by using high performance liquid chromatograph(HPLC) method. Experiments of vehicles equipped with and without three-way catalyst(TWC) under transient and steady mode were carried out. The emission results were compared with that of gasoline vehicle. The data showed that the efficiency of aldehydes and ketones emitted from methanol vehicle and gasoline vehicle were 22.53% and 48.95% with TWC under transient state respectively. When the vehicle is fueled with methanol, the main emissions are formaldehyde, acetaldehyde, acrolein+ acetone, and these three matters account for 97.18% of the total emission. This proportion is 39.07% when the vehicle is fueled with gasoline. However, the total quantity of aldehydes and ketones from methanol vehicle without TWC was less than that from gasoline vehicle without TWC. Whether with or without TWC, aldehydes and ketones from methanol vehicle were more than that from gasoline vehicle under steady states. When the vehicle is fueled with methanol, the emission of aldehydes and ketones is on the top level at the speed of 60 km/h, and the converting efficiency is also the highest, which is 88.50%. When at the speed of 60 km/h, 90 km/h, 120 km/h, the formaldehyde quantity of methanol vehicle was 332.94%, 374.47% and 357.58% as much as that from gasoline vehicle respectively.

Key words: methanol vehicle; aldehydes and ketones; three-way catalyst; unregulated pollutants

目前, 全球石油资源紧缺, 寻找清洁的替代燃料成为人们普遍关注的问题. 甲醇作为一种含氧量高、可再生的燃料被认为是一种很有前景的替代燃料^[1]. 近几年, 国内外对甲醇车排气中的 NO_x、HC 和 CO 等常规污染物研究较多, 而对其非常规污染物的研究较少. 汽车燃用甲醇, 排气中含有较多的醛酮类有害污染物质, 这些物质具有强烈的致癌和促癌性, 对人类健康和动植物生长具有极大的危害性. 欧美、日本等发达国家已经把一些醛酮类化合物列入重点污染物名单中^[2,3]. 因而, 研究和建立甲醇车排气中醛酮类污染物的采样和分析方法, 测定排放污染物的种类、数量和毒性是十分必要的.

本研究通过整车排放试验, 分析了甲醇车排气中醛酮类污染物在安装催化器前后的排放情况, 并与汽油车进行了对比, 运用高效液相色谱(HPLC)建

立了醛酮类污染物的采样、处理、分析方法^[4,5].

1 材料与方法

1.1 实验车辆及燃料

本研究所用车辆是一辆经过改装的汽油、甲醇双燃料捷达轿车, 为进气管多点电喷, 累计行驶里程 21 956 km, 排量 1.6 L, 功率 68 kW. 燃料分别为工业级甲醇(CH₃OH) 和市售 93 号汽油, 其主要理化特性见表 1.

1.2 仪器与试剂

实验用仪器为美国安捷伦公司出品的 200LC 型高效液相色谱仪, 色谱柱为 Agilent Eclipse XDB-C18

收稿日期: 2008-09-29; 修订日期: 2008-12-08
基金项目: 中国博士后科学基金项目(20070420301)
作者简介: 谭建伟(1976~), 男, 博士后, 主要研究方向为替代燃料污染物排放控制, E-mail: hmwberzaudi@bit.edu.cn

(4.6 mm × 150 mm, 5 μm), 采样装置为小流量采样泵 SKC AirChek2000 (0 ~ 5 L/min), 吸附管为 2,4-DNPH管, 标样采用 14 种醛酮 DNPH 衍生物标准品, 流动相为乙腈, 二次蒸馏水.

表 1 2种燃料主要理化特性

Table 1 Physical and chemical properties of two fuels		
性质	甲醇	汽油
化学式	CH ₃ OH	C ₄ ~ C ₁₂ 的烃类化合物
相对分子质量	32	95~ 120
碳/ %	37. 50	85~ 88
氢/ %	12. 50	12~ 15
氧/ %	50	0
C/H	3	5. 60~ 7. 40
密度(20℃)/ kg• L ⁻¹	0. 79	0. 72~ 0. 78
沸点/℃	64. 8	30~ 200
凝固点/℃	- 98	- 57
粘度(20℃)/ mPa• s	0. 60	0. 65~ 0. 85
质量低热值/MJ• kg ⁻¹	19. 66~ 22. 34	43. 50~ 46. 60
汽化潜热/kJ• kg ⁻¹	1 109	310
辛烷值	114/ 95(RON/ MON)	90~ 98
闪点(闭口)/℃	11	45
比热容(20℃)/ kJ• kg ⁻¹	2. 55	2. 30
理论混合气热值/MJ• kg ⁻¹	3. 07	2. 99
电导率(20℃)/ S• m ⁻¹	4. 40 × 10 ⁻⁵	—
理论空燃比	6. 45	14. 70

1.3 实验工况

实验在小野 PECD9400 底盘测功机上进行, 用定容取样系统(CVS) 稀释排气. 每种燃料实验工况

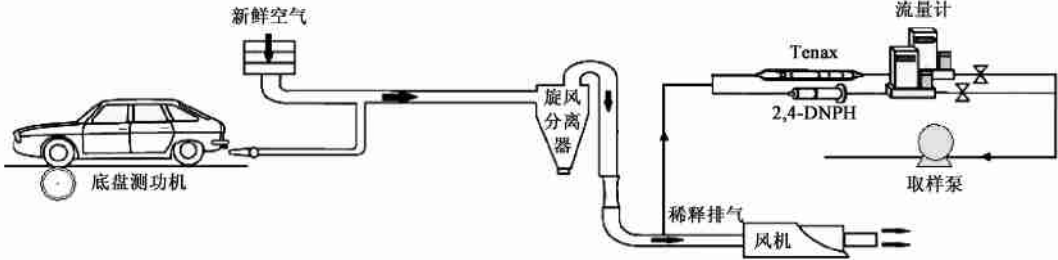


图 2 轻型车醛酮类污染物采样系统

Fig. 2 Aldehyde and ketone pollutants sample system of light-duty vehicle

1.5 样品前处理

醛酮类样品的前处理采用固相萃取(SPE)^[8,9]. SPE 是一个柱色谱分离过程, 采集到的醛酮类物质与吸附管中填充的 2,4-二硝基苯阱发生反应, 生成稳定有色的腙类衍生物, 利用 SPE 装置可将吸附管中生成的腙类衍生物洗脱到小试剂瓶中, 然后放入 HPLC 中分析处理^[10, 11], HPLC 的分析条件如表 2 所示^[3].

具体操作过程如下: 将 DNPH 吸附管放于固相萃取装置上, 准确倒入 3 mL 乙腈进行样品洗脱(此

由两部分组成: 瞬态和稳态. 瞬态工况按照国家标准中规定的 I 型实验(冷启动后排气污染物的实验)^[6,7]进行. 实验循环如图 1 所示, 由 a 部分(4 个城区循环 ECE)和 b 部分(1 个城郊循环 EUDC)组成, 整个循环运行 1180s. 稳态工况分别取 60、90 和 120 km/h 3 个车速, 每个车速运行 300 s. 在实验过程中, 分别进行安装三元催化器与未装三元催化器的醛酮类污染物的采样.

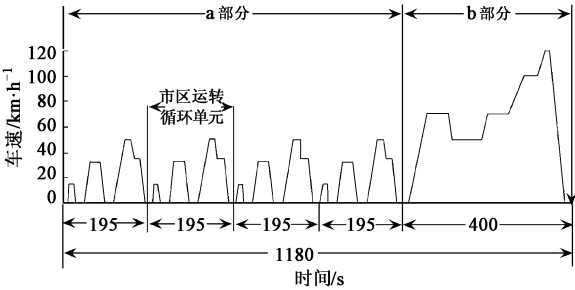


图 1 轻型车 I 型实验循环

Fig. 1 I type test cycle of light-duty vehicle

1.4 采样

采样系统布置如图 2 所示, 稀释后的车辆排气通过 2,4-DNPH 吸附管, 采集排气中的醛酮类物质. 实际采样过程中, 取样泵和吸附管间设置皂膜流量计, 用来校核吸附管的采样流量, 以确保采样流量的稳定性.

表 2 HPLC 的分析条件

Table 2 Analysis condition of HPLC

项目	条件	项目	条件
流速	1.0 mL/min	流动相	60% 乙腈/ 40% 水
进样体积	25 μL	梯度	均相等梯度
温度	25℃	检测波长	360 nm

时乙腈的流向应与采样时的气流方向相反); 将洗脱液收集于小试管中, 用 0.45 μm 微孔滤膜对洗脱液进行过滤; 将过滤后的洗脱液倒入 5 mL 容量瓶中,

用乙腈定容至 5 mL 标线处, 然后用超声波清洗器处理 3~ 5 min, 以便除去洗脱液中的气泡(气泡会损害高效液相色谱柱)^[12, 13].

1.6 分析条件及方法

运用 14 种醛酮-DNPH 衍生物标样可以对样品进行定性定量分析. 稀释配制 5 种不同浓度的标样^[14], 分别进样 25 μ L, 以目标组分的浓度 x (μ g/mL) 为横坐标, 以扣除空白响应后的峰面积 y 为纵坐标, 绘制校准曲线, 得到各组分的曲线方程(表 3), 曲线斜率即是响应因子 RF, 各方程的相关系数均可到 0.999 0 以上, 线性相关性良好^[15]. 利用绘制的校准曲线, 以样品的峰面积对溶液浓度进行回归从而实现定量; 利用标样中 14 种醛酮物质出峰的保留时间对样品进行定性. 由于实验室内存在一定的甲醛和丙酮, 为了不影响测定结果, 需要对 DNPH 采样管做空白试验, 扣除空白管中醛酮组分的含量^[16].

表 3 醛酮类化合物的标准曲线($n = 5$)

化学物质	标准曲线	相关系数	RSD/ %
甲醛	$y = 39\ 583\ 155\ 4x + 0.094\ 579\ 8$	0.9999	0.31
乙醛	$y = 29\ 411\ 820\ 2x + 0.311\ 986$	0.9999	0.27
丙烯醛+ 丙酮	$y = 50\ 565\ 250\ 2x - 0.169\ 209\ 6$	0.9999	0.22
丙醛	$y = 23\ 041\ 271\ 4x - 0.270\ 252\ 5$	0.9999	0.23
丁烯醛	$y = 20\ 990\ 819\ 7x + 0.125\ 744\ 9$	0.9999	0.19
丁酮	$y = 22\ 272\ 890\ 7x - 2.269\ 031\ 3$	0.9991	0.28
甲基丙烯醛	$y = 16\ 895\ 953x + 1.447\ 746\ 2$	0.9995	0.29
丁醛	$y = 18\ 991\ 974\ 7x + 0.619\ 941\ 1$	0.9999	0.84
苯甲醛	$y = 13\ 380\ 110\ 6x - 0.109\ 131\ 3$	0.9999	0.14
戊醛	$y = 35\ 823\ 550\ 2x - 0.007\ 246\ 6$	0.9999	0.19
甲基苯甲醛	$y = 12\ 969\ 312\ 6x - 0.258\ 260\ 9$	0.9999	0.31
环己酮	$y = 4\ 867\ 506\ 09x - 0.014\ 475\ 2$	0.9998	0.26
正己醛	$y = 13\ 150\ 529\ 9x - 0.044\ 724\ 4$	0.9999	0.16

2 结果与讨论

2.1 醛酮类化合物定性分析

在表 2 规定的色谱条件下, 根据保留时间不同, 采用含有 14 种醛、酮腈衍生物的标准溶液对样品中的未知组分进行定性分析. 图 3 是 14 种醛酮标准物质在 XDB-C18 柱上的标准色谱图, 除丙烯醛和丙酮的保留时间几乎一致, 在色谱柱中很难分开外, 其余醛酮化合物可以被较好地分离.

2.2 瞬态工况醛酮类污染物的定量分析

表 4 为瞬态工况下实验用车分别燃用汽油和甲醇时的醛酮类污染物排放结果. 可以看出, 燃用甲醇时, 车辆无三元催化器排放的醛酮总量高于燃用汽油所排放的醛酮总量, 燃用甲醇时, 车辆有三元催化

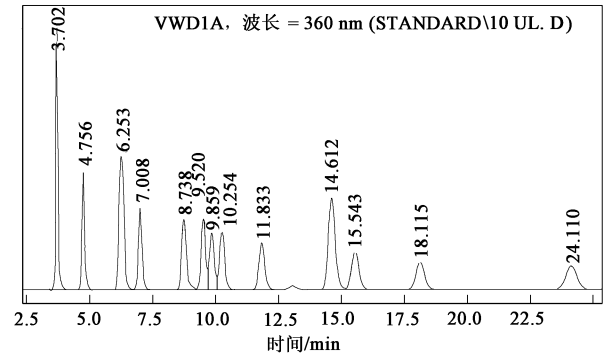


图 3 醛酮腈衍生物在 XDB-C18 柱上的标准色谱图
Fig.3 Standard chromatogram of aldehyde and ketone hydrazone ramification on the XDB-C18 column

器所排放的醛酮总量低于燃用汽油时的排放; 车辆装载三元催化器, 燃烧甲醇时, 排放的主要是甲醛、乙醛和丙烯醛+ 丙酮, 占总排放的 97.18%, 占燃烧汽油时排放的 39.07%. 三元催化器对车辆燃烧汽油时排放的甲醛、乙醛、丙烯醛+ 丙酮和丁酮均有不同程度催化氧化作用, 催化效率分别为 25.17%、12.80%、77.52% 和 91.96%, 但装载三元催化器的车辆的丙醛、丁烯醛等几种污染物排放却高于未安装三元催化器的车辆排放. 三元催化器对甲醇车排放的甲醛、丁酮、苯甲醛有不同程度的催化氧化作用, 催化效率分别为 39.78%、90% 和 79.31%, 但装载催化器车辆排放的乙醛和丙烯醛+ 丙酮等物质排放却高于未安装催化器的车辆排放, 其原因需要进一步研究, 三元催化器对车辆燃烧汽油和甲醇时总的醛酮排放量转化效率分别为 22.53% 和 48.95% .

表 4 瞬态工况下醛酮类污染物排放 $\text{mg} \cdot \text{km}^{-1}$

目标化合物	燃烧汽油		燃烧甲醇	
	w/o. TWC ¹⁾	with TWC ²⁾	w/o. TWC	with TWC
甲醛	5.56	0.77	9.93	5.98
乙醛	3.15	2.34	1.42	1.43
丙烯醛+ 丙酮	1.64	1.43	0.55	1.56
丙醛	1.29	0.29	0	0
丁烯醛	0	0.21	0	0.18
2-丁酮	0	0.22	0.20	0.02
甲基丙烯醛	3.36	0.27	2.94	0
苯甲醛	0	0.13	0.29	0.06
戊醛	0	0.12	0	0
甲基苯甲醛	0	0.21	0	0
环己酮	0	4.30	2.75	0
己醛	0	1.33	0	0
总量	15.00	11.62	18.08	9.23

1)w/o. TWC 表示没有安装三元催化器; 2)with TWC 表示安装了三元催化器,下同

2.3 稳态工况醛酮类污染物的定量分析

表5是各稳态工况下汽油车、甲醇车醛酮类污染物排放结果. 可以看出: 甲醇车排放的醛酮类有机物主要为甲醛、乙醛和丙烯醛+ 丙酮、丁醛, 占总醛酮类污染物的比例较高, 介于78.53%~84.71%之间. 安装和未装三元催化器的甲醇车, 在60 km/h工况下醛酮类污染物排放量最高, 未装载三元催化器甲醇车醛酮总排放量随速度的增大而减小. 从三元催化器转化效果来看, 在3个工况下的甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、戊醛和己醛转化效率均比较高, 介于47.22%~100%之间, 甲醛的平均转化效率最高, 为88.50%. 三元催化器对3个工况下甲醇车的醛酮排放总量转化效率分别为71.86%、75.79%和68.97%. 对于汽油车, 甲醛、乙醛、丙烯醛+ 丙酮和丙醛是各稳态工况下排放的主要醛酮类污染物, 占总排放量的50%以上. 三元催化器在各个工况下对上述14种醛酮类有机物的转化效果各不相同, 总体

而言, 随着车速的增大, 醛酮类物质转化效率增加, 分别为35.60%、40.46%和66.70%. 3个工况下转化效率都比较高的物质为甲醛、丙醛、甲基丙烯醛和戊醛, 综合转化效率介于33.33%~100%之间. 未装载三元催化器的甲醇车醛酮总排放量在3个工况下均高于汽油车, 而装载三元催化器的甲醇车总量则小于相应工况下的汽油车排放总量. 无论装载三元催化器与否, 甲醇车的甲醛排放均高于相应工况的汽油车甲醛排放量, 装载三元催化器的甲醇车在3个工况下甲醛排放量分别比汽油车高332.94%、374.47%和357.58%; 未装载三元催化器甲醇车在3个工况下分别比汽油车甲醛排放量高242.58%、130.30%和139.15%.

依据美国环保署的污染物分类^[17, 18], 甲醛、乙醛为极有可能人体致癌物, 丙烯醛为可能的人体致癌物. 表6列出了这几种严重威胁人类健康的污染物排放浓度.

表5 车辆燃用汽油、甲醇时稳态工况醛酮类污染物排放 mg•km⁻¹

目标化合物	60 km/h				90 km/h				120 km/h			
	w/o.TWC		with TWC		w/o.TWC		with TWC		w/o.TWC		with TWC	
	汽油	甲醇	汽油	甲醇	汽油	甲醇	汽油	甲醇	汽油	甲醇	汽油	甲醇
甲醛	8.29	28.40	0.85	3.68	7.69	17.71	0.47	2.23	7.05	16.86	0.33	1.51
乙醛	5.34	5.15	7.09	2.06	3.28	3.42	5.68	0.68	6.14	3.23	3.87	0.62
丙烯醛+ 丙酮	2.31	1.76	3.55	4.25	1.63	1.22	3.17	2.67	3.48	1.47	4.16	4.96
丙醛	2.87	0.72	0.31	0.38	1.98	0.54	0.21	0.20	2.05	0.61	0.27	0.18
丁酮	0	0	0.28	0.40	0	0	0	0.18	0	0	0	0.14
甲基丙烯醛	0.30	0	0.20	0	0.42	0.19	0	0	6.90	0.24	0	0
丁醛	5.71	4.69	0	1.37	0	3.66	0.15	0.44	0	3.13	0.09	0.44
苯甲醛	0	0	0.24	0	0	0	0	0.11	0	0	0	0.09
戊醛	4.86	0.45	0	0.13	0.26	0.34	0	0	0.48	0.25	0	0.03
甲基苯甲醛	0	2.44	0	0	0	1.38	0	0.38	0.66	1.18	0	0.40
环己酮	0	43.61	8.54	12.27	0	28.46	0	6.89	0	26.97	0	8.37
己醛	3.02	28.40	0	3.68	1.52	17.71	0.31	2.23	0	16.86	0.19	1.51
总量	32.70	5.15	21.06	2.06	16.78	3.42	9.99	0.68	26.76	3.23	8.91	0.62

表6 汽油车和甲醇车各种工况下有毒有害
污染物排放值(with TWC)/mg•km⁻¹

Table 6 Amount of toxic and harmful matters emitted from gasoline and methanol vehicle at all states(with TWC)/mg•km ⁻¹				
燃料	工况	甲醛	乙醛	丙烯醛 ¹⁾
汽油	60 km/h	0.85	7.09	3.55
	90 km/h	0.47	5.68	3.17
	120 km/h	0.33	3.87	4.16
	瞬态循环	0.77	2.34	1.43
甲醇	60 km/h	3.68	2.06	4.25
	90 km/h	2.23	0.68	2.67
	120 km/h	1.51	0.62	4.96
	瞬态循环	5.98	1.43	1.56

1) 为丙烯醛和丙酮混合物质量

可以看出, 燃烧汽油和甲醇燃料时, 车辆排放的污染物中, 各种有毒有害物质的浓度还是比较高的, 尤其是乙醛和丙烯醛, 燃烧甲醇时, 车辆排放的甲醛较高.

3 结论

(1) 瞬态实验表明: 安装三元催化器以后, 燃烧两种燃料时捷达车的醛酮类污染物排放均明显降低, 燃烧汽油和甲醇时捷达车的总醛酮排放量转化效率分别为22.53%和48.95%.

(2) 安装三元催化器前后, 燃烧甲醇时, 捷达车排放的甲醛在瞬态和稳态工况下均高于相同工况下

燃烧汽油时的排放量。

(3) 瞬态和稳态工况下, 燃烧甲醇时, 三元催化器对捷达车排放的甲醛、丙醛、丁醛、戊醛等污染物催化氧化效率较高, 但乙醛和丙烯醛+ 丙酮的催化作用不明显。

(4) 危害性研究结果表明, 燃烧甲醇时, 捷达车排放的有毒有害物质甲醛、乙醛、丙烯醛较高, 若作为替代燃料, 需要增加实验样本车辆, 对其非常规排放物进行更深入研究。

参考文献:

- [1] 中国环境科学出版社编. 中国环境保护法规汇编——工业企业设计卫生标准(TJ36-79) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
- [2] 吴冠京. 车用清洁燃料[M]. 北京: 石油工业出版社, 2004.
- [3] Thomas D, Durbin J, Miller W, *et al.* Effects of Fuel Ethanol Content and Volatility on Regulated and Unregulated Exhaust Emissions for the Latest Technology Gasoline Vehicles[J]. *Environ Sci Technol*, 2007, **41**: 4059-4064.
- [4] 葛蕴珊, 何超, 韩秀坤, 等. 生物柴油排放微粒特性的试验研究[J]. *环境科学*, 2007, **28**(7): 1632-1636.
- [5] Heeb N V, Forss A M, Back C, *et al.* Velocity-dependent emission factors of Benzene, Toluene and C2-benzenes of a passenger car equipped with and without a regulated 3-way catalyst [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**: 1123-1137.
- [6] GB 18352 3-2005. 轻型汽车污染物排放限值及测量方法(中国 III、IV 阶段) [S].
- [7] Tang S, Graham L, Shen L, *et al.* Simultaneous Determination of Carbonyls and NO₂ in Exhausts of Heavy-Duty Diesel Trucks and Transit Buses by HPLC following 2, 4-Dinitrophenylhydrazine Cartridge Collection[J]. *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 5968-5976.
- [8] 何邦全, 闫小光, 王建昕, 等. 电喷汽油机燃用乙醇-汽油燃料的排放性能研究[J]. *内燃机学报*, 2002, **20**(5): 399-402.
- [9] Liu S H, Cuty-Clemente E R, Hu T G, *et al.* Study of spark ignition engine fueled with methanol/ gasoline fuel blends[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, **27**: 1904-1910.
- [10] 葛蕴珊, 陆小明, 高力平, 等. 废食用油生物柴油的制备及其掺烧时的动力与排放特性[J]. *环境科学*, 2005, **26**(3): 12-15.
- [11] Grosjean D, Grosjean E, Gertler A W. On-Road Emissions of Carbonyls from Light-Duty and Heavy-Duty Vehicles[J]. *Environ Sci Technol*, 2001, **35**: 45-53.
- [12] 毕新慧, 盛国英, 谭吉华, 等. 多环芳烃(PAHs) 在大气中的相分布[J]. *环境科学学报*, 2004, **1**: 101-106.
- [13] USEPA (U. S. Environmental Protection Agency). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS) [J]. U. S. EPA Technical Assistance Document, EPA/ 625/R-96/010b (TO-13A).
- [14] 盛龙生, 苏焕华, 郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 101-107.
- [15] Jung H J, Kittelson D B, Zachariah M R. Characteristics of some biodiesel-fueled diesel particle emissions and the kinetics of oxidation [J]. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**(16): 4949-4955.
- [16] Zhu J Y, Lee K O, Yozgatligil A, *et al.* Effects of engine operating conditions on morphology, microstructure, and fractal geometry of light-duty diesel engine particulates [J]. *Proceedings of The Combustion Institute*, 2005, **30**(2): 2781-2789.
- [17] 高少鹏, 刘大锰, 安祥华, 等. 高效液相色谱法测定某钢铁厂地区大气颗粒物 PM_{2.5} 中 16 种多环芳烃[J]. *环境科学*, 2006, **27**(6): 1052-1055.
- [18] Martins E M, Arbilla G, Bauerfeldt G F, *et al.* Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area[J]. *Chemosphere*, 2007, **67**: 2096-2103.