[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201411051

www.whxb.pku.edu.cn

掺混含氧燃料的柴油替代物部分预混火焰中多环芳香烃的 荧光光谱和碳烟浓度

张 鹏 刘海峰* 陈贝凌 唐青龙 尧命发

(天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 为研究不同含氧燃料与柴油掺混后碳烟降低机理, 本文在自行设计的燃烧器上构建部分预混层流火焰, 采用甲苯和正庚烷混合物(T20, 20%(体积分数)甲苯、80%正庚烷)作为柴油替代物, 并分别添加甲醇、乙醇、正丁醇、丁酸甲酯和2,5-二甲基呋喃(DMF), 且保证混合燃料的含氧量均为4%。进而应用激光诱导荧光法和激光诱导炽光法分别测量不同混合燃料的火焰中多环芳香烃(PAHs)的荧光光谱和碳烟浓度。结果表明: 通过PAHs的荧光光谱可测量不同燃料火焰中PAHs的生成和增长历程。四环芳香烃(A4)的生成氧化规律和碳烟基本一致, 说明通过分析A4变化可以预测碳烟变化。添加含氧燃料后, T20燃料中甲苯含量降低是导致PAHs的荧光光谱强度降低和碳烟生成量减少的主要原因; 同时不同含氧燃料本身对多环芳香烃的生成贡献能力也是影响PAHs的荧光强度和碳烟生成的重要原因。含氧量相当时, 掺混正丁醇后PAHs的荧光光谱强度和碳烟浓度比添加甲醇、乙醇、丁酸甲酯和DMF这四种含氧燃料的更低。因此从含氧燃料结构来讲, 正丁醇掺混入T20燃料中降低PAHs和碳烟作用最显著。

关键词: 含氧燃料; 多环芳香烃; 碳烟浓度; 激光诱导荧光光谱; 激光诱导炽光

中图分类号: O643

Fluorescence Spectra of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Soot Concentration in Partially Premixed Flames of Diesel Surrogate Containing Oxygenated Additives

ZHANG Peng LIU Hai-Feng* CHEN Bei-Ling TANG Qing-Long YAO Ming-Fa

(State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China)

Abstract: Partially premixed laminar flames were formed using our purpose-built burner. The soot reduction mechanism of blends of diesel and oxygenated fuel was explored. The mixture of toluene and *n*-heptane (volume ratio, 20:80) (T20) was used as a diesel surrogate. Methanol, ethanol, *n*-butanol, methyl butyrate, and 2,5-dimethylfuran (DMF) were blended with T20, whilst retaining a 4% oxygen content. Laser-induced fluorescence (LIF) was used to obtain spatial fluorescence spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in partially premixed co-flow flames. Laser-induced incandescence (LII) was used to measure soot concentration (volume fraction). The formation and growth of PAHs in flames varied with the fuel blend. Four-ring aromatics (A4) exhibited similar formation and oxidation to soot, so A4 was suitable for estimating soot formation and oxidation. With oxygenated additives, the content of toluene is reduced in T20 fuel, which is the major reason for the reduction of PAH fluorescence spectral intensity and soot concentration. The contribution of different oxygenated additives to PAH formation also affected soot reduction. The PAH-LIF spectral intensity and soot concentration of *n*-butanol/T20 blends were lower than those of fuels containing methanol, ethanol, methyl butyrate, and DMF. Therefore, *n*-butanol more effectively reduced PAHs and soot emission during the

Received: July 31, 2014; Revised: November 5, 2014; Published on Web: November 5, 2014.

*Corresponding author. Email: haifengliu@tju.edu.cn; Tel: +86-22-27406842-8011.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51206120).

国家自然科学基金(51206120)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

combustion of the diesel surrogate (T20).

Key Words: Oxygenated fuel; Polycyclic aromatic hydrocarbon; Soot concentration
Laser induced fluorescence spectrum; Laser induced incandescence

1 引言

柴油机排放法规不断严格和柴油燃料不可再生特性,使含氧生物燃料在柴油机上的应用得到广泛关注.目前国内外在柴油机上研究和应用较多的含氧生物燃料主要有生物柴油、甲醇和乙醇.研究表明,在柴油燃料中掺混一定比例的含氧生物燃料,发动机动力性不受影响,同时柴油机碳烟排放显著降低.¹⁻⁴

随着燃料制备技术发展,正丁醇和2,5-二甲基呋喃(DMF)这两种新型含氧燃料得到广泛关注.与甲醇和乙醇相比,丁醇和DMF制备过程更加节能环保、燃料热值更高,而且与柴油混合后不易分层.^{5,6}研究表明,柴油机燃用柴油/乙醇和柴油/正丁醇混合燃料后碳烟排放显著降低,掺混正丁醇油耗和热效率均略优于掺混乙醇.^{7,8}燃用柴油/DMF混合燃料结果表明,当DMF体积分数为40%时,碳烟排放量接近于零.^{6,9}

但是,发动机试验结果受很多因素影响.掺混含氧生物燃料后,燃料沸点、粘度、气化潜热等物理特性改变,同时混合燃料十六烷、燃料成分、含氧量等化学特性改变,上述因素均会影响碳烟排放.此外,柴油机燃烧过程是复杂的湍流预混与扩散燃烧过程,其燃烧碳烟排放受发动机喷射策略和缸内流动特性等边界条件影响,这给碳烟生成氧化机理研究带来困难.

在层流火焰中进行光学诊断测量是研究碳烟生成氧化历程重要手段之一.¹⁰⁻¹⁶很多碳烟模型中小分子多环芳香烃(PAHs)被认为是碳烟主要前驱物,而且PAHs的浓度降低可以直接减少碳烟生成量.^{10,11}Joannon等¹²在乙烯预混火焰上的激光诱导荧光光谱结果表明,荧光光谱能很好区分燃料热解和氧化区域.Kobayashi等¹³在扩散火焰上的激光诱导荧光光谱结果表明,随火焰高度升高,荧光光谱峰值红移即PAH环数增大,可见荧光光谱分析有助于观察PAH形成和演变过程.Lee等¹⁴在对冲火焰上的激光诱导PAH荧光和激光诱导碳烟炽光结果验证了C₃在燃烧过程中对PAHs的增长和炔丙基复合成环过程至关重要.国内何旭、¹⁵陈亮¹⁶以及岳宗宇¹⁷等也应用激光诱导炽光定量研究了不同层流火焰中碳

烟浓度分布.

燃料特性不同对燃烧火焰会产生很大影响.汽油柴油燃料成分复杂,在进行燃烧机理研究时,多采用简单替代物表征汽油柴油燃料.¹⁸⁻²²例如,使用正庚烷、异辛烷和甲苯混合物代表汽油;使用正庚烷与甲苯混合物代表柴油.先前研究²²表明,当使用正庚烷与甲苯按照体积比例4:1掺混后的燃料(T20)可以很好表征柴油燃料的燃烧和排放特性.因此本研究选取T20作为柴油燃料替代物,并分别添加甲醇、乙醇、丁醇、丁酸甲酯和DMF这五种含氧燃料,保证混合燃料含氧量一致,通过激光诱导荧光光谱和激光诱导碳烟炽光来研究柴油替代物掺混不同含氧燃料对PAH荧光光谱和碳烟浓度的影响.

2 实验部分

图1是实验装置原理图.Nd:YAG激光器(Pro 250Spectra Physics, USA)提供频率10 Hz、脉冲能量0.085 J·cm⁻²、波长266 nm激光,通过透镜组形成高50 mm、厚0.8 mm的激光片光源,经过燃烧火焰中心激发芳香烃产生荧光,波长选择266 nm主要是因为先前研究表明266 nm激发PAHs的荧光效果较其他波长更准确.²³用一台配有增强电荷耦合探测器(ICCD),DH720i Andor, Northern Ireland)的成像光谱仪(250isBruker, USA)采集芳香烃的荧光光谱,增强器的增益设置为200.通过焦距100 mm平凸透镜收集荧光信号,同时采用由5根UV/Vis光纤组成的

图1 实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of experiment system

ICCD: intensified charge coupled device

光纤束、并累加 500 次采集荧光光谱信号以提高信噪比. 芳香烃荧光光谱采集通过信号延迟触发器(DG535 Stanford Research, USA)控制, 采集门宽 20 ns (荧光寿命 60 ns). 光栅选择 150 lines·mm⁻¹, 对应光谱分辨率 3 nm, 可以测量紫外和可见光范围内 250 nm 的较宽波段. 采集中心波长根据峰值波长调整. 采集光纤头布置在火焰中心轴的不同高度来采集受激的 PAH 荧光光谱.

激光诱导炽光(LII)研究同样使用 Nd:YAG 激光器, 波长选为 532 nm. 激光束经过透镜组形成与 PAH 荧光光谱研究等高等厚片激光, 并通过火焰中心. 炽光图像信号通过一台装有双像器(vz10-0274Lavision, Germany)的 ICCD 相机在垂直于激光片的方向上采集, 双像器装有两个中心波长分别为 450 nm (半高宽(FWHM)=10 nm)和 650 nm (FWHM=10 nm)的带通滤波片, 从而将双色法测温与 LII 测量相结合. 激光能量调节为 0.22 J·cm⁻², 以保证炽光信号不受激光能量影响, 而且碳烟经过该能量的激光加热后温度小于 4000 K, 不足以使碳烟升华, 影响碳烟浓度(体积分数)测量结果. 相机门宽设置为 20 ns, 拍摄延时设置为激光到达后 50 ns, 这个延时间是碳烟被激光加热后温度最高的时间, 同时保证了 PAH 荧光和散射光不会干扰测量. 采集结果通过公式(1)和(2)计算得到碳烟浓度定量信息, 双色法 LII 的优势主要是保持了碳烟浓度和形态, 减少了高能激光对测量的干扰, 详细的双色法激光诱导碳烟炽光方法介绍见文献.²⁴

$$T_p = \frac{hc}{k} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) / \ln \frac{\eta_2 V_{\text{EXP}(\lambda_2)} \Delta f_2 \tau_{p2} \lambda_1^6 E(m_{\lambda_2})}{\eta_1 V_{\text{EXP}(\lambda_1)} \Delta f_1 \tau_{p1} \lambda_2^6 E(m_{\lambda_1})} \quad (1)$$

$$f_v = \frac{V_{\text{EXP}(\lambda)} u_i^2 \lambda^6 (e^{\frac{hc}{k\lambda T}} - 1)}{\eta_i M_i^2 A_p w_b A_L 12\pi c^2 h E(m_{\lambda}) \Delta f_i \tau_{pi}} \quad (2)$$

其中 T_p 为碳烟受激发后温度(K); h 为普朗克常数(kg·m⁻³); c 是光速(m·s⁻¹); k 为波尔兹曼常量(Pa·s); λ_1 和 λ_2 为选择的检测波长(nm); η_i 为 ICCD 在 λ_i 波长下对于光强的敏感系数; $V_{\text{EXP}(\lambda_i)}$ 为 ICCD 的采集输出信号值(counts); Δf_i 为滤光片的半高宽(nm); τ_{pi} 为滤光片的最大通过率; $E(m_{\lambda_i})$ 为碳烟的折射率函数, 根据文献²⁴本文取值 0.26; f_v 为碳烟体积分数; u_i 为物距(m); M_i 为相机放大倍数; A_p 为 ICCD 每个像素点的面积(m²); w_b 为激光片厚度(m); A_L 为相机镜头面积(m²).

部分预混火焰在实际燃烧装置中应用广泛, 如柴油机、燃气轮机、家用灶台等; 因此开展部分预混火焰的研究一方面可以为上述燃烧装置提供一定

指导, 同时也可以为燃烧火焰相关计算模型提供更充分验证. 图 2 为部分预混层流火焰燃烧器示意图. 燃料流量由注射泵(LSP01-2A)调节控制, 预混空气由流量计(ALICT-MC-2slpm)测量控制. 燃料和预混空气通过预混加热形成燃空化学计量比为 5 的浓混合气, 供给的协流空气在保证火焰稳定性的同时参与燃烧过程. 实验用燃料命名及组成见表 1. 将正庚烷(纯度 99.0%)与甲苯(纯度 99.5%)按照体积比例 4:1 比例混合, 作为柴油替代物, 用 T20 表示; 然后在保证含氧质量为 4% 条件下, 向 T20 中掺混甲醇(纯度 99.5%)、乙醇(纯度 99.7%)和正丁醇(纯度 97%), 分别用 M7.4、E10.6 和 B16.8 表示, 研究不同醇类结构对 PAHs 和碳烟影响; 同时向 T20 中掺混正丁醇(纯度 97%)、丁酸甲酯(纯度 99%)和 DMF(纯度 99.3%), 分别用 B16.8、MB10.4 和 DMF20 表示, 研究不同含氧官能团对 PAHs 和碳烟影响.

3 结果与讨论

图 3 为 B16.8 火焰在 266 nm 激发时的荧光光谱. 图中表明, 荧光波长在 280–650 nm 时; C₂ 的 Swan 谱带(473.7, 516.5 和 563.6 nm)对 450–600 nm 波长内 PAH 荧光有很强干扰, 这主要是由于 C₂H₂、C₂H₄、PAHs 和碳烟颗粒等产物的光解造成的. 先前 Kobayashi¹³ 和 Sun²⁵ 等研究已表明, 不同芳香烃环数的荧光光谱特性不同, 例如: 单环芳香烃(A1)的主要荧光发射波长范围在 280–350 nm, 2、3 环芳香烃(A2、A3)发射波长在 350–400 nm, 4 环芳香烃(A4)发射波长在 400–500 nm. 图 3 表明, 靠近燃烧器出口较低位置处, 280–350 nm 波段内能观测到很强荧光, 这主要来自于单环芳香烃贡献, 例如燃料中甲苯和反应生成的单环芳香烃. 随着高度增加, 燃料

图 2 燃烧器示意图

Fig.2 Schematic diagram of burner system

表1 测试燃料的组成(ϕ , 体积分数)和目的
Table 1 Constitute (ϕ , volume fraction) and purpose of testing fuels

Additive	Name	$\phi(n\text{-heptane})/\%$	$\phi(\text{toluene})$	$\phi(\text{oxygenated additives})$	Purpose
—	T20	80.0	20.0	0.0	to study the effect of the alcohol structure
methanol	M7.4	74.0	18.6	7.4	
ethanol	E10.6	71.4	18.0	10.6	
<i>n</i> -butanol	B16.8	66.6	16.6	16.8	
—	T20	80.0	20.0	0.0	to study the effect of the oxygen-containing group
<i>n</i> -butanol	B16.8	66.6	16.6	16.8	
methyl butyrate	MB10.4	71.6	18.0	10.4	
2,5-dimethylfuran	DMF20	64.0	16.0	20.0	

被消耗, 芳香烃环数增长, 280–350 nm 波段荧光消失, 在 350–650 nm 范围内荧光增强, 这部分荧光主要来自于 2–4 环芳香烃. 由此可见, 随着火焰高度升高, 芳香烃不断成环聚集生成更大环数芳香烃, 荧光光谱峰值从 300 nm 逐渐红移至 450 nm, 这与文献¹³结果一致.

图 4 为 T20 火焰不同高度下的荧光光谱. 由于 C₂ 对荧光光谱有干扰, 所以采集火焰荧光光谱范围在 280–450 nm 之间. 图中表明, 在 0–11 mm 火焰中, 光谱主要集中在 280–350 nm, 表明该高度范围内主要的 PAH 荧光来自于单环芳香烃. 随着高度增加, 燃料中的甲苯燃烧被消耗, 荧光光谱强度逐渐降低. 在 17–37 mm 火焰中, 280–350 nm 的荧光消失, 光谱主要集中在 350–450 nm, 表明该高度范围内主要的 PAH 荧光来自于更大环数芳香烃. 在 17–22 mm 范围内, 随着高度增加, 芳香烃不断增长, 荧光光谱强度逐渐升高; 在 22–37 mm 范围内, 芳香烃被氧化以及聚合生成碳烟, 荧光光谱强度逐渐降低, 并在 37 mm 处趋于平缓, 芳香烃消失.

3.1 添加不同醇类影响

3.1.1 掺混不同醇对火焰 PAH 光谱影响

图 5 为 T20、M7.4、E10.6 和 B16.8 四种燃料的火焰在不同高度下的荧光光谱. 图中表明, 在相同含氧量下四种燃料中甲苯含量关系为: T20>M7.4>E10.6>B16.8, 所以在 1 mm 处 T20 荧光光谱最强, 相应的掺混正丁醇荧光光谱最弱. 在 6 mm 位置, 四种燃料中甲苯燃烧被消耗, 荧光减弱, 在 11 mm 位置荧光进一步被消耗并趋于一致. 值得注意的是, 在 6 mm 位置 E10.6 燃料中甲苯尽管多于 B16.8 燃料, 但是 E10.6 荧光光谱较 B16.8 弱, 详细原因将在后续分析.

在 17–37 mm 高度范围内, 四种火焰芳香烃荧光光谱强度关系为: T20>M7.4>E10.6>B16.8, 与燃

料中甲苯含量一致, 可见燃烧火焰中生成的 PAH 量基本取决于甲苯含量. 在不含芳香烃燃料的燃烧过程中, PAH 生成和生长过程主要受控于脱氢加乙炔 (HACA) 机理.¹¹ 但是在含有甲苯的燃烧过程中, PAHs 的生成和生长过程发生以下反应:²⁶

其中, (R1) 中的 A2 代表中间产物萘, (R3) 中的 A3 代表中间产物菲. 由于反应 R1–R3 的存在, 促进了多环芳香烃的生成, 而掺入含氧燃料后, 甲苯含量减少, 生成 PAHs 倾向降低, 荧光强度减小.

图 6 为图 5 中提取波长在 280–350 nm 波段, 在不同火焰高度下荧光光谱的积分值. 图中表明, 当火焰高度低于 11 mm 时, 不同燃料在 280–350 nm 光谱范围的荧光强度积分值存在明显不同. 随着甲苯含量降低, 荧光强度积分值减少, 根据文献,²⁶ 甲苯主要消耗生成苯和苄基, 而由于苄基和苯的荧光和甲苯相同, 所以从荧光分析甲苯消耗主要考虑苯和苄基的进一步反应, 主要步骤和反应如下:

其中, (S1) 中的 c-C₅H₅ 代表环戊二烯基. 值得注意的是, 在 6 mm 处, E10.6 的甲苯含量较 B16.8 的高, 但是其荧光强度的积分值最低, 这主要受控于不同含氧燃料的化学反应动力学影响. Westbrook 等²⁷ 研究表明, 甲醇的消耗主要为脱氢反应, 主要步骤如下所示:

McNesby 等²⁸ 研究表明, 乙醇主要消耗为脱水 and 裂解反应, 反应如下所示(其中 R5 消耗 58% (x, 摩尔分数, 下同) 的乙醇, R6 消耗 30% 的乙醇, R7 消耗

图3 B16.8火焰荧光光谱随高度变化

Fig.3 Fluorescence spectra of the B16.8 flame at different heights

8%的乙醇, 方程式中的M代表燃烧体系中的任意物质):

Veloo²⁹和Harper³⁰等研究表明, 正丁醇主要消耗为脱氢反应和裂解反应, 反应如下所示, 其中R8和R9为脱氢反应, R10–R12为裂解反应.

脱氢和裂解产物进一步裂解生成C₂H₄、C₃H₆和C₄H₈ (分别消耗19.8%、32.4%和25.5%的正丁醇), 这些产物有利于PAHs生成和生长.

在火焰高度6 mm处由于反应R7的进行, 促进了反应R4进行, 消耗更多甲苯, 所以E10.6荧光强

图4 T20火焰荧光光谱随高度变化

Fig.4 Fluorescence spectra of the T20 flame at different heights

图5 不同醇类掺混火焰荧光光谱随高度变化

Fig.5 Fluorescence spectra of the flames adding different alcohols at different heights

度积分值较B16.8的低. 在高于11 mm位置, 正丁醇脱氢过程生成大量H和氧气反应生成大量OH, 促进了反应R4进行, 消耗更多甲苯, 因此其荧光强度积分值最低. 随着高度升高, 燃烧反应R1–R3的进行, 更大环数芳香烃生成, 光谱向更大波长红移, 四

图6 不同醇类掺混火焰的燃料甲苯和A1荧光强度与高度位置关系

Fig.6 Relation between height and fluorescence intensity of toluene in fuels and A1 of the flames adding different alcohols
A1: one-ring aromatics

个火焰在 280–350 nm 波段内发出荧光基本一致. 但值得注意的是在 22 mm 位置, T20 在 280–350 nm 较其他三种添加含氧燃料的荧光强度高, 这可能是由于 T20 甲苯含量较高, 发生 R13 和 R14 反应, 重新生成苯基.²⁶ 添加含氧燃料后, C_3H_3 和 C_2H_2 通过其他路径反应消耗, 没有再生成苯基.

图 7 为图 5 中提取波长在 400–450 nm 波段, 火焰不同高度下荧光光谱积分值, 这部分荧光主要为 A4 贡献. 图中表明, 当火焰高度高于 11 mm 时, 不同燃料在 400–450 nm 光谱范围的荧光强度积分值存在明显不同. 随着高度升高, 芳香烃先生成生长, 后被氧化和聚合生成碳烟, 所以荧光光强积分值先升高后降低. 由于步骤 S2 的进行, 甲醇生成 H 和 CO, 促进 S1 和 R4 进行, 生成了大量 C_3H_3 和 C_2H_2 , 根据 R13 和 R14 成环, 之后加 C_2H_2 增长以 HACA 机理生成 A4. 而由于在 R5–R12 过程中, 燃料中的一部分 O 通过脱水和裂解生成 OH 消耗, 使得 H 生成量降低, 所以相同含氧下甲醇生成的 H 更早更多, M7.4 生成的 A4 早于 E10.6 和 B16.8; 虽然 T20 甲苯含量高于 M7.4, 但甲醇脱氢更早更多, 所以 M7.4 生成 A4 也早于 T20. 由于 T20 本身甲苯含量较高, 促进反应 R1–R3 的进行, 且没有含氧燃料氧化影响, 所以生成的 A4 明显高于添加醇类之后的火焰. E10.6 通过反应 R6 生成 CH_3 , 促进反应 R4 进行, 生成 C_2H_2 , 并通过反应 R5 生成 C_2H_4 , 进一步生成 C_2H_2 , 所以乙醇 A4 生成较晚一些. 同时相比甲醇, 乙醇通过反应 R5 和 R6 促进 PAHs 生成和生长, 使得添加乙醇火焰中的 A4 生成增多, 其最大值和添加甲醇火焰的基本

相当. 对正丁醇而言, 虽然反应 R8–R12 生成 C_2H_4 、 C_3H_6 和 C_4H_8 等中间产物有利于 PAHs 生成和生长, 但生成量比乙醇小, 同时由于相同当量比条件下, B16.8 的甲苯含量最低, 且正丁醇脱氢过程生成大量 H 和氧气反应生成 OH, 有利于 PAHs 氧化. 所以 A4 没有明显升高.

3.1.2 掺混不同醇对碳烟浓度影响

图 8 为基于时间延迟的双色法 LII (TR-TC-LII) 测量的 T20、M7.4、E16.8 和 B16.8 四种燃料火焰中心轴位置上 soot 浓度沿高度变化结果. 图中表明, 当火焰高度高于 22 mm 时, 不同燃料碳烟浓度存在明显不同, 添加含氧燃料后 soot 浓度均降低, 随着火焰高度升高, 碳烟呈现先升高后降低的趋势, 即在一定火焰高度下氧化速率大于生成速率, 碳烟越过峰值, 逐渐被氧化. 在保证含氧量相当时, 添加正丁醇火焰的碳烟降低最明显, 添加乙醇次之, 而添加甲醇对碳烟降低作用最小. 结合图 7 发现 A4 在 27–37 mm 火焰高度范围内逐渐降低并消失, 在这个高度范围内 soot 明显生成. A4 的生成氧化规律和 soot 生成氧化规律基本一致, 这就验证了文献³¹推论, 即 A4 是预测 soot 较准确的前驱物.

从 soot 浓度峰值上看, 相对于 T20, 添加甲醇降低 15.4%. 根据 Westbrook 等²⁷研究结果, 甲醇本身不生成碳烟或是有利于生成碳烟的小分子烯烃或炔烃. 在大化学计量比条件下, 甲醇上的 OH 会被 H 原子置换,³² 从而参与氧化, 所以添加甲醇后, 碳烟有所降低. 相对于 T20, 添加乙醇降低了 35.8%. 根据 Westbrook 等²⁷研究结果, 乙醇虽然会产生大量乙醛这种含氧中间体, 但也会产生乙烯这种容易生成 PAHs 的小分子物种, 如反应 R5 所示. 因此单纯乙醇

图 7 不同醇类掺混火焰的 A4 荧光强度和高度位置关系
Fig.7 Relation between height and fluorescence intensity of A4 of the flames adding different alcohols

A4: four-ring aromatics

图 8 不同醇类掺混火焰中心碳烟浓度(f_v)随高度变化对比
Fig.8 Relation between height and soot volume fraction (f_v) of the flames adding different alcohols

燃料 soot 生成应该较纯甲醇多,但是由于保证含氧量一致时,添加乙醇的燃料中甲苯含量相比添加甲醇后的混合燃料要少,文献^{27,28,32}研究表明,乙醇较甲醇提供更多 OH,使生成碳烟和前驱物 PAHs 的过程中的氧化量增加,因此保证含氧量一致时,乙醇的添加较甲醇更有效的减少碳烟排放.对照反应 R5-R7 和 R8-R12,正丁醇生成 C_2H_4 小于乙醇,并且 B16.8 中甲苯含量低于 E10.6,所以 B16.8 降低 soot 更多.从峰值位置关系可以看出,几种掺混含氧燃料火焰的碳烟峰值出现高度位置相近,且均早于 T20,这是由于含氧燃料的氧化作用,使得氧化反应较没有含氧燃料的 T20 发生的更早.

3.2 不同含氧官能团影响

3.2.1 掺混不同含氧官能团燃料对火焰 PAH 光谱影响

图 9 为 T20、B16.8、MB10.4 和 DMF20 四种燃料的火焰在不同高度下荧光光谱.与添加不同醇类的荧光光谱分析相似,在 1–11 mm 高度范围内,荧光集中在 280–350 nm.在相同含氧量下,四种燃料中

图 9 不同含氧官能团燃料掺混火焰荧光光谱随高度变化
Fig.9 Fluorescence spectra of the flames adding different oxygenated group additives at different heights

的甲苯含量关系为: $T20 > MB10.4 > B16.8 > DMF20$, T20 荧光光谱最强,掺混 DMF 荧光光谱最弱.值得注意的是,在 6 mm 位置 MB10.4 燃料中的甲苯尽管多于 B16.8 燃料,但是 MB10.4 荧光光谱强度比 B16.8 弱,这是因为丁酸甲酯裂解产物除含氧小分子外,均为 CH_3 和 C_2H_4 ,³³ 而 CH_3 促进反应 R4 进行,消耗更多甲苯.

在 17 mm 处,由于反应 R1–R3 进行,荧光波段为 350–450 nm,且荧光强度关系和燃料的甲苯含量一致.随着高度升高至 22 mm,芳香烃生成增多,荧光强度增强.而在 22–37 mm,随着高度升高,芳香烃被氧化,同时部分聚合生成碳烟,芳香烃减少,荧光强度降低直至消失.在这个高度范围内虽然 DMF20 的甲苯含量低于 B16.8,但是 DMF 分解生成环戊二烯基,³⁴ 有助于生成多环芳香烃,所以 DMF20 荧光强度比 B16.8 强. MB10.4 甲苯含量高于 B16.8,同时正丁醇中的 C–O 生成 CO,而 MB 中的 C–O 生成 CO 和 CO_2 ,见反应 R15 和 R16,^{27,33} 所以 MB10.4 中由于 CO_2 的生成需要更多的氧原子才能带走相同量的碳原子,因此导致碳烟前驱物 PAH 生成量增大,其荧光强度大于 B16.8 燃料.

图 10 为图 9 中提取波长 280–350 nm 波段火焰在不同高度下荧光光谱积分值.与添加不同醇类的荧光光谱分析相似,当火焰高度低于 11 mm 时,不同燃料荧光强度积分值随甲苯含量降低而减少.在 6 mm 处,MB10.4 甲苯含量较 B16.8 高,但其荧光强度积分值低于 B16.8,原因同图 9 分析.随火焰高度

图 10 不同含氧官能团燃料掺混火焰的燃料甲苯和 A1 荧光强度和高度位置关系
Fig.10 Relation between height and fluorescence intensity of toluene in fuels and A1 of the flames adding different oxygenated group additives

升高, 更大环数芳香烃生成, 光谱向更大波长红移, 四个火焰在 280–350 nm 波段内发出荧光基本一致. 在 22 mm 位置, T20 在 280–350 nm 较其他三种添加含氧燃料的荧光强度高, 原因同图 6 分析.

图 11 为图 9 中提取波长在 400–450 nm 波段, 火焰不同高度下荧光光谱积分值. 图中表明, 当火焰高度高于 11 mm 时, 不同燃料在 400–450 nm 光谱范围荧光强度积分值整体变化趋势与图 7 相似. 由于丁酸甲酯生成 C_2H_4 , 且相同含量 O 带走的 C 更少, 同时 MB10.4 的甲苯含量较多, 所以丁酸甲酯先生成 A4; 虽然 DMF 生成的环戊二烯基有利于生成多环芳香烃, 但 DMF 生成 C_2 时间较晚, 所以 DMF20 的 A4 峰值靠后, 且最大值接近 MB10.4. 丁醇的 A4 生成量始终较低, 其原因同图 7 分析.

3.2.2 掺混不同含氧官能团燃料对碳烟浓度影响

图 12 为 TRF20、MB10.4、B16.8 和 DMF20 四种燃料火焰中心轴位置上碳烟浓度(f_v)沿高度变化的对比. 图中表明, B16.8 生成碳烟最少, 相比于 T20 降低 43.5%. DMF20 生成碳烟浓度大于 B16.8, 相比于 T20 降低 27.1%. 与 B16.8 和 DMF20 相比, MB10.4 生成碳烟更多, 相比 T20 降低 19.7%. 一方面掺混含氧燃料后甲苯含量降低, 造成碳烟生成减少; 另一方面, 相比与一般的碳氢燃料, 由于反应 R15 和反应 R16 的发生, 丁酸甲酯中的 O 以 CO_2 和 CO 的形式带走碳原子, 而正丁醇和 DMF 均以 CO 的形式带走了 C, 相同含氧下, B16.8 和 DMF20 生成碳烟的碳含量小于 MB10.4, 所以 B16.8 和 DMF20 的碳烟浓度低于 MB10.4, 但是由于 DMF 分解生成环戊二烯基, 有利于碳烟生成, 所以 DMF20 碳烟浓度大于 B16.8.

图 11 不同含氧官能团燃料掺混火焰的 A4 荧光强度和高度位置关系

Fig.11 Relation between height and fluorescence intensity of A4 of the flames adding different oxygenated group additives

图 12 不同含氧官能团燃料掺混火焰中心碳烟浓度随高度变化对比

Fig.12 Relation between height and soot volume fraction of the flames adding different oxygenated group additives

从峰值的位置关系可以看出, 几种掺混含氧燃料火焰的碳烟峰值出现高度位置相近, 且均早于 T20, 原因和图 8 相同.

4 结 论

基于激光诱导荧光和激光诱导炽光的测试系统对不同火焰的多环芳香烃荧光光谱特性和碳烟浓度进行研究, 并结合动力学分析得到以下结论.

通过 PAH 荧光光谱可测量不同燃料火焰中 PAHs 的生成和增长历程. 四环芳香烃(A4)的生成氧化规律碳烟基本一致, 说明通过分析 A4 变化可以预测碳烟变化.

T20 燃料中甲苯含量降低是导致 PAH 荧光光谱强度和碳烟浓度降低的主要原因, 不同含氧燃料对多环芳香烃的生成贡献能力也是影响碳烟生成的主要原因.

含氧量相当时, 掺混正丁醇后 PAH 荧光光强和碳烟浓度比添加甲醇、乙醇、丁酸甲酯和 DMF 这四种含氧燃料更低, 因此从含氧燃料结构来讲, 正丁醇掺混入 T20 燃料中降低 PAHs 和碳烟作用最显著.

References

- (1) Liu, H. F.; Li, S. J.; Zheng, Z. Q.; Xu, J.; Yao, M. F. *Applied Energy* **2013**, *112*, 246. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.06.023
- (2) Li, R. C.; Wang, Z.; Yuan, Y. N.; Zhang, D. P.; Li, M. D. *Acta Armamentarii* **2014**, *35*, 403. [李仁春, 王 忠, 袁银男, 张登攀, 李铭迪. 兵工学报, **2014**, *35*, 403.]
- (3) Wang, X. G.; Cheung, C. S.; Di, Y.; Huang, Z. H. *Fuel* **2012**, *94*, 317. doi: 10.1016/j.fuel.2011.09.016
- (4) Yao, C. D.; Xu, H. J. *Journal of Automotive Safety and Energy* **2011**, *2*, 101. [姚春德, 许汉君. 汽车安全与节能学报, **2011**,

- 2, 101.]
- (5) Liu, H. F.; Bi, X. J.; Huo, M.; Lee, C. F.; Yao, M. F. *Energy & Fuels* **2012**, *26*, 1900. doi: 10.1021/ef201720d
- (6) Zhang, Q. C.; Chen, G. S.; Zheng, Z. Q.; Liu, H. F.; Xu, J.; Yao, M. F. *Fuel* **2013**, *103*, 730. doi: 10.1016/j.fuel.2012.08.045
- (7) Giakoumis, E. G.; Rakopoulos, C. D.; Dimaratos, A. M.; Rakopoulos, D. C. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2013**, *17*, 170. doi: 10.1016/j.rser.2012.09.017
- (8) Rakopoulos, D. C.; Rakopoulos, C. D.; Papagiannakis, R. G.; Kyritsis, D. C. *Fuel* **2011**, *90*, 1855. doi: 10.1016/j.fuel.2010.12.003
- (9) Zhang, Q. C.; Yao, M. F.; Luo, J.; Chen, H.; Zhang, X. Y. *Fuel* **2013**, *111*, 887. doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.009
- (10) Domenico, M. D.; Gerlinger, P.; Aigner, M. *Combustion and Flame* **2010**, *157*, 246. doi: 10.1016/j.combustflame.2009.10.015
- (11) Wang, H. *Proceedings of the Combustion Institute* **2010**, *33*, 41. doi:10.1016/j.proci.2010.09.009
- (12) Joannon, M. D.; Ciajolo, A.; Ragucci, R.; Tregrossia, A.; Cavaliere, A. *Chemosphere* **2003**, *51*, 1071. doi:10.1016/S0045-6535(02)00713-0
- (13) Kobayashi, Y.; Furuhashi, T.; Amagai, K.; Arai, M. *Combustion and Flame* **2008**, *154*, 346. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.03.022
- (14) Lee, S. M.; Yoon, S. S.; Chung, S. H. *Combustion and Flame* **2004**, *136*, 493. doi: 10.1016/j.combustflame.2003.12.005
- (15) He, X.; Ma, X.; Wang, J. X. *Journal of Combustion Science and Technology* **2009**, *15*, 344. [何旭, 马骁, 王建昕. 燃烧科学与技术, **2009**, *15*, 344.]
- (16) Chen, L.; Cheng, X. B.; Yan, F. X.; Zheng, L.; Wang, Z. *Transactions of CSICE* **2012**, *30*, 390. [陈亮, 成晓北, 颜方沁, 郑亮, 王志. 内燃机学报, **2012**, *30*, 390.]
- (17) Yue, Z. Y.; Zhang, P.; Chen, B. L.; Liu, H. F.; Zheng, Z. Q.; Yao, M. F. *Journal of Combustion Science and Technology* **2013**, *19*, 434. [岳宗宇, 张鹏, 陈贝凌, 刘海峰, 郑尊清, 尧命发. 燃烧科学与技术, **2013**, *19*, 434.]
- (18) Li, Y. R.; Pei, Y. Q.; Qin, J.; Zhang, M. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 1017. [李艳荣, 裴毅强, 秦静, 张淼. 物理化学学报, **2014**, *30*, 1017.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201401251
- (19) Pang, B.; Xie, M. Z.; Jia, M.; Liu, Y. D. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2013**, *29*, 2523. [庞斌, 解茂昭, 贾明, 刘耀东. 物理化学学报, **2013**, *29*, 2523.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201310161
- (20) Pei, Y. Q.; Zheng, Z. L.; Zhang, B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2014**, *30*, 217. [裴毅强, 郑朝蕾, 张博. 物理化学学报, **2014**, *30*, 217.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201312102
- (21) Zhang, Q. F.; Zheng, Z. L.; He, Z. W.; Wang, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27*, 530. [张庆峰, 郑朝蕾, 何祖威, 王迎. 物理化学学报, **2011**, *27*, 530.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110334
- (22) Luo, J.; Yao, M. F.; Liu, H. F.; Yang, B. B. *Fuel* **2012**, *97*, 621. doi: 10.1016/j.fuel.2012.02.057
- (23) Ciajolo, A.; Ragucci, R.; Apicella, B.; Barbella, R.; Joannon, M. D.; Tregrossi, A. *Chemosphere* **2001**, *42*, 835. doi: 10.1016/S0045-6535(00)00258-7
- (24) Snelling, D. R.; Smallwood, G. J.; Liu, F. S.; Gülder, Ö. L.; Bachalo, W. D. *Applied Optics* **2005**, *44*, 6773. doi: 10.1364/AO.44.006773
- (25) Sun, R. H.; Zobel, N.; Neubaue, Y.; Chavez, C. C.; Behrendt, F. *Optics and Lasers in Engineering* **2010**, *48*, 1231. doi: 10.1016/j.optlaseng.2010.06.009
- (26) Zhang, L. D.; Cai, J. H.; Zhang, T. C.; Qi, F. *Combustion and Flame* **2010**, *157*, 1686. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.002
- (27) Westbrook, C. K.; Pitz, W. J.; Curran, H. J. *Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 6912. doi: 10.1021/jp056362g
- (28) McNesby, K. L.; Miziolek, A. W.; Nguyen, T.; Skaggs, F. C.; Delucia, R. R.; Litzinger, T. A. *Combustion and Flame* **2005**, *142*, 413. doi: 10.1016/j.combustflame.2005.04.003
- (29) Veloo, P. S.; Wang, Y. L.; Egolfopoulos, F. N.; Westbrook, C. K. *Combustion and Flame* **2010**, *157*, 1989. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.001
- (30) Harper, M. R.; Geem, K. M. V.; Pyl, S. P.; Marin, G. B.; Green, W. H. *Combustion and Flame* **2011**, *158*, 16. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.06.002
- (31) Wang, H.; Reitz, R. D.; Yao, M. F.; Yang, B. B.; Jiao, Q.; Qiu, L. *Combustion and Flame* **2013**, *160*, 504. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.11.017
- (32) Böhm, H.; Braun-Unkloff, M. *Combustion and Flame* **2008**, *153*, 84. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.01.002
- (33) Yu, W.; Chen, G.; Huang, Z. H.; Chen, Z. Y.; Gong, J.; Yang, J. Z.; Wang, Z. D.; Qi, F. *Combustion and Flame* **2012**, *159*, 44. doi: 10.1016/j.combustflame.2011.05.018
- (34) Togbé, C.; Tran, L. S.; Liu, D.; Felsmann, D.; Obwald, P.; Glaude, P. A.; Sirjean, B.; Fournet, R.; Battin-Leclerc, F.; Kohse-Höinghaus, K. *Combustion and Flame* **2014**, *161*, 780. doi: 10.1016/j.combustflame.2013.05.026