



# 甲醇燃料发动机排气催化净化

## ——小型二冲程机排气净化

周泽兴 雷鹏举 彭美生 潘奎润 翟华 丛学诚

(中国科学院环境化学研究所) (中国科学院工程热物理研究所)

近年来,我国开展了用纯甲醇为汽车燃料的试验研究。发动机台架试验中的排气成分测定表明,排气中  $\text{NO}_x$ , HC 和 CO 的排放量虽比汽油机低,但未燃甲醇和甲醛的排放量则较高<sup>[1]</sup>。甲醇和甲醛是甲醇燃料发动机排气中有机物质的主要成分。在大气中,甲醇反应活性低,但甲醛是刺激性强、光化学反应活性高、生物活性影响大的物质。因此,在纯甲醇燃料的应用研究计划中,必须与发动机试验同步考虑其排气中有害物质的净化措施。

在机外净化方面,目前常用的方法是采用氧化催化剂将甲醇和甲醛氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  以消除污染。作为汽车排气净化用催化剂,一般应具备起燃温度低,反应活性高,气流阻力小,抗震强度大,耐热冲击性能优良等特点。对于甲醇燃料汽车排气净化用的催化剂,除上述几点外,还有如下特点: 1. 要求催化剂有更好的低温活性。这是由于其排气温度比汽油机的低。 2. 甲醇是含氧有机化合物,在催化氧化时会产生甲醛、甲酸甲酯等副产物,并非完全氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。因此要求催化剂具备良好的全氧化选择性。 3. 甲醇燃料是不含铅、硫的清洁燃料,排气中没有含 Pb 颗粒物,只有从润滑油来的少量硫、磷元素的化合物。因而对催化剂的耐毒性能要求不高。

实验室的研究表明,以堇青石陶瓷蜂窝

体为基体、活性氧化铝为涂层的金属钯催化剂体系对甲醇、甲醛氧化具有良好的活性<sup>[2]</sup>。本文将叙述催化剂的制备、性能评价和二冲程发动机台架试验等结果。

### 一、催化剂性能评价

试验中采用机械强度高、热膨胀系数小的堇青石蜂窝体及热稳定性能良好的氧化铝涂层来制备催化剂。

堇青石蜂窝体由连续挤压工艺制成<sup>[3]</sup>。实验中使用了  $\varnothing 13 \times 30\text{mm}$  和  $\varnothing 80 \times 50\text{mm}$  两种圆柱体,其参数列于表 1。蜂窝体

表 1 堇青石蜂窝体参数

外部尺寸 (mm)	直径	13	80
	高	30	50
孔道形状		四方	四方
孔道密度(个/ $\text{cm}^2$ )		45	25
孔道壁厚 (mm)		0.2	0.5
孔道边长 (mm)		1.0	1.5
吸水率(%)		28	27
比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		0.4	0.4
强度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	正压	180	130
	侧压	52	40
热膨胀系数 ( $100-900^\circ\text{C}$ $10^{-6}/^\circ\text{C}$ )		0.54-2.4	0.54-2.4

的表面积小于  $1\text{m}^2/\text{g}$ 。为提高其比表面积,在浸渍活性组份之前,先在蜂窝体上涂以含有耐热添加剂的活性氧化铝涂层。由堇青石蜂

窝体和涂层二者构成催化剂载体,然后,载体用  $\text{PdCl}_2$  水溶液浸渍、干燥、焙烧后制成含  $\text{Pd}1.0\text{—}1.4\text{g/l}$  的催化剂。使用前,用  $\text{H}_2\text{—N}_2$  混合气流还原处理。在实验室内,将催化剂分别在  $750^\circ\text{C}$ 、 $1000^\circ\text{C}$  和  $1300^\circ\text{C}$  焙烧 4—24 h 后,在固定床反应装置上用配气 (5.8%  $\text{CO}$ —空气、1.3—1.8%  $\text{CH}_3\text{OH}$ —空气,空速  $3 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ ) 和用真实排气评价了  $\text{Pd}$  催化剂上甲醇和一氧化碳的氧化活性及催化剂热稳定性。在使用真实排气时,实验装置如图 1 所示。由燃烧纯甲醇的单缸二冲程 021 发动机在怠速运转 ( $1000 \text{r/min}$ ) 时的排气为原料气,全部采样管线有保温措施 ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ) 以防止水分冷凝。用采样泵抽气,六通阀进样,气相色谱分析甲醇,红外法分析一氧化碳。

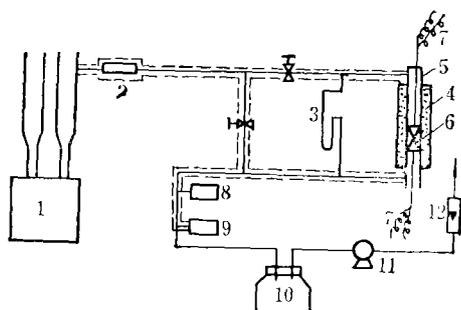


图1 实验装置

- (1) 发动机 (2) 过滤器 (3) 压差计 (4) 加热炉 (5) 反应器 (6) 催化剂 (7) 热电偶
- (8) (9) 色谱仪 (10) 冷凝器 (11) 取样泵 (12) 流量计

无论甲醇还是  $\text{CO}$  的氧化反应都是放热反应。因而在反应开始时反应器出口气流温度将迅速上升。我们将此刻的入口气流温度称为反应物的起燃温度,并以此衡量催化剂的低温活性。配气的实验结果(表 2)表明,在  $1000^\circ\text{C}$  以下焙烧过的催化剂上,甲醇和  $\text{CO}$  的起燃温度和转化率为 50% 及 90% 的温度(即  $t_{50}$ ,  $t_{90}$ ) 都不高,它们随焙烧温度的升高而上升。在  $1300^\circ\text{C}$  下焙烧后,催化剂上甲醇和  $\text{CO}$  还都有反应活性,尤其是  $\text{CO}$  仍保持良好的反应活性。不过,反应缓慢,起燃

表 2 配气实验结果

焙烧	温度( $^\circ\text{C}$ )	750	1000	1300
	时间(h)	24	24	4
甲醇	起燃温度( $^\circ\text{C}$ )	50	69	120
	$t_{50}$ ( $^\circ\text{C}$ )	58	80	355
	$t_{90}$ ( $^\circ\text{C}$ )	68	101	/
一氧化碳	起燃温度( $^\circ\text{C}$ )	160	168	245
	$t_{50}$ ( $^\circ\text{C}$ )	—	—	273
	$t_{90}$ ( $^\circ\text{C}$ )	163	177	277

温度、 $t_{50}$ 、 $t_{90}$  都明显升高了。在较高空速 ( $\text{SV} = 8.4\text{—}9.7 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ ) 条件下,真实排气的实验结果与前述配气实验的结果类似,只是起燃温度上升了。例如,经  $750^\circ\text{C}$  和  $1000^\circ\text{C}$  焙烧过的催化剂上,甲醇的起燃温度分别约为  $110^\circ\text{C}$  和  $137^\circ\text{C}$ 。以上事实表明,在  $1000^\circ\text{C}$  以下焙烧过的催化剂都具有良好的反应活性和低温起燃性能。催化剂经  $1300^\circ\text{C}$  焙烧后,甲醇反应活性下降了。因此,在试验中催化剂的焙烧温度一般是在  $1000^\circ\text{C}$  以下。

在不同温度( $600^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ )

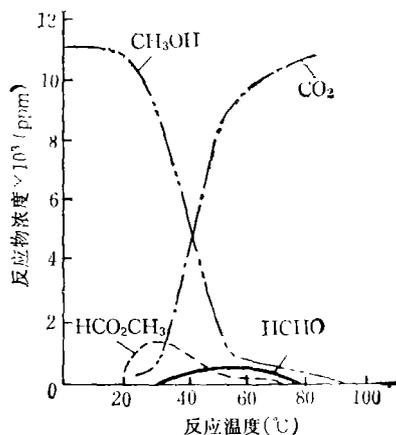


图2 甲醇氧化产物分布  
(催化剂焙烧温度  $1000^\circ\text{C}$ , 4h)

焙烧 4h 后的钯催化剂上,测定了甲醇氧化反应的产物随温度的变化。在甲醇氧化的初期阶段,反应产物除  $\text{CO}_2$  外,还有相当量的甲醛和甲酸甲酯生成。随反应温度升高,甲醛和甲

酸甲酯的生成量逐渐减少.此后,甲醇才全部氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ . 图 2 示出了在  $1000^\circ\text{C}$  焙烧后的催化剂上甲醇氧化反应的产物随温度的变化.此图表明,反应温度大约在  $100^\circ\text{C}$  以上时,甲醇才会全部被氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 二、发动机台架试验

在实验室试验的基础上,制备了催化剂,设计加工了催化净化箱,在二冲程甲醇燃料发动机台架上进行了排气净化试验,考察甲醇、甲醛和一氧化碳的净化效果.

### 1. 试验装置

试验台架: 工程热物理研究所的发动机试验台架. 发动机是风冷二冲程曲轴箱换气, 迴流扫气的 BM 021 单缸发动机. 燃料为 100% 甲醇, 润滑油为二冲程发动机机油.

催化箱: 碳钢质圆筒壳体, 内装二块  $\varnothing 80 \times 50\text{mm}$  的整体形催化剂, 置于距发动机排气口 100cm 的排气管处(图 3). 为了补充氧气量, 在距发动机排气口 50cm 处用一个单向阀同时给二根排气管加入二次空气. 在发动机最大负荷(转速  $4000\text{r}/\text{min}$ , 功率  $9.6\text{kw}$ ) 的条件下, 二次空气量为  $29-30\text{ l}/\text{min}$ .

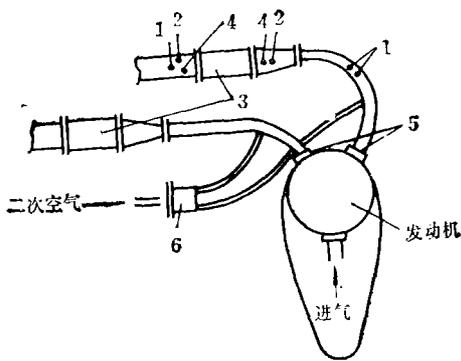


图 3 排气净化装置

1. 取样孔 2. 测温孔 3. 催化箱 4. 测压孔 5. 排气口 6. 单向阀

排气取样分析: 在催化箱两端设有测温、测压和排气成分分析取样口. 用热电偶

测排气温度, 用 U 型水质压差计测催化箱阻力. 在取样口, 用不锈钢管路与取样器相连. 在管路保温(约  $120^\circ\text{C}$ ) 条件下, 由采样泵抽气与送气. 用 AHMT 法比色分析甲醛, 气相色谱法分析甲醇. 排气经冷却除去水分后, 用红外法分析  $\text{CO}$  和用磁氧分析仪测  $\text{O}_2$  含量.

### 2. 试验结果和讨论

在排气管中补充二次空气时, 发动机在混合气的混合比调整试验和负荷特性试验条件下的排气净化数据分别示于图 4—7 中. 详细数据列于表 3, 4 中. 未加二次空气时, 混合比调整试验中排气净化的数据示于图 8、9 中. 详细数据列于表 5 中.

#### (1) 甲醇和甲醛的净化效果

如图 4、5 所示, 加入二次空气时, 在过量空气系数(实际空燃比/理论空燃比)  $\alpha=1.03$  附近, 甲醇排放浓度最低; 当  $\alpha$  值大于或小于此值时, 甲醇排放浓度增大. 在  $0.81 \leq \alpha \leq 1.75$  范围内, 甲醇浓度在  $3.6-7.6\%$  之间, 经净化后下降至  $140-360\text{ppm}$  ( $0.97 \leq \alpha \leq 1.75$ ). 在未加二次空气时的结果与此类似(图 8、9). 由这一结果可知, 经净化后, 排气中甲醇浓度接近于同一发动机燃烧汽油时甲醇

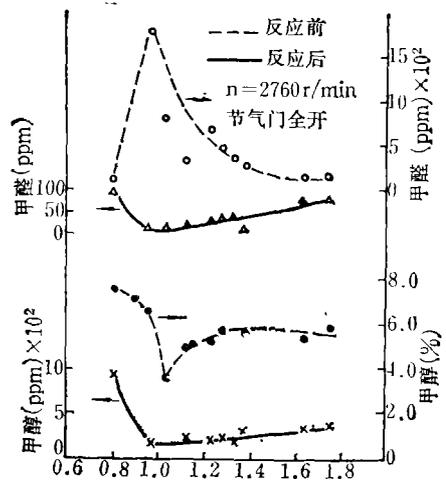


图 4 混合气浓度对甲醇、甲醛排放和净化的影响 (用单向阀加二次空气)

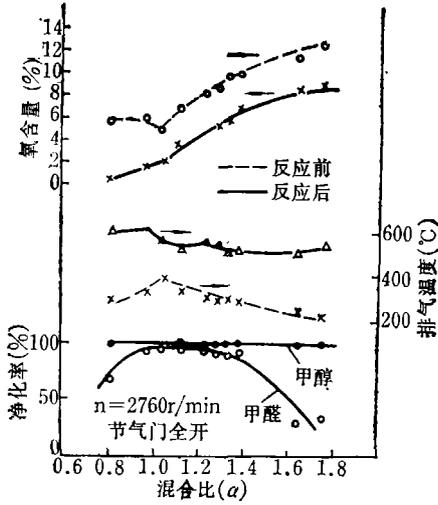


图5 混合气浓度对甲醇、甲醛净化率、排气温度和含氧量的影响  
(用单向阀加二次空气)

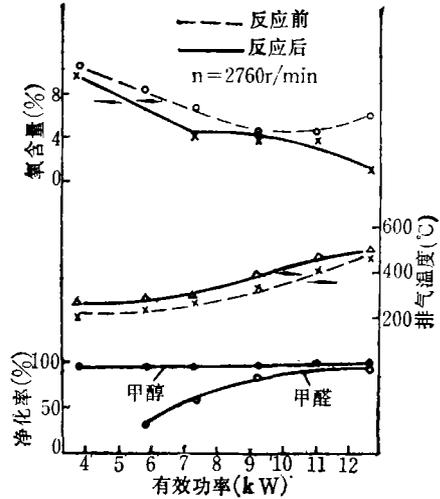


图7 负荷对甲醇、甲醛净化率、排气温度和含氧量的影响  
(用单向阀加二次空气)

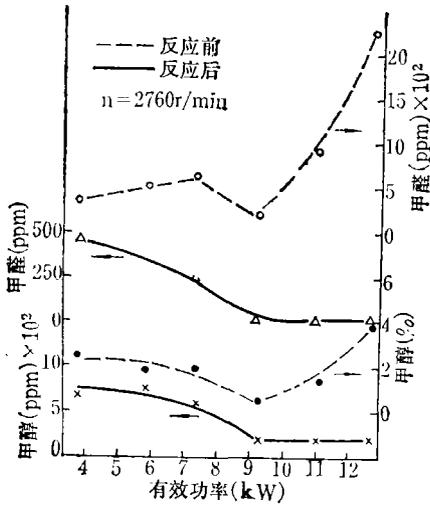


图6 负荷对甲醇、甲醛排放和净化的影响  
(用单向阀加二次空气)

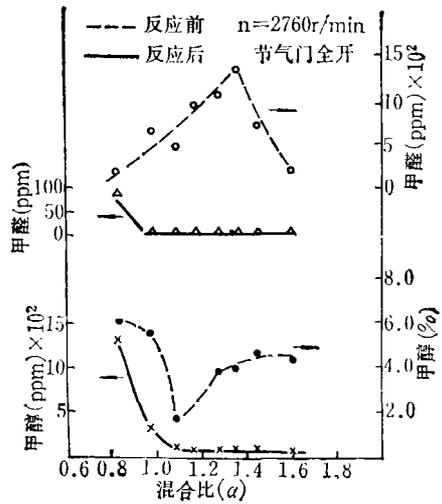


图8 混合气浓度对甲醇、甲醛排放和净化的影响  
(未加二次空气)

排放浓度 40—240ppm ( $0.68 \leq \alpha \leq 1.17$ )<sup>[1]</sup>。在加入二次空气条件下,  $\alpha = 1.0$  附近的甲醛排放浓度为最大值 1764ppm, 在  $0.81 \leq \alpha \leq 1.75$  范围内甲醛浓度为 113—1764ppm 之间。经净化后, 排气中甲醛浓度大体都降至 10—40ppm ( $0.97 \leq \alpha \leq 1.38$ )。未加二次空气时,  $\alpha = 1.3$  附近甲醛排放量最大 (1366ppm, 图 9)。这一点与前述的有二次

空气补充的实验结果不一样。经净化后, 甲醛浓度下降至 10ppm 以下 ( $0.97 \leq \alpha \leq 1.60$ , 图 8, 9)。这同样表明, 在经净化处理后排气中甲醛浓度低于汽油机排气中甲醛的浓度 (60—380ppm,  $0.68 \leq \alpha \leq 1.17$ )<sup>[1]</sup>。

负荷变化实验中, 甲醇净化效果很好, 在 99% 以上, 并且几乎不受功率变化的影响; 甲醛净化率随功率的增加而增加 (从 31% 到

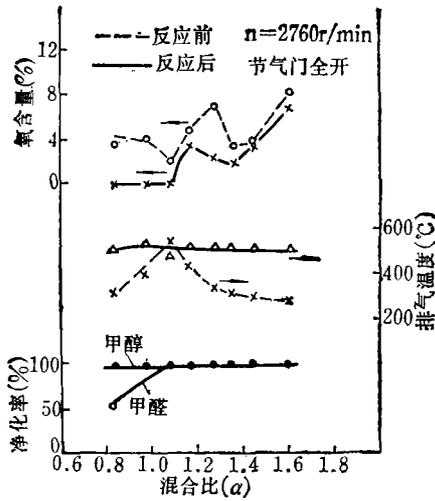


图 9 混合气浓度对甲醇、甲醛净化率排气温度和含氧量的影响 (未加二次空气)

99%)。在功率增大时,净化器入口气流的温度上升。因此也可以说,甲醛的净化率受排气温度的影响(图 6, 7)。

(2) 一氧化碳的净化效果

在负荷变化条件下, CO 净化率接近 100% (表 4)。在过量空气系数  $0.97 \leq \alpha \leq 1.75$  范围内 (表 3), 净化后排气中 CO 浓度降至 0.02—0.03%。但在混合气的  $\alpha = 0.81$  时, 净化后排气中 CO 浓度高于净化前的浓度 (净化前、后分别为 4.2% 和 7.5%)。这

可能是由于排气中甲醇浓度大, 氧含量不足以使甲醇全氧化为  $CO_2$  而有一部分甲醇被部分氧化成 CO 的缘故。

(3) 加入二次空气的效果

往排气中加入二次空气, 对在混合气  $\alpha \leq 0.97$  条件下排气中的 CO 净化有利。从表 3 和表 5 中数据的比较可见, 在加入二次空气后, 可使 CO 比在不加入二次空气时更低的  $\alpha$  值条件下获得好的净化效果。这是因为在排气中补充了氧气量, 有利于甲醇全氧化成  $CO_2$ 。但加入二次空气, 降低了排气温度, 对甲醛净化有不利的影响。从表 3、5 中的数据对比, 可知在加入二次空气时的混合气过剩条件下 ( $\alpha > 1.38$ ), 净化后排气中甲醛浓度比未加二次空气时相同条件下排气中的甲醛浓度高很多。

(4) 催化箱冷起燃性能

实验表明, 在二冲程甲醇机的起动力怠速和暖机过程中, 甲醇、甲醛和一氧化碳都几乎没有净化效果。这是由于排气温度低 (怠速时为  $40^\circ C$  左右, 暖机时为  $160^\circ C$  左右), 催化剂尚未点燃之故。不过, 由表 4 的数据可知, 在负荷条件结束后回到热怠速工况时, 甲醇、甲醛和一氧化碳都可获得良好的净化效果。

在台架试验数据的基础上, 目前已设计

表 3 混合比调整试验时排气净化数据(二冲程机, 补充二次空气)

发动机					排 气													
工况	转速 (r/min)	功率 (kw)	比油耗 (g/kw·h)	过量空气系数 ( $\alpha$ )	温度 ( $^\circ C$ )		甲醇 (ppm)			甲醛 (ppm)			CO (%)		O <sub>2</sub> (%)			
					前	后	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	
混合比调整试验	1	2761	7.54	1057	0.81	288	586	76112	940	98.8	298	96	67.8	4.2	7.5	/	5.6	0.5
	2	2765	6.76	855	0.97	325	605	65888	140	99.8	1764	11	99.4	1.6	0.02	98.8	6.0	1.4
	3	2763	7.25	894	1.03	381	549	36068	140	99.6	808	11	98.6	1.3	0.02	98.5	4.8	2.0
	4	2765	7.12	854	1.12	339	514	49414	230	99.5	333	21	93.7	0.3	0.03	90.0	7.0	3.8
	5	2761	5.76	849	1.23	302	550	53392	200	99.6	660	33	95.0	0.1	0.03	70.0	8.3	5.0
	6	2761	5.96	850	1.28	301	545	56800	220	99.6	489	36	92.6	0.09	0.03	66.7	8.7	5.3
	7	2763	6.26	828	1.33	290	515	57652	200	99.7	328	36	89.0	0.07	0.04	42.9	9.3	5.8
	8	2761	6.35	840	1.38	280	518	55848	330	99.4	256	13	94.9	0.07	0.03	57.1	10.0	6.8
	9	2756	3.57	1108	1.64	244	504	53392	320	99.4	113	80	29.2	0.1	0.02	80.0	11.6	8.3
	10	2761	4.76	895	1.75	217	541	57652	360	99.4	132	84	36.4	0.15	0.02	86.7	12.6	9.0

注: 表中“前”、“后”分别为“反应前”、“反应后”之略写。

表 4 负荷特性试验时排气净化数据(二冲程机,补充二次空气)

发动机					排 气													
工况	转速 (r/min)	功率 (kw)	比油耗 (g/ kw·h)	过量空 气系数 ( $\alpha$ )	温度(°C)		甲醇 (ppm)			甲醛 (ppm)			CO (%)			O <sub>2</sub> (%)		
					前	后	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	
																		前
负荷特性试验	1	2757	6.84	986	0.98	483	504	38908	180	99.5	2276	23	99.0	1.2	~0	~100	6.3	1.4
	2	2765	5.96	861	1.12	425	470	14768	190	98.7	888	27	97.0	0.97	~0	~100	4.5	4.0
	3	2770	4.98	759	1.11	345	392	4800	160	96.7	193	33	82.9	1.4	~0	~100	4.5	4.2
	4	2761	3.97	725	0.95	275	303	19028	540	97.2	626	262	58.1	0.11	~0	~100	6.7	4.5
	5	2770	3.15	801	1.24	241	277	18460	760	95.9	512	352	31.2	0.10	~0	~100	8.4	/
	6	2763	2.07	982	1.3	206	268	24424	680	97.2	387	/	/	0.10	~0	~100	9.5	8.8
	7	1105	/	/	0.48	112	162	74976	160	99.8	370	67	81.9	4.3	~0	~100	10.7	3.1

注:表中“前”、“后”分别为“反应前”、“反应后”之略写。

表 5 混合比调整试验时排气净化数据(二冲程机,未补充二次空气)

发动机					排 气													
工况	转速 (r/min)	功率 (kw)	比油耗 (g/ kw·h)	过量空 气系数 ( $\alpha$ )	温度(°C)		甲醇 (ppm)			甲醛 (ppm)			CO (%)			O <sub>2</sub> (%)		
					前	后	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	净化率 (%)	前	后	
																		前
混合比调整试验	1	2765	6.76	1040	0.834	321	516	62480	1330	97.9	190	89	53.2	5.2	8.6	/	3.7	0.5
	2	2765	6.80	891	0.97	399	527	55664	360	99.4	637	6	99.1	3.3	5.4	/	4.0	0.5
	3	2770	6.54	828	1.08	550	479	17892	100	99.4	467	5	98.9	2.2	0.5	77.3	2.0	0.2
	4	2767	6.18	808	1.16	423	519	23004	100	99.6	956	6	99.4	1.0	0.03	97.0	4.8	3.7
	5	2759	5.96	774	1.27	330	522	38340	100	99.7	1047	6	99.4	0.2	0.03	85.0	7.0	2.3
	6	2761	5.66	782	1.34	322	517	40044	100	99.8	1366	6	99.6	0.1	0.03	70.0	3.5	1.5
	7	2767	5.44	753	1.44	301	507	46008	100	99.8	717	5	99.3	0.08	0.03	62.5	3.8	3.6
	8	2739	4.49	855	1.60	274	504	42600	80	99.8	200	6	97.0	0.08	0.02	97.5	8.4	6.9

注:表中“前”、“后”分别为“反应前”、“反应后”之略写。

了车用催化净化箱,开始了行车试验,以考察催化剂寿命和实车使用性能。

### 三、结 语

1. 以纯甲醇为燃料的二冲程发动机的排气中,未燃甲醇和甲醛浓度较高,应采取催化净化措施来降低其排放。

2. 以堇青石陶瓷蜂窝体为基体、热稳定性良好的涂层料为第二载体的金属钯催化剂,对甲醇氧化具有良好的活性、热稳定性和全氧化选择性。这一催化剂体系应用于带负荷运转的甲醇二冲程发动机排气净化时,甲

醇、甲醛和一氧化碳均获得良好的净化效果。

3. 甲醇二冲程发动机的排气温度低,在冷怠速和暖机过程中催化箱点燃困难。但在热怠速过程中催化箱可以点燃。

4. 经催化净化后,甲醇二冲程发动机排气中甲醇和甲醛浓度均接近或低于相应的汽油发动机排气中甲醇和甲醛的排放水平。甲醇发动机排气中未燃烃主要是甲醇。因此,从总 HC 来看,催化净化后的甲醇发动机排气的质量优于汽油发动机的排气。

5. 排气中加入二次空气有利于甲醇和一氧化碳的净化,但降低了甲醛的净化效果。

## 参 考 文 献

[1] 潘奎润、赵瑞兰,内燃机学报,1(3),31(1983).

[2] 周泽兴等,环境化学3(4),11(1984).

[3] 彭美生,环境化学(庆祝中国科学院环境化学所建所十周年专辑) p. 173,(1985).

# 用异羟肟酸浮选去除 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 的研究

于欣伟 乐秀毓

(东北工学院化学系)

在工业废水处理诸方法中,离子浮选法由于具有独特的优点而成为一种重要的分离方法<sup>[1-2]</sup>。

$\text{C}_{5-}$  异羟肟酸是较新的工业用选矿药剂<sup>[3]</sup>。但作为捕收剂用于离子浮选法目前尚未见文献报道。

由于  $\text{C}_{5-}$  异羟肟酸既有捕收剂性能,又有起泡剂性能,浮选去除时无需另加表面活性剂。因此,与目前废水处理中常见的胶体吸附离子浮选法比较<sup>[2]</sup>有简化操作、降低成本等优点。

本实验对模拟电镀废水,用  $\text{C}_{5-}$  异羟肟酸为捕收剂,以  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  为去除对象,研究  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  分别存在时及四者共存时的去除情况。

## 一、实验部分

### 1. 试剂

$\text{C}_{5-}$  异羟肟酸,浓度 0.3%。以 3:2 乙醇:水溶液作溶剂。

$\text{C}_{5-}$  脂肪酸,酸价 406.1。含水量 < 0.8%。浓度 0.085%。以 3:2 乙醇:水溶液做溶剂。

庚基异羟肟酸,实验室自制,浓度 0.3%。以 3:2 乙醇:水溶液作溶剂。

$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  溶液的浓度均

为 1mg/ml。

分别准确称取各元素的纯金属或盐(均为分析纯以上级别),配制成适当介质的金属离子溶液。

### 2. 实验装置及仪器设备

浮选分离实验装置,如图 1 所示

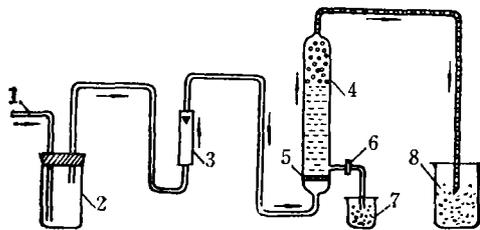


图 1 浮选分离实验装置示意图

1. 氮气 2. 缓冲瓶 3. 转子流量计 4. 浮选池 (自制) 5. 气体分布器 (G4 烧结玻璃) 6. 旋塞 7. 残余液收集器 8. 浮出物收集器

681 型磁力加热搅拌器

pHs-2 型酸度计

WYX-401 原子吸收分光光度计

### 3. 实验操作及检测方法

在 250ml 容量瓶中加入一定量待测离子标准溶液(如研究外来离子的干扰,则可随后加入),用去离子水稀释后,转移至烧杯中。在搅拌的条件下,加入一定量的 0.3%  $\text{C}_{5-}$  异羟肟酸,以 NaOH 和 HCl 调溶液 pH 值至给定值。