

PODE在内燃机上的燃烧与排放特性探讨

赵越*, 李佳壕#

中国汽车工程研究院股份有限公司, 重庆

收稿日期: 2023年9月15日; 录用日期: 2023年10月16日; 发布日期: 2023年10月23日

摘要

聚甲氧基二甲醚(PODE)一种绿色的含氧燃料添加剂, 在国内外的试验研究中表现出良好的燃烧与排放性能, 不仅有利于改善柴油机的碳烟与NO_x的“trade-off”关系, 同时能消耗产能过剩的甲醇并替代柴油。本文综述了国内外耦合不同喷油参数、先进燃烧模式对燃烧及排放的影响, 重点介绍了不同学者采用变PODE掺混比、负荷、喷油压力、主喷间隔角、主喷定时、EGR率以及RCCI、HCCI等先进燃烧模式下的排放污染物影响, 结果表明, 柴油掺混PODE对改善碳烟排放表现出较优秀的潜力, 某些特定工况下可改善NO_x与Soot的“trade-off”关系。表明PODE是一种较为理想的内燃机替代燃料。

关键词

PODE, 颗粒物, NO_x, 喷油策略, HCCI, RCCI, EGR

Discussion on the Combustion and Emission Characteristics of PODE on Internal Combustion Engines

Yue Zhao*, Jiahao Li#

China Automotive Engineering Research Institute Co., Ltd., Chongqing

Received: Sep. 15th, 2023; accepted: Oct. 16th, 2023; published: Oct. 23rd, 2023

Abstract

PODE (Polyoxymethylene dimethyl ethers) is a kind of green oxygen fuel additive, its physical and chemical properties close to diesel, mixing well in diesel oil, improving the “trade-off” relationship

*第一作者。

#通讯作者。

between soot and NO_x in diesel engines. In this paper, the influences of different fuel injection parameters and advanced combustion modes on combustion and emission at home and abroad are summarized, with emphasis on the influences of pollutants emitted by different scholars under different POE mixing ratio, load, fuel injection pressure, main pre-injection interval Angle, main injection timing, EGR rate, RCCI, HCCI and other advanced combustion modes. The results show that POE has a better effect on soot emission in general, and NO_x emission may decrease or increase under different conditions. The results show that POE has a great application prospect as a diesel additive to improve emissions.

Keywords

POE, Particulates, NO_x, Fuel Injection Strategy, HCCI, RCCI, EGR

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

内燃机发展一百多年来, 对世界工业发展起到了极大的推动作用。但内燃机保有量不断增加带来的是化石能源的不断消耗与环境问题日益突出。而柴油机因其具有热效率高、燃油经济性好、CO 和 HC 排放低等优点而被广泛应用于交通运输、农业机械、军事工业等各个领域。但由于柴油机其独特的扩散燃烧方式, 使得 NO_x 与 Soot 排放逐年增加。2019 年全国柴油车主要排放污染物氮氧化物(NO_x)、颗粒物(PM)排放量分别为 553.2 万吨、6.9 万吨, 占汽车排放总量的 88.9%、99% 以上[1]。

为解决柴油的 NO_x 与 Soot 排放, 国外学者探究了各种高效、清洁燃烧模式。如在燃料中添加含氧燃料[2] [3] [4]。如图 1 [5] 为三类典型含氧燃料的十六烷值、含氧量、沸点的对比, 可以发现: 醚类燃料的含氧量与十六烷值相对较高。醇类(甲醇、乙醇、丁醇、戊醇)、醚类(二甲醚、聚甲氧基二甲醚)、酯类(碳酸二甲酯、生物柴油)为目前在柴油机上主要研究的三类含氧替代燃料[5]。但是醇类只含有一个羟基, 低碳醇由于和柴油粘度较低, 润滑性、混溶性较差, 而随着碳链的增长, 氧原子质量分数下降, 降低碳烟的排放有限, 且在燃烧过程中会产生甲醛等有害的中间排放物, 甲醛会污染环境, 对人体的健康危害也极大, 故这是目前无法控制且需要进一步研究的; 而酯类燃料由于含有碳氧双键的酯基, 在降低碳烟排放方面不如醚类与醇类有效[6] [7], 而且生物柴油的密度高, 可压缩性小, 低温流动性差[8], 黏度高且挥发性差, 通常需要与其它燃料掺混燃烧。综上所述, 聚甲氧基二甲醚(POE)被认为是具有应用前景的绿色含氧添加剂。

由 POE 化学式(CH₃O-(CHO)_n-CH₃)可知, POE 的合成主要是一部分提供聚合度的聚醛(-CHO-), 如甲醛、三聚甲醛、多聚甲醛等, 另一部分提供封端(CH₃O-和-CH₃)的化合物, 如甲醇、二甲醚。目前其合成技术得到了大量科研机构关注, 在反应原料、催化剂、反应器和工艺路线开发 等各个方面有了不同程度的研究, 推动了 POE 的工业化进步。2013 年, 山东辰信新能源有限公司建成万吨级工业化示范装置[9]; 北京东方红升新能源应用技术研究院与中国石油大学(华东)合作进行聚甲氧基二甲醚项目研发攻关, 2013 年采用其形成的核心技术在四川建设年产千吨级聚甲氧基二甲醚的工业装置。由于 POE 无 C-C 键, 在燃烧过程中, 会减少燃烧过程中的环化反应; 同时乙炔是碳核生成的前驱体, POE 在燃烧过程中会产生自由基 OH 与 O 原子, 自由基对乙炔具备极大的氧化能力; 且 POE 含氧量高, 能够缓解在缸内后期燃烧局部缺氧问题同时对颗粒物氧化也具有积极作用。本文对 POE 在内燃机上的燃烧与排放试验进行了一定的总结与分析, 并讨论了其在未来的发展前景与挑战。

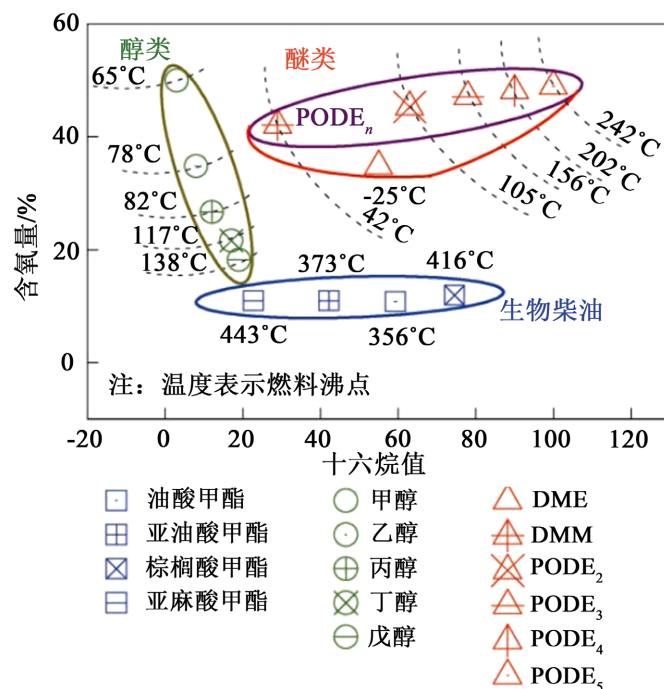


Figure 1. Comparison of oxygen content, cetane number and boiling point of different oxygenated fuels [5]

图 1. 不同含氧燃料含氧量、十六烷值和沸点对比[5]

2. PODE 对柴油机性能影响

2.1. PODOE 理化性质

聚甲氧基二甲醚(PODE_n)分子式为 $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{O}n\text{CH}_3)$, 其中 n 表示其聚合度, 由此可见, 由于 PODE 没有碳碳键, 在降低碳烟前驱体——多环芳香烃(PAH)方面具有极大潜力, 同时其分子式含氧量高, 可以改善缸内富燃料区, 降低 soot 排放方面具有极大潜力。PODE 理化性质如表 1 所示。

Table 1. Physical and chemical properties of PODE and diesel [9]-[15]

表 1. PODE 与柴油主要理化性质[9]-[15]

物质	密度[10] (25°)/(kg/L)	熔点 [11]/°C	沸点 [10] [12] [13]/°C	低热值 (MJ/kg)	十六烷 值[12]	含氧质量 分数(%)	运动黏度 [11] (25°)/(mm ² /s)	表面张力 [11]/(mN/m)
DME	0.67	-138	-25	31	55	34.8	0.45	-
DMM	0.86	-105	42	22.44	29	42.1	0.36	20.4
PODE ₂	0.96	-65	105	20.32	63	45.3	0.64 [9]	-
PODE ₃	1.02	-41	156	19.14	78	47.1	1.08	28.8
PODE ₄	1.06	-7	202	18.38	90	48.2	1.72	30.7
PODE ₅	1.1	18.5	242	17.86	100	49	2.63	32.6
PODE ₆	1.13	58	280	17.47	104	49.6	-	-
柴油[15]	0.81~0.85	-	180~360	40.2~44.5	45~55	0	1.8~8.0	-

由表 1 可知, PODE_n 的含氧质量分数随 n 的增加而增加, 十六烷值也是随 n 增大而增大。虽然掺烧 DME 可以改善缸内燃烧及雾化特性, 降低废气排放[16], 但是混合燃料的饱和蒸汽较高, 且与温度呈正相关[17]; DMM 掺混柴油与纳米颗粒添加剂既可以对燃烧有所优化, 同时能是排放污染物有所减少, 但其十六烷值较低, 混合后燃料的着火性能会有所下降; $n = 2$ 时闪点较低[13], 沸点相对柴油较低, 容易引起气阻; $n \geq 5$ 时, 在常温下呈白色固体[18], 黏度、熔点会逐渐增加, 使混合燃料流动性变差, 与柴油混合性变差, 综合考虑 n 在 3 或 4 之间是很好的柴油添加剂。

PODE 掺混柴油耦合不同的喷油参数、技术手段或先进燃烧方式, 可以实现缸内高效清洁燃烧, 相关学者对此做了大量研究。

2.2. 不同喷油参数对 PODE 的影响

Liu [19]等在一台 4 缸高压共轨发动机上研究了不同负荷下, 掺混比为 0%、10%、20%、30% 的 PODE/柴油的颗粒物排放及颗粒物氧化特性影响, 结果显示, PODE 的掺混比越大, 碳烟降低幅度越大, 大负荷下 PODE 降低颗粒物的更明显, 虽然掺混 PODE 燃烧的颗粒物与柴油相似, 但其氧化性更强。

嵇乾[20]考察了不同喷油压力(80 MPa、90 MPa、100 MPa)与不同喷油正时(上止点后 0.25°、2.5°、4.5°)下 PODE 掺混比为 0%、10%、20% 的排放影响, 结果表明, 随着 PODE 掺混比的增高, 碳烟、CO 和 THC 排放也逐渐降低, 但核态颗粒物会增多, 喷油压力增加会降低 CO、THC 和碳烟的排放, NO_x 会略有升高; 喷油正时的延迟会降低 NO_x 的排放但 CO、HC 和碳烟排放会增加。

陈晖[21]等考察了不同负荷下不同喷油压力(100 MPa、120 MPa、140 MPa、160 MPa)下 PODE 掺混比为 0%、10%、20% 的颗粒物排放影响, 结果显示小负荷下喷油压力提高总颗粒物数浓度提高, 总质量浓度影响不大; 大负荷下中颗粒物数浓度和质量浓度均显著降低, 同时 PODE 掺混比提高会使核态颗粒物增加, 但积聚态颗粒物降低。

林达[14]等研究了不同预喷相位(9°、16°、23°、30°)和不同喷油压力(100 MPa、120 MPa、140 MPa)在不同负荷下的 PODE 掺混燃料对颗粒物排放的影响。结果发现喷油压力升高使放热始点提前, 同时会使纯柴油的核态颗粒物增多, 但小负荷下掺混 20% 的 PODE 的核态颗粒物不会显著增加, 而预喷相位提前, 各工况下积聚态颗粒物数量显著下降, 小负荷下, 柴油掺混 20% PODE 可以有效抑制核态颗粒物的增加。

刘军恒[22]等采用热重法分析了 PODE 掺混比为 10%、20%、30% 的混合燃料的挥发性及氧化特性, 柴油掺混 PODE 后具有良好的稳定性, 对 NO_x 排放影响较小但有效降低了碳烟排放, 同时掺混比增加使滞燃期缩短, 缸内最大压力峰值上升。

Lin [23]等在一台单缸柴油机上研究了不同喷油压力(400 bar、600 bar、800 bar)下 PODE 不同掺混比(0%、10%、20%、30%)的燃烧及排放影响, 结果显示, 喷油压力越高, PODE 的加入可以释放热始点提前, 但未燃 HC 会增多, 低喷射压力下 CO 排放会减少, 纯柴油的颗粒物数量浓度峰值会随之上升, 而 PODE 的加入会使颗粒物数量浓度随喷油压力升高降低。在低喷射压力下, PODE 的加入会使颗粒物浓度峰值上升, 在高的喷射压力下结论相反。

尹川[24]等对比研究了相同含氧量下, 不同碳氧键含氧燃料对发动机燃烧与排放的影响。结果表明, 具有碳氧单键的 PODE 降低 Soot 排放的潜力比碳氧双键的 DMC 更好。

2.3. 不同燃烧模式及技术手段对 PODE 燃烧影响

唐盛世[25]等研究了纯柴油掺混 20% PODE (DP20)以及柴油掺混 20% PODE 后再掺混 20% 正戊醇 (DPPt20)的混合燃料在不同 EGR 率(5%、10%、15%、20%、25%)下的燃烧及排放影响, 结果显示随 EGR

率的增加, 混合燃料的颗粒物总质量浓度上升, 但 DP20 与 DP120 的颗粒物质量浓度均比纯柴油低, Le 等学者[26]研究发现随着 EGR 比的增大, RCCI 模式的燃烧阶段逐渐延迟, 点火延迟和燃烧持续时间延长, CA50 阶段逐渐延迟, 燃烧温度降低, 混合料分布更加均匀, 燃烧过程更加平稳。当 EGR 率从 0% 增加到 30% 时, 氮氧化物产量减少 47.3%, 制动热效率从 45.45% 降低到 43.19%。

王泚[27]等采用 RCCI 燃烧模式, 在气道预喷高活性混合燃料, 预喷燃料中 PDOE 的热值占比 30%, 汽油占比 70%, 研究了在 20%、30%、40% 预喷比例下进行了主预喷间隔角及主喷时刻对汽油/PDOE 高预混合燃烧(HPCC)及排放影响的试验研究, 结果表明, 汽油/PODE HPCC 通过两次喷射策略可以缩短主喷滞燃期, 减少 THC 与碳烟排放, 提升指示热效率; 在主预喷间隔为 35° 时燃烧峰值最高, 放热更集中; 预喷比例越大, 汽油/PODE HPCC 指示热效率越大。

Wang [28]等首次在一台单缸 HCCI 发动机上使用首次研究了 PODE 采用均质充量压燃(HCCI)的燃烧特性, 研究了 PODE 的 HCCI 燃烧模式在不同燃油当量比与 EGR 率下的排放影响, 在此条件下, PODE 燃烧呈现 2 个放热峰值, 可以实现超低的 NO_x 与碳烟排放, 但 CO 与 HC 排放会增加, 当燃油当量比一定时, 随 EGR 增压, 放热速率变慢, 压缩行程结束时温度降低。

3. 结语

环境问题与能源问题已经成为国际关注的难题, 降低汽车排放污染物并寻求替代能源是亟需解决的问题。PODE_{3,4} 可以实现大量工业合成, 能与柴油很好互溶, 其不含碳碳键, 可以降低缸内碳烟前驱体的生成, 从而使 soot 排放降低。且 PODE 的十六烷值高, 掺混或者双燃料模式下, 可改善压缩着火发动机的着火性。PODE 的含氧量高, 能够改善在缸内局部富燃料区域, 同时影响燃烧颗粒物的活性, 有助于降低颗粒物几何平均粒径。大量研究表明, 在不改柴油机的情况下, 耦合不同的喷油策略机先进燃烧方式, 在对 NO_x 排放影响不大的情况下有效的降低柴油机的碳烟排放, 或改善 NO_x 与 soot 的 “trade-off” 关系, 建议相关企业及政府部门积极推进产品质量标准的制定, 国家出台相应的政策的引导, 推动 PODE 的市场化。但其燃烧后的排放污染物成分对人体的影响还有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] 2020 年中国移动源环境管理年报——第 I 部分机动车排放情况[J]. 环境保护, 2020, 48(16): 47-50.
- [2] Venu, H. and Madhavan, V. (2017) Influence of Diethyl Ether (DEE) Addition in Ethanol-Biodiesel-Diesel (EBD) and Methanol-Biodiesel-Diesel (MBD) Blends in a Diesel Engine. *Fuel*, **189**, 377-390. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.101>
- [3] Liu, J.L., Wang, H., Li, Y., et al. (2016) Effects of Diesel/PODE (Polyoxymethylene Dimethyl Ethers) Blends on Combustion and Emission Characteristics in a Heavy Duty Diesel Engine. *Fuel*, **177**, 206-216. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.019>
- [4] 代乾. 柴油/乙醇二元燃料燃烧特性及其机理研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2013.
- [5] Bae, C. and Kim, J. (2016) Alternative Fuels for Internal Combustion Engines. *Proceedings of the Combustion Institute*, **36**, 3389-3413. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.09.009>
- [6] Kumar, B.R. and Saravanan, S. (2016) Partially Premixed Low Temperature Combustion Using Dimethyl Carbonate (DMC) in a DI Diesel Engine for Favorable Smoke/NO_x Emissions. *Fuel*, **180**, 396-406. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.060>
- [7] Wei, J.J., Zeng, Y., Zhang, M., et al. (2020) Morphology Analysis of Soot Particles from a Modern Diesel Engine Fueled with Different Types of Oxygenated Fuels. *Fuel*, **267**, Article ID: 117248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117248>
- [8] 周飞, 杜敏. 生物柴油掺混燃烧技术的研究进展[J]. 科技风, 2020(33): 14-15.
- [9] 郑妍妍, 唐强, 王铁峰, 等. 聚甲氧基二甲醚的研究进展及前景[J]. 化工进展, 2016, 35(8): 2412-2419.
- [10] Renata, P. and Mario, M. (2003) Liquid Mixture Consisting of Diesel Gas Oils and Oxygenated Compounds. US Pa-

tent No. US2003159341.

- [11] Lautenschuetz, L., Oestreich, D., Seidenspinner, P., *et al.* (2017) Corrigendum to “Physico-Chemical Properties and Fuel Characteristics of Oxymethylene Dialkyl Ethers” [Fuel 173 (2016) 129-137]. *Fuel*, **209**, 812. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.083>
- [12] Boyd, R.H. (1961) Some Physical Properties of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. *Journal of Polymer Science*, **50**, 133-141. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205015316>
- [13] Kang, M.R., Song, H.Y., Jin, F.X. and Chen, J. (2017) Synthesis and Physicochemical Characterization of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers. *Journal of Fuel Chemistry & Technology*, **45**, 837-845. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30040-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30040-3)
- [14] 魏然, 郑妍妍, 刘昉, 等. 聚甲氧基二甲醚研究及应用进展[J]. 化工学报, 2021, 72(1): 425-439.
- [15] 林达, 朱益佳, 魏小栋, 等. 喷油参数对聚甲氧基二甲醚/柴油发动机燃烧及其颗粒物排放的影响[J]. 上海交通大学学报, 2017, 51(7): 787-795.
- [16] 邓涛, 范金宇, 黄加亮, 等. 掺烧不同比例二甲醚对柴油机燃烧和排放特性的影响[J]. 船舶工程, 2020, 42(10): 7-11, 46.
- [17] 李跟宝, 宋清双, 周龙保, 等. 二甲醚与柴油互溶性实验研究[J]. 内燃机学报, 2006, 24(2): 122-126.
- [18] 金福祥, 宋河远, 康美荣, 等. 缩醛化反应合成聚甲氧基二甲醚研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68(12): 4471-4485.
- [19] Liu, J.H., Liu, Z.G., Wang, L.J., *et al.* (2021) Effects of PODE/Diesel Blends on Particulate Matter Emission and Particle Oxidation Characteristics of a Common-Rail Diesel Engine. *Fuel Processing Technology*, **212**, Article ID: 106634. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106634>
- [20] 嵇乾, 王天婷, 刘军恒, 等. 喷油参数对 PODE/柴油混合燃料燃烧污染物排放的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(1): 157-167.
- [21] 陈晖, 黄荣, 黄豪中. 喷油压力和 PODE 掺混对柴油机颗粒物排放影响[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2019, 44(3): 631-640.
- [22] 刘军恒, 孙平, 姚肖华, 等. 聚甲氧基二甲醚对轻型柴油机排放特性的影响[J]. 车用发动机, 2017(3): 56-62.
- [23] Lin, Q.J., Tay, K.L., Yu, W.B., Yang, W.M. and Wang, Z. (2021) Effects of Polyoxymethylene Dimethyl Ether 3 (PODE₃) Addition and Injection Pressure on Combustion Performance and Particle Size Distributions in a Diesel Engine. *Fuel*, **283**, Article ID: 119347. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119347>
- [24] 尹川, 曾东建, 何冬, 等. 喷油参数对 PODE、DMC 掺混柴油燃烧和排放特性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2022, 38(5): 1239-1249.
- [25] 唐盛世, 李壮, 朱召军, 等. EGR 率对混合燃料燃烧与排放特性的影响研究[J]. 广西大学学报(自然科学版), 2019, 44(5): 1348-1354.
- [26] Wang, L.J., Liang, W.W., Ma, H.R., Ji, Q., Sun, P. and Liu, J.H. (2023) Simulation Study on Effects of EGR Ratio and Compression Ratio on Combustion and Emission Characteristics of PODE/Methanol RCCI Engine. *Fuel*, **334**, Article ID: 126593. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126593>
- [27] 王浒, 杨嘉, 贺子晗, 等. 两次喷射策略对汽油/聚甲氧基二甲醚高预混燃烧及排放的影响[J]. 内燃机工程, 2019, 40(3): 16-23.
- [28] Wang, Z., Liu, H.Y., Ma, X., Wang, J.X., Reitz, D., *et al.* (2016) Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Combustion of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers (PODE). *Fuel*, **183**, 206-213. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.033>