

硫对柴油机性能影响研究

陈文淼 王建昕 帅石金 吴复甲

(清华大学 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084)

(联系方式: 陈文淼 010-62793165 E-mail: chenwenmiao00@mails.tsinghua.edu.cn)

摘要: 本文在一台满足欧 4 排放法规的高压共轨缸内直喷柴油机上使用不同硫含量柴油进行发动机性能试验。结果表明: 硫含量对柴油机动力性、经济性、非硫排放物和缸内燃烧过程基本无影响; 柴油机硫酸盐排放随硫含量上升而线性增加, 硫含量 500ppm 柴油 ESC 循环硫酸盐排放量即占欧 IV 法规 PM 限值的 40%; SO_2 排放量随柴油硫含量增加而线性上升; 柴油机微粒中硫酸根 (SO_4^{2-}) 排放随柴油硫含量减小线性降低且通过原点, 相同工况下硫至硫酸盐转化率基本恒定。

关键词: 硫; 柴油机; 性能; 微粒; SO_2

Effect of Sulfur in Diesel Fuel on Engine Performance

Chen Wenmiao, Wang Jianxin, Shuai Shijin, Wu Fujia

(State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: A common rail high pressure direct injection diesel engine complying with Euro IV emission standard has been used to run the performance test with different sulfur contents in diesel fuels. The test results show that the sulfur has no significant effect on power, fuel consumption, non-sulfur emissions and in-cylinder combustion process of diesel engine. The sulfate in PM increase linearly with sulfur content. The ESC sulfate emission of diesel fuel with 500ppm sulfur takes 40% of Euro IV PM limit value. The SO_2 emission increases linearly with sulfur. The sulfate radical (SO_4^{2-}) in PM increases linearly with sulfur. The S to sulfate conversion rate is constant under the same engine condition for different sulfur contents.

Keywords: Sulfur; Diesel Engine; Performance; PM; SO_2

1 引言

随着国际范围内排放法规的日益严格, 发动机制造商对燃油品质日益关注, 《世界燃油规范》将世界范围内的燃油分为品质逐渐加严的四类, 用于满足由 Euro1 至 Euro5 不断加严的排放法规要求^[1]。二十年来, 大量的研究着眼于分析柴油品质与发动机性能的关系, 涉及到的柴油油品参数主要包括: 硫含量、十六烷值、密度、芳香烃(单环和多环)、蒸馏特性等。自被发现与柴油机微粒排放具有密切关系以来^[2,3], 硫含量就成为被研究的最多的柴油品质参数之一。

硫天然存在于原油中, 如在石油炼制过程中未被除去, 则会被带入车用燃料。一般认为, 硫对发动机的气态排放物没有影响^[4,5]。但柴油中的硫在发动机排气和大气环境中形成硫酸盐, 对微粒排放具有显著贡献。无论柴油硫含量、硫存在形态和发动机类型, 燃料硫均会以约 1%~3%的比例转化为硫酸盐成为微粒的一部分。硫至微粒硫酸盐转化比例在不同文献上存在少许差异: 《世界燃油规范》提出转化比例为 1%^[1], J.C.Wall 得到转化比例 3%^[2,3], L.T. Cowley 则认为转化效率为 1-2%^[6]。对于所有柴油机, 降低燃料硫含量均会降低 PM 排放。

除在发动机排气系统中生成硫酸盐导致微粒排放上升外,硫燃烧生成的气态 SO₂ 排放又有约 50% 在大气中通过化学反应生成二次硫酸盐微粒(主要成分为硫酸铵),二次硫酸盐微粒的质量为发动机直接派出的硫酸盐排放的 15 至 25 倍^[3]。无论从降低柴油机微粒排放还是从降低大气环境微粒污染角度,均需降低柴油硫含量。

未来的排放法规要求更低的 NO_x 和 PM 排放限值,但由于 NO_x 和 PM 间 trade-off 关系的存在,仅使用机内净化技术很难控制两者同时达标,柴油机后处理技术如 NO_x 吸附催化器、NO_x 选择催化还原器(SCR)、颗粒捕集器(DPF)和氧化后处理(DOC)得到越来越广泛的应用。但随着燃料硫含量的增加,一些排气后处理系统的转化效率会降低,而有些后处理系统甚至会由于硫中毒而永久性失效。硫会导致 NO_x 吸附催化器中毒并失效,燃料中的硫在燃烧过程中生成 SO₂,并在 NO_x 吸附催化器中同 NO_x 发生竞争反应,但 SO₂ 生成的 SO₃ 吸附能力比 NO₂ 要高,从而导致 NO_x 吸附区域中毒^[1,7]。连续再生柴油机颗粒捕集器(CR-DRF)和催化再生柴油机颗粒捕集器(CDPF)会将排气中的 SO₂ 氧化成为硫酸盐,使得硫至硫酸盐转化率上升至 40%-50%,硫酸盐的增加削弱了 PM 降低效果^[7]。且对于 CR-DPF, SO₂ 和 SO₃ 竞争参与 NO_x 的反应,造成捕集器再生效率降低^[1]。对于安装 DOC 的汽车,发动机排出的 SO₂ 大部分氧化为硫酸盐(最多可达 100% 转化率),PM 排放增加^[8]。SCR 系统的抗硫性很强,使用含硫量 350ppm 柴油 50 小时低温老化和使用含硫量 360ppm 柴油 1600 小时老化均未造成 SCR 性能显著恶化^[9]。

排放法规的严格使得后处理成为降低柴油机排放的重要手段,进一步降低柴油硫含量将以保证后处理性能和寿命为主要目的,燃油品质对排放的直接影响则降至次要因素。

2 试验设备与测试方案

2.1 试验用发动机与测试仪器

试验所用柴油机为 Cummins ISBe4 140 直列四缸增压中冷、高压共轨直喷式柴油机,使用尿素 SCR 后处理技术,该柴油机满足欧 IV 排放法规,主要性能参数如表 1 所示。试验台架示意图见图 1。

表 1. 试验用发动机性能参数	
型号	ISBe4 140
型式	四冲程, 直列, 增压中冷, 直喷, 水冷
气缸数	4
总排量 (L)	4.5
压缩比	17.3
最大功率/转速 (kW/ r·min ⁻¹)	103/2500
最大扭矩/转速(N·m/ r·min ⁻¹)	550/1500
燃油供给系统	高压共轨
后处理系统	尿素 SCR

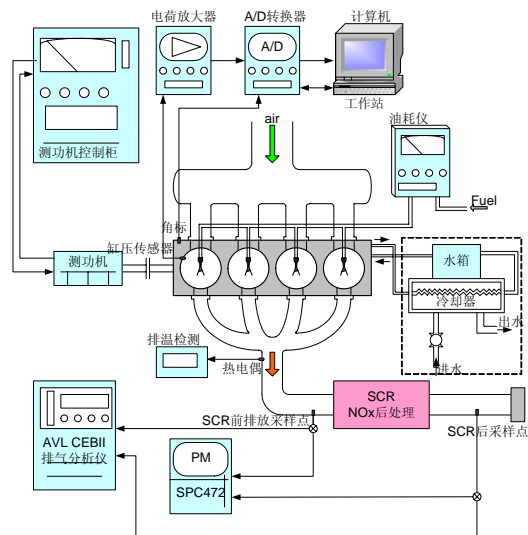


图 1. 试验用发动机台架示意图

使用 AVL CEB-II 排气分析仪测量 NO_x、HC、CO 和 CO₂ 常规气态排放物。使用 SO₂ 分析仪测量排气中的 SO₂ 含量。使用 AVL SPC-472 部分流稀释微粒采样装置将排气中的微粒成分采集到滤纸上，滤纸型号为 PALL 公司的 TX40HI20-WW，滤纸采样前后均经过恒温恒湿处理(22℃±3℃, 45%±8%)，使用感量为 10μg 的电子天平称重。分别以二氯甲烷(CH₂Cl₂)和去离子水作为萃取剂使用萃取法将采集得到的微粒样品分解为可溶性有机成分 (SOF)、硫酸盐和干碳烟 (DS) 三部分。使用离子色谱测量微粒硫酸盐中的硫酸根 (SO₄²⁻) 含量。试验用主要设备、仪器规格如表 2 所示。使用 Kistler 缸压传感器和角标器采集缸内压力，并利用 AVL Boost 模拟软件计算得到燃烧放热率曲线。

表 2. 试验用检测设备规格

名 称	型号	生产厂家
电涡流测功机	GW160	湘仪动力测试仪器公司
油耗仪	FC2210	湘仪动力测试仪器公司
汽车排气分析仪	CEB-II	AVL 公司
部分流微粒采样装置	SPC472	AVL 公司
离子色谱仪	HIC-6A	日本岛津公司
SO ₂ 分析仪	43C	美国热电公司

2.2 试验用柴油

试验用油品为八种不同品质参数的柴油，试验用柴油的主要油品参数见表 3，其中 2#、3#两种柴油除硫含量外其它参数基本相同。

表 3. 试验用柴油编号、油品参数

柴油编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#
T50, °C	300	284.7	284.5	270.7	265	300	272.1	272
T90, °C	355	318.1	317.5	299.4	330	355	333.8	329
终馏点, °C	365	343.3	343.8	340	342	365	346.5	343
硫含量(ppm)	190	42	111	214	510	520	45	30
十六烷值	51.9	64.3	64.8	65.1	47.9	55.9	50.1	51.2
总 芳 烃	10	5.8	6.1	5.4	11	11	--	8.5
多环芳烃		2.1	2.5	2.2			4.8	
密度(20℃), kg/m ³	835.0	809.8	809.8	810.0	842.5	832.2	838.4	833.8

2.3 试验方案

在发动机不进行任何调整的条件下，使用具有不同油品参数的柴油进行外特性、1500r/min 负荷特性和 ESC 循环对比试验。测量发动机动力性、燃油经济性、SCR 前的气态排放物；采集 1500r/min 全负荷、中负荷、小负荷三个工况 SCR 前微粒样品，采用萃取法对微粒排放进行 SOF、硫酸盐、DS 三组分分离；使用 Kistler 缸压传感器采集 1500r/min 全负荷、中负荷、小负荷三个工况的缸内压力，计算得到放热率曲线；使用 SO₂ 检测设备和离子色谱对不同硫含量柴油的 SO₂ 排放和微粒中的硫酸根排放量进行测量。

发动机试验时的一般条件，按国家标准 GB/T 18297-2001《汽车发动机性能试验方法》和康明斯公司相关试验规定进行控制：冷却液的出口温度控制在 88℃±5℃；机油温度控制在 90℃±5℃；柴油温度控制在 40℃±2℃；额定功率点(2500r/min)中冷后温度控制在 49℃±2℃；额定功率点中冷器压降 12.3kPa、排气背压 14.7kPa。

3 发动机测试结果

3.1 硫对发动机动力性、经济性、非硫排放物和燃烧过程的影响

试验用八种油品中，2#、3#两种柴油除硫含量外其它参数基本相同，一般认为硫含量对除硫酸盐排放以外的其它发动机性能没有影响，研究同样表明 2#、3#柴油的动力性，燃油消耗率，NO_x 排放，PM 中的 SOF 和 DS 排放量，缸内压力曲线和放热率曲线均相差很小。柴油含硫量对柴油机动性、经济性、非硫排放物和燃烧放热率基本无影响。2#、3#两种不同硫含量柴油外特性扭矩曲线如图 2 所示；1500r/min 负荷特性燃油消耗率对比曲线如图 3 所示；1500r/min 负荷特性 SCR 前 NO_x 和 PM 三组分排放对比曲线如图 4、5 所示；1500r/min 中等负荷缸内压力曲线和放热率曲线如图 6 所示。

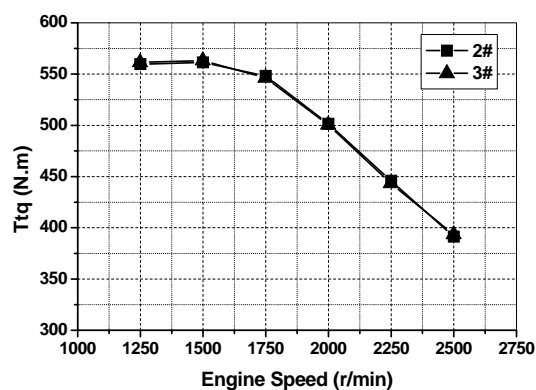


图 2.不同硫含量柴油外特性扭矩曲线

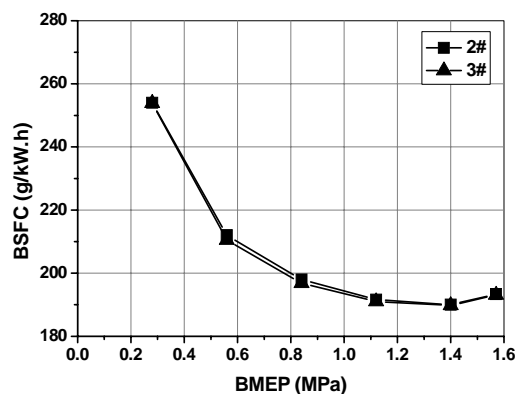


图 3. 不同硫含量柴油 1500r/min 负荷特性燃油消耗率

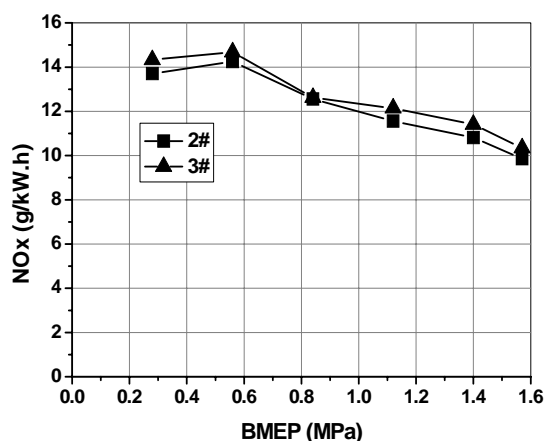


图 4.不同硫含量柴油 1500r/min 负荷特性
SCR 前 NO_x 排放曲线

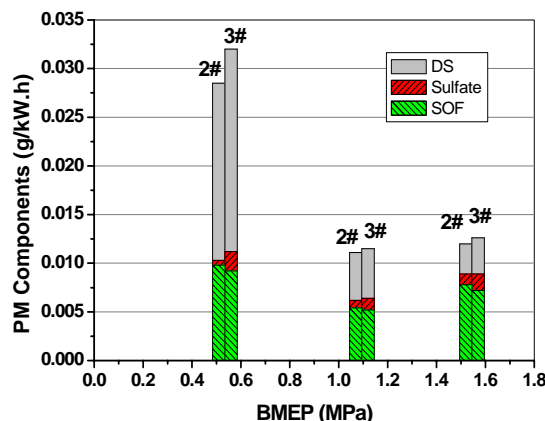


图 5.不同硫含量柴油 1500r/min 负荷特性
SCR 前 PM 三组分排放

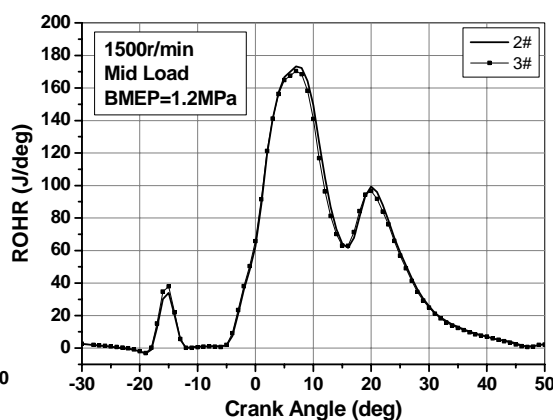
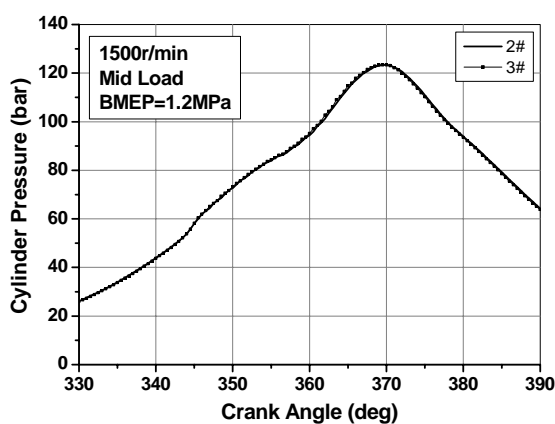


图 6. 不同硫含量柴油 1500r/min 中负荷缸内压力与燃烧放热率曲线

3.2 硫对含硫排放物的影响

硫含量主要影响柴油机尾气中的 SO_2 排放和微粒中的硫酸盐排放。由于柴油其它品质参数对发动机硫排放不存在影响,故可给出全部八种柴油 ESC 循环和 1500r/min 大中小负荷的 SCR 前硫酸盐排放随柴油硫含量变化如图 7 所示。图 7 中数据散点为试验测得的 ESC 循环和 1500r/min 大中小负荷点实测硫酸盐排放数据,直线为线性拟合得到的各工况硫酸盐排放随柴油硫含量变化曲线。由图 7 可见,微粒中的硫酸盐排放量随柴油硫含量增加而近似线性增加。由 ESC 循环数据可见,对于硫含量 500ppm 柴油 ESC 循环硫酸盐排放量约为 0.008g/kW.h, 仅此一项就占欧 IV 法规 PM 限值的 40%。

除硫酸盐排放,试验还检测了 2#、3#、4#三种不同硫含量柴油 1500r/min 大中小负荷的 SO_2 比排放和硫酸根(SO_4^{2-})比排放。使用 SO_2 检测装置测量了 2#、3#、4#三种柴油 1500r/min 三个不同负荷条件下 SCR 前的 SO_2 排放量,并对结果进行了线性拟合,如图 8 所示。由图 8 可见,随着柴油硫含量的增加, SO_2 排放量增加,在相同工况下两者呈线性关系,但拟合曲线未通过原点,可能与测量精确度有关。 SO_2 排放量的增加会导致大气环境下二次硫酸盐微粒生成量增加。

使用离子色谱测量了 2#、3#、4#三种柴油 ESC 循环和 1500r/min 三个不同负荷条件下 SCR 前微粒中的硫酸根排放量,并对结果进行了线性拟合,如图 9 所示。随着硫含量的增加,PM 中硫酸根(SO_4^{2-})排放量增加,相同工况下两者呈线性关系,拟合曲线近似通过原点。由于柴油中的硫燃烧生成 SO_2 后最终以硫酸根的形式存在于微粒中,硫酸根排放随柴油

硫含量线性增加且近似通过原点的检测结果表明相同工况条件下燃料硫至微粒硫酸盐转化率基本恒定。

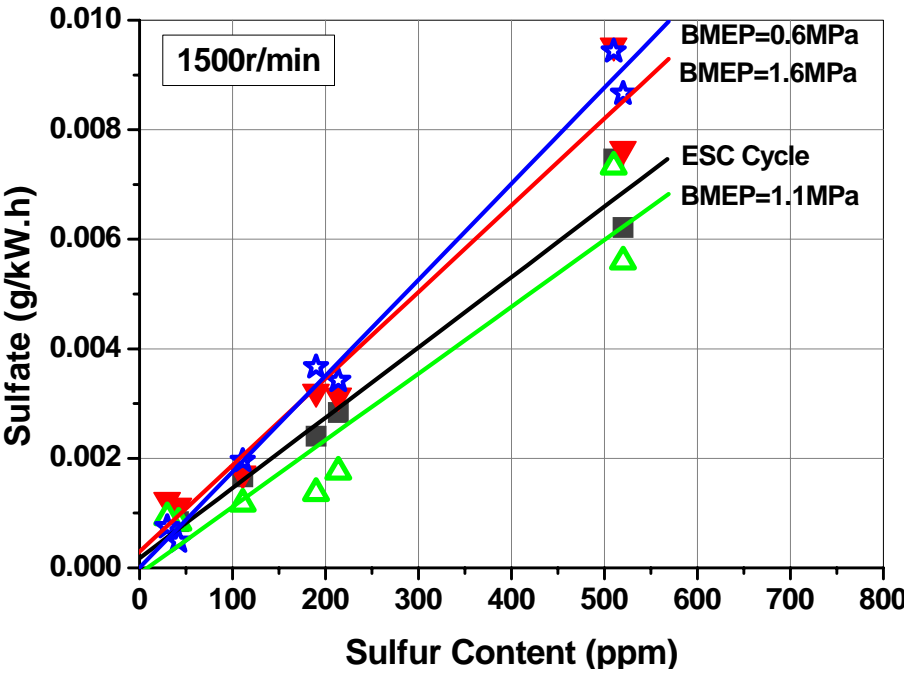


图 7. 1500r/min 负荷特性及 ESC 循环 SCR 前硫酸盐排放量随柴油硫含量变化曲线

注：■为 ESC 循环数据；▼为 1500r/min 大负荷数据；△为中负荷数据；☆为小负荷数据

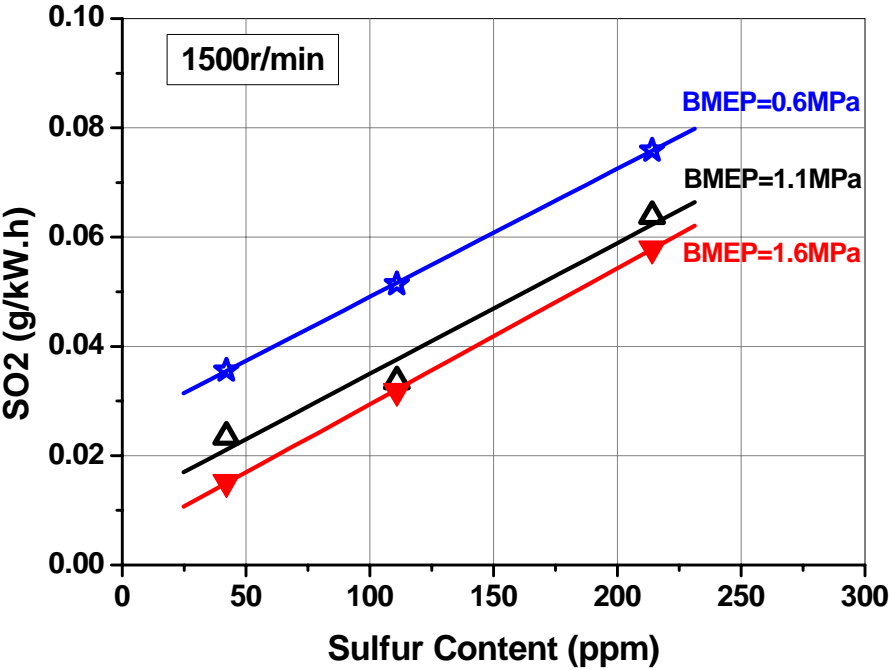


图 8. 1500r/min 不同负荷条件下 SCR 前 SO₂ 排放

注：▼为 1500r/min 大负荷数据；△为中负荷数据；☆为小负荷数据

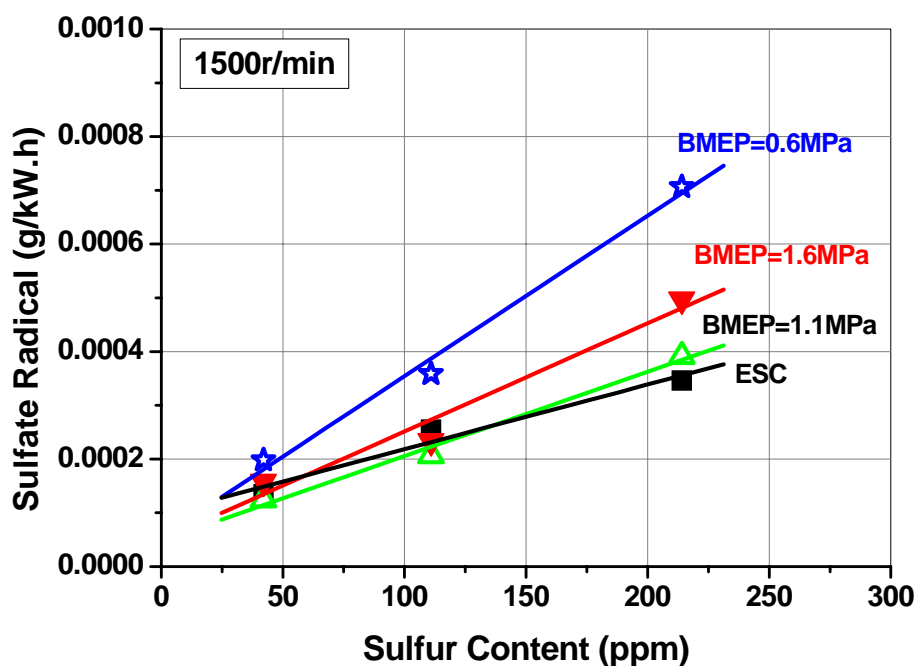


图 9. 1500r/min 负荷特性及 ESC 循环 SCR 前硫酸根排放量 (SO_4^{2-}) 随柴油硫含量变化曲线

注：■为 ESC 循环数据；▼为 1500r/min 大负荷数据；△为中负荷数据；☆为小负荷数据

4 结论

- (1) 柴油含硫量对柴油机动力性、经济性、非硫排放物和燃烧过程基本无影响。
- (2) 柴油机微粒中的硫酸盐排放量随柴油硫含量的增加而线性增加，硫含量 500ppm 柴油 ESC 循环硫酸盐排放量即为 0.008g/kW.h，仅此一项就占欧 IV 法规 PM 限值的 40%。
- (3) 柴油机尾气中的 SO_2 排放量随柴油硫含量增加而线性上升，其在大气环境中生成的二次硫酸盐微粒也相应增加。
- (4) 柴油机微粒硫酸盐中包含的硫酸根 (SO_4^{2-}) 排放随硫含量上升而线性增加，相同工况下硫至硫酸盐转化率基本恒定。

参考文献：

- [1] Worldwide Fuel Charter, 4th edition, 2006
- [2] J.C. Wall, S.K. Hoekman, "Fuel composition effects on heavy duty diesel particulate emissions," SAE 841364
- [3] J.C. Wall, S.A. Shimpi, M.L. Yu, "Fuel sulfur reduction for control of diesel particulate emissions," SAE 872139
- [4] T.L. Ullman, K.B. Spreen, R.L. Mason, "Effects of cetane number, cetane improver, aromatics, and oxygenates on 1994 heavy duty diesel engine emissions," SAE 941020
- [5] Rob Lee, Joanna Pedley, Christine Hobbs, "Fuel Quality Impact On Heavy Duty Diesel Emissions:- A Literature Review," SAE 982649
- [6] L.T. Cowley, R.J. Stradling, J. Doyon, "The influence of composition and properties of diesel fuel on particulates emissions from heavy duty engines," SAE 932732
- [7] Wendy Clark, George M. Sverdrup, Stephen J. Goguen, "Overview of Diesel Emission Control—Sulfur Effects Program," SAE 2000-01-1879
- [8] U.S. Department of Energy. "Sulfur Effects (DECSE) Program Final Report: Diesel Oxidation Catalysts and

Lean-NOx Catalysts,” June 2001

- [9] A. P. Walker, P. G. Blakeman, T. Ilkenhans, “The Development and In-Field Demonstration of Highly Durable SCR Catalyst Systems,” SAE 2004-01-1289