汽油组分对直喷汽油机一次和二次颗粒物生成影响的研究

培 养 单 位： 汽车工程系

学　　科： 动力工程及工程热物理

研 究 生： 王 银 辉

指导教师： 王 建 昕　教　授

二〇一六年十二月

The Impact of Fuel Compositions on Primary and Secondary Particulate Formation of Gasoline Direct Injection Engines

Dissertation Submitted to

Tsinghua University

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

Power Engineering & Engineering Thermophysics

by

Wang Yinhui

Dissertation Supervisor: Professor Wang Jianxin

December, 2016

摘 要

缸内直喷（GDI）汽油机随着汽车燃油经济性法规日益加严而得到大规模应用，但面临着颗粒物排放的严峻挑战。中国市场汽油组分与欧美有较大差异，研究表明，油品是影响 GDI 汽油机颗粒物排放的重要因素，但国内外缺乏汽油组分对 GDI 汽油机一次和二次颗粒物的影响机理研究。本文围绕这一基本问题从以下三个方面开展研究。

首先，在发动机台架上试验研究了不同汽油组分对 GDI 汽油机一次颗粒物、多环芳烃（PAH）、可挥发性有机物（VOC）等排放的影响；构建了中国市场汽油的五组分替代燃料模型，采用 CHEMKIN 软件的一维层流预混火焰模型以及包含 105 种组分 395 个反应的 PAH 生成机理，对汽油机燃烧过程中的 PAH 生成特性进行化学反应动力学解析。模拟计算和发动机台架试验结果一致，不仅揭示了不同汽油组分的 PAH 生成规律，即汽油组分生成 PAH 的影响程度依次是甲苯>二异丁烯>异辛烷和正庚烷>乙醇，还揭示了汽油组分对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响机理；汽油中芳烃含量增加，使 PAH 生成机理中的甲苯通过氧化裂解生成单环芳烃（A1）的反应路径得到加强，同时使烃组分裂解生成小分子，然后通过加成反应生成 A1 的反应路径相对减弱。

其次，本文基于汽油车转毂排放与烟雾箱实验相结合的二次颗粒物试验系统，研究了不同芳烃含量汽油对进气道喷射（PFI）汽油机和 GDI 汽油机在北京城市循环工况下的一次颗粒物排放特性和二次颗粒物生成的影响。研究结果表明，汽油中芳烃含量增加，不仅导致 PFI 和 GDI 汽油车的一次颗粒物和 VOC 排放增加，还导致尾气二次有机气溶胶（SOA）生成量显著增长。PFI 汽油机的 SOA 生成机理主要与 A1 芳香烃类 VOC 有关，而 GDI 汽油机的 SOA 生成机理主要与 PAH 等半挥发性有机物（SVOC）有关。

最后，本文基于喷雾可视化分析、沉积物形貌分析和直喷汽油车耐久排放试验，研究了汽油清净剂和喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响，系统阐述了影响原因。喷嘴沉积物导致喷射初期油滴速度增大、贯穿距增大、喷油结束时大油滴现象加剧，可能因喷雾碰壁、大油滴和沉积物吸附油雾等原因导致颗粒物排放显著增加。

关键词：汽油组分；缸内直喷（GDI）汽油机；一次颗粒物；二次有机气溶胶；喷嘴沉积物

Abstract

Gasoline direct injection (GDI) engines have developed rapidly in recent years, driven by the stringent legislation requirements of vehicle fuel efficiency, but face the great challenge of particulate emissions. The fuel compositions in Chinese market are different from that in Europe and United States. It is known that GDI particulate emissions can be affected by fuel properties, while the influencing mechanisms of fuel compositions on primary and secondary particulate formation of GDI engines have not been revealed well. This work was conducted from three aspects to investigate the impact of fuel compositions and its associated mechanisms as follows.

Firstly, the impact of different fuel compositions on primary particulate, polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) and volatile organic compound (VOC) emissions of GDI engines was investigated through engine bench tests. Based on one dimension premixed laminar flow, CHEMKIN was applied to analyze the chemical kinetics on combustion process of GDI engine using Chinese gasoline surrogates consisting of 5 components and PAH formation model consisting of 106 components and 395 elemental reactions. The computational simulation and experiment results agree well with each other. It not only reveals that the fuel components impacting on PAH formation in the descending order of toluene, diisobutylene, isooctane, n-heptane, ethanol, but also provides the insights regarding the influencing mechanism of fuel compositions on particulate emissions of GDI engines. Higher aromatics content in gasoline results in promoting the reaction pathway of toluene decomposition into benzene (A1) and relatively weakening that of hydrocarbon decomposition into small molecular hydrocarbons following by addition reactions to A1.

Secondly, the secondary particulate testing system was set up combining the vehicular chassis dynamometer emission measurement and smog simulation chamber testing, in order to investigate the impact of aromatics content in gasoline on the primary and secondary particulate emission characteristics. This work was carried out for both port fuel injection (PFI) engine and GDI engine running under Beijing city driving cycle. It was demonstrated that higher aromatics content in gasoline not only resulted in higher primary particulate and VOC emissions from both PFI and GDI engines, but also resulted in elevated secondary organic aerosol (SOA) formation from

tailpipe emissions. The SOA formation mechanism of the PFI engine is mainly related to A1 aromatic VOC, but that of the GDI engine is mainly associated with semi volatile organic compound (SVOC) such as PAH.

Finally, the systematic approach was conducted to investigate the impact of gasoline detergent additives and injector deposits on particulate emissions of GDI engines, through the comprehensive studies using optical spray characterization, injector deposit morphology analysis and vehicle durability emission tests. The mechanism on how the injector deposits impact on GDI engine particulate emissions was elaborated. Injector deposits resulted in higher droplet velocity at the early stage of injection, longer spray penetration, larger liquid fuel droplets when needle valve was closed, eventually leading to significantly increased particulate emissions due to possible wall-impingement, large liquid fuel droplets and fuel absorbed by porous deposits.

Key words: Gasoline Composition; Gasoline Direct Injection (GDI) Engine; Primary Particulate; Secondary Organic Aerosol (SOA); Injector Deposit

目 录

第 1 章 引言 1
1.1 研究背景与意义 1
1.2 国内外研究进展 4
1.2.1 燃油理化特性对一次颗粒物排放的影响 5
1.2.2 汽油燃料的 PAH 生成机理 12
1.2.3 尾气和燃油组分对二次颗粒物生成的影响 17
1.2.4 喷嘴沉积物及其对颗粒物排放的影响 22
1.2.5 现有研究不足和本研究思路 29
1.3 主要研究内容及论文结构 30
1.3.1 主要研究内容 30
1.3.2 论文结构 31
第 2 章 汽油组分对一次颗粒物排放的影响 33
2.1 试验条件 33
2.1.1 颗粒物采样及分析 34
2.1.2 VOC 采样及分析 35
2.2 试验汽油及理化特性分析 36
2.3 试验方法及步骤 39
2.4 汽油组分对一次颗粒物质量和数量排放的影响 39
2.4.1 对 PM 和 PN 的影响 39
2.4.2 对粒径分布的影响 42
2.4.3 颗粒物质量指数模型分析 44
2.4.4 EPAct 模型分析 45
2.5 汽油组分对一次颗粒物成分及 PAH 的影响 46
2.5.1 颗粒物成分分析 46
2.5.2 PAH 成分分析 48
2.6 汽油组分对 VOC 排放的影响 51
2.6.1 常规气体排放 51
2.6.2 VOC 成分分析 51
2.7 小结 53

第 3 章 汽油燃料生成 PAH 的化学反应动力学解析 54
3.1 针对中国市场汽油的替代燃料模型 54
3.2 汽油替代燃料化学反应动力学建模 57
3.2.1 零维均质反应器模型 57
3.2.2 一维层流预混火焰模型 57
3.2.3 化学反应机理模型 58
3.3 替代燃料模型着火过程验证分析 63
3.4 燃料组分对 PAH 生成影响的化学反应动力学分析 65
3.4.1 甲苯含量 66
3.4.2 烯烃含量 70
3.4.3 乙醇含量 72
3.5 汽油典型组分燃料的 PAH 生成特性 74
3.6 小结 76

第 4 章 汽油组分对二次颗粒物生成影响的研究 77
4.1 试验条件 77
4.1.1 试验车辆 78
4.1.2 试验系统 78
4.1.3 测量分析仪器 80
4.2 试验方法及步骤 82
4.3 汽油组分对一次和二次颗粒物生成的影响 84
4.3.1 汽油组分对一次排放特性的影响 84
4.3.2 汽油组分对二次颗粒物生成的影响 90
4.4 汽油车尾气的 SOA 生成估算 94
4.4.1 烟雾箱实验的 SOA 生成估算 94
4.4.2 汽油组分对尾气 SOA 生成影响的估算 97
4.5 小结 98

第 5 章 清净剂和喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响 100
5.1 试验条件与方法 100
5.1.1 试验车辆 100
5.1.2 试验方法及步骤 101
5.1.3 喷雾特性分析方法 102
5.2 喷嘴沉积物形貌分析 104

5.3 喷嘴沉积物对喷雾特性的影响 107
5.3.1 对喷雾锥角的影响 108
5.3.2 对油束贯穿距的影响 108
5.3.3 对喷雾粒径的影响 109
5.3.4 对喷雾液滴速度的影响 111
5.3.5 对近场喷雾的影响 112
5.4 喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响 113
5.5 喷嘴沉积物影响颗粒物排放的原因分析 115
5.6 汽油清净剂对颗粒物排放的改善 115
5.7 小结 118
第 6 章 总结与展望 119
6.1 主要研究工作和结论 119
6.2 主要创新点 121
6.3 研究展望 122
参考文献 123
致　谢 138
声　明 139
个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果 140

主要符号对照表

α	喷雾锥角	p	压力
ρ	密度	t	时间
ϕ	燃空化学当量比	T	温度
ω	角速度		

下标

0	初始状态	i	第 i 种组分

常用缩略语

AMS	气溶胶质谱仪	GCMS	气相色谱质谱仪
ASOT	喷油触发后的时间	GDI	汽油缸内直喷
CFD	计算流体动力学	HACA	脱氢加乙炔
CMB	化学质量平衡模型	HC	碳氢排放
CO	一氧化碳	LAC	最低清净剂加剂量
CPC	颗粒物计数器	LTFT	长时修正喷油脉宽
CPMA	颗粒物质量分析仪	MFC	质量流量计
CVS	定容采样系统	MMT	甲基环戊二烯三羰基锰
DBE	双键当量	MON	马达法辛烷值
DHA	详细碳氢组分分析	MSD	质谱检测仪
DIB	二异丁烯	MTBE	甲基叔丁基醚
DMA	差分电迁移粒径筛分仪	NEDC	新欧洲驾驶循环
DOC	柴油机氧化催化器	NMHC	非甲烷碳氢
DPF	柴油机颗粒捕集器	NMOG	非甲烷有机气体
DVPE	干蒸汽压当量	NO_x	氮氧化物
EC	元素碳	OC	有机碳
ECU	电子控制单元	OM	有机物
EDX	能量弥散 X 射线探测器	OVOC	含氧挥发性有机物
EPA	美国环境保护署	PAH	多环芳烃
FBP	终馏点	PAN	过氧乙酰硝酸酯
FID	火焰离子化检测仪	PDPA	相位多普勒粒子分析仪

PEA	聚醚氨类清净剂	RON	研究法辛烷值
PFI	进气道喷射	RVP	雷德饱和蒸气压
PIBA	聚异丁烯胺	SEM	扫描电子显微镜
PM	颗粒物质量	SMD	索特平均直径
PMF	正定矩阵分解模型	SMPS	扫描电迁移颗粒物粒径谱仪
PN	颗粒物数量	SOA	二次有机气溶胶
POA	一次有机气溶胶	SVOC	半挥发性有机物
POM	一次有机物	THC	总碳氢排放
PRF	基础参比燃料	TRF	甲苯参比燃料
PTR-Ms	质子转移反应质谱仪	TWC	三效催化器
Q-POM	可解析一次有机物	VOC	可挥发性有机物

第1章 引言

1.1 研究背景与意义

近年来我国环境空气质量形势日益严峻，大气污染问题严重。根据中国环境状况公报，2015 年全国所有地级以上城市中，仅有 21.6%的城市环境空气质量达标，大多数城市环境空气质量超标，其平均超标天数占 23.3%，超标天数中细颗粒物（PM2.5）是首要污染物，贡献率占 66.8%；PM2.5 年均浓度范围为 11～125μg/m^3，平均浓度为 50μg/m^3 [1]，超过《环境空气质量标准》PM2.5 年平均浓度限值（35μg/m^3）约 43%[2]，是美国标准 PM2.5 年平均浓度限值（15μg/m^3）的 3.33 倍[3]。

PM2.5 能通过呼吸系统进入肺泡，引起心脑血管疾病、呼吸道疾病乃至肺癌，对人类健康有很大危害[4,5]。PM2.5 引起了公众对雾霾污染的热烈探讨以及对 PM2.5 治理的强烈呼吁。

相关研究表明，机动车排放的尾气是城市 PM2.5 污染的重要来源。根据北京市环境保护局 2014 年公布的数据，如图 1.1 所示，北京市 PM2.5 中 64%～72%由本地源产生，其中 31.1%来自于机动车排放污染[6]。

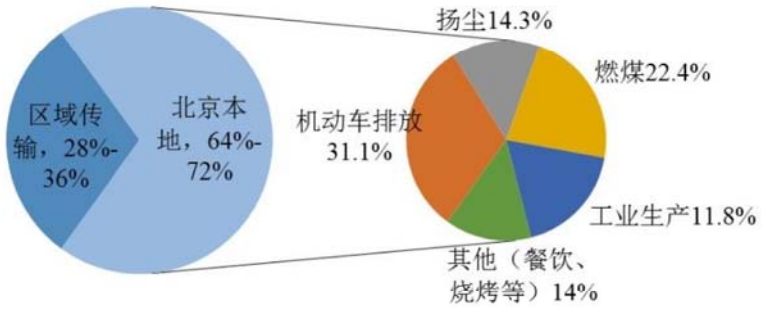


图 1.1 北京市 PM2.5 源解析

机动车对大气 PM2.5 的贡献，除了以固态形式从汽车排气管直接排放的一次颗粒物外，以气态形式排出的 NO_x 和挥发性有机物（Volatile Organic Compound，VOC）等也是大气光化学反应和二次有机气溶胶（Secondary Organic Aerosal， SOA）的重要前驱物，在大气中发生稀释冷凝或者与大气中的其他物质发生复杂物理化学反应，生成二次颗粒物[7-9]。

根据 2014 年中国科学院和瑞士保罗谢勒研究所等联合发表在 Nature 的文献，源自化石燃料燃烧排放生成的 SOA 是中国严重灰霾天气 PM2.5 的主要来源，如图 1.2 中的深绿色柱所示[10]。因此控制 PM2.5 污染，既需要控制直接排放的一次颗粒

物，也要控制二次颗粒物的前驱物（NO_x 和 VOC 等）[11]。研究如何减少机动车排放的一次颗粒物和 SOA 前驱物，是中国改善大城市空气质量的关键一环[10]。

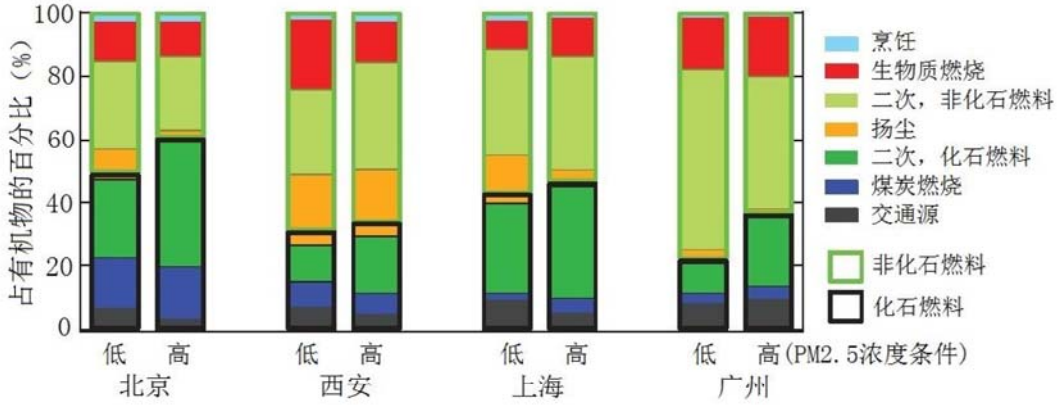


图 1.2 中国大城市 PM2.5 来源[10]

根据中国汽车工业协会统计数据，2015 年中国销售汽车 2460 万辆，是当今全球最大的汽车市场[12]。根据中国环境保护部发布的《2015 中国机动车污染防治年报》，2014 年全国汽车保有量 1.45 亿辆，其中汽油车 1.23 亿辆，占 85%，柴油车占 14%[13]。

全球日益加严的汽车燃油经济性法规推动直喷增压小型化等高效发动机技术迅速发展。与传统进气道喷射（Port Fuel Injection，PFI）汽油机相比，直喷（Gasoline Direct Injection，GDI）汽油机由于可提高压缩比、可灵活控制燃油与空气的混合，燃油经济性得到较大提高，同时冷启动排放也有很大改善[14]，在北美、欧洲和中国汽车市场迅速发展，成为乘用车市场的主流技术[15-17]，如图 1.3 所示。2015 年中国汽车市场乘用车销量中约 25%是 GDI 汽油车，大城市汽车市场的 GDI 汽油车销量占比更高，北京和上海车市高达一半是 GDI 汽油车[15]。

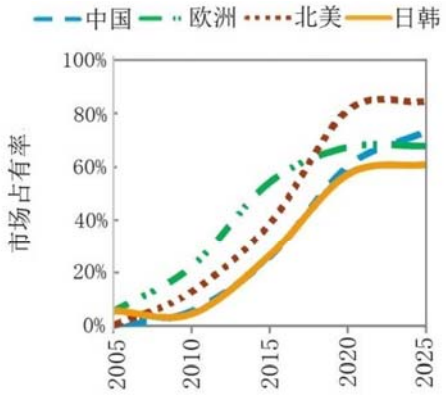


图 1.3 直喷汽油机市场占有率预测[15]

直喷汽油机具有显著的燃油经济性和冷启动总碳氢排放（Total Hydrocarbon，

THC）优势[18]，但也面临着颗粒物排放的挑战[19]。研究表明，即使是化学计量比 GDI 汽油机，由于直接在缸内喷油，容易发生燃油碰壁现象，而且燃油和空气的混合时间短，在燃烧前难以实现油气完全混合均匀，存在混合气局部浓区，因此其一次颗粒物排放浓度比 PFI 汽油机和装有颗粒过滤器（Diesel Particle Filter，DPF）的柴油机显著增加，并且其排放的细小核态颗粒物数量比柴油机多，对人体的危害更大[20-24]。因此，欧盟颁布的轻型车欧 5、欧 6 排放法规中[25]，要求 GDI 汽油机颗粒物质量（Particulate Mass，PM）排放不超过 4.5mg/km，欧 6c 要求 2017 年实现颗粒物数量（Particulate Number，PN）排放不超过 6×10^{11}#/km。

影响 GDI 汽油机颗粒物排放的主要因素，除混合气组织方式、发动机工况及

期扩散燃烧，增加颗粒物排放[32-34]。在燃油中添加清净剂可以帮助抑制喷嘴沉积物的生成[30,31,35-37]。

欧洲、美国和中国现阶段实施的汽油标准技术指标如表 1.1 所示。中国自 2014 年起全国范围内实施国 IV 汽油标准，目前北京、上海、广东等东部十一省市已经率先实施国 V 汽油标准，全国范围内将于 2017 年 1 月 1 日实施国 V 汽油标准。根据近十年 SGS 公司中国市场燃油调查结果[38]，随着汽油标准不断提高和炼油工艺不断升级，汽油中的芳烃含量逐年增加，如图 1.4 所示。目前中国市场国 V 汽油的芳烃平均体积分数约 35%，不仅显著高于国 IV 汽油（芳烃平均体积分数约 30%），也高于欧洲汽油（约 30%）和美国汽油（约 22%）。

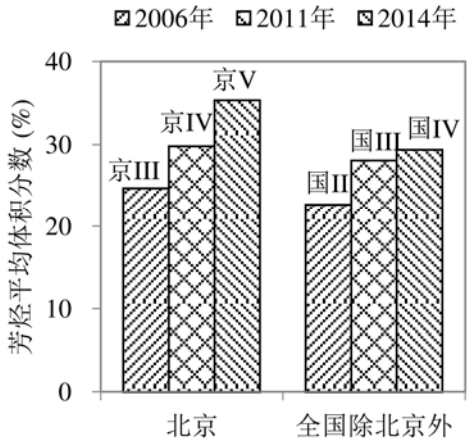


图 1.4 中国市场汽油的平均芳烃含量变化趋势

表 1.1 欧盟、美国和中国汽油标准技术指标对比

技术参数	欧盟 V	美国	中国 IV	中国 V
标准名称	EN 228:2008	Conventional	GB 17930-2011	GB 17930-2013
实施日期	2009 年 1 月	2012 年 7 月	2014 年 1 月	2017 年 1 月
RON	91/95	92/94/96+	90/93/97	89/92/95
硫 (mg/kg)	≤10	≤30	≤50	≤10
芳烃体积分数(%)	≤35	≤25	≤40	≤40
烯烃体积分数(%)	≤18	≤10	≤28	≤25
锰 (mg/L)	≤2.0	≤8.3	≤8.0	≤2.0

由于中国汽油组分与欧美有较大差异，研究汽油组分和喷嘴沉积物对 GDI 汽油机一次颗粒物排放特性的影响，探讨其影响颗粒物生成的机理，从改善燃油质量的角度提出有效控制 GDI 汽油机颗粒物排放的技术路线，具有重要的理论意义；另一方面通过研究汽油组分对汽油机尾气二次颗粒物生成的影响，从源头控制燃油质量和机动车排放的角度提出控制大城市 PM2.5 污染的政策建议，具有重要的现实意义。

1.2 国内外研究进展

机动车排气管直接排放的尾气称为一次排放，包含颗粒物和气态污染物，其中颗粒物称为一次颗粒物。尾气颗粒物的主要成分是碳烟（Soot）、可溶性有机物、硫酸盐和灰分。碳烟和可溶性有机物都是以碳为主体的不完全燃烧产物；硫酸盐主要来源于燃料和润滑油中的硫；灰分主要源自发动机润滑油、润滑油添加剂及发动机磨损。国 V 汽油中硫含量低（≤10mg/kg），因此汽油机尾气颗粒物以碳烟和有机物为主[39]。

颗粒物可分为凝聚态颗粒物和核态颗粒物。凝聚态颗粒物主要是碳烟和吸附在碳烟表面硫酸盐和可溶性有机物。核态颗粒物主要由可挥发性物质凝结而成，如未燃碳氢和硫酸盐等[39,40]。颗粒物检测方法中用滤纸收集的颗粒物一般是凝聚态颗粒物，如图 1.5 所示，直径 20～30nm 近似球形的基本炭粒，团聚形成直径数十纳米至数百纳米不等的链状多孔性聚合物。

机动车尾气的一次排放进入大气，经过积聚、生长和化学反应等过程形成新的颗粒物，称为二次颗粒物[42]。二次有机气溶胶（SOA）是指由挥发性有机物（VOC）经过光化学氧化生成的颗粒有机物，SOA 是二次颗粒物的重要组成部分，具有吸水性强、反应活性强、影响大气能见度等特点，对区域空气质量和人体健康、全

球气候变化均有重要影响[43]。

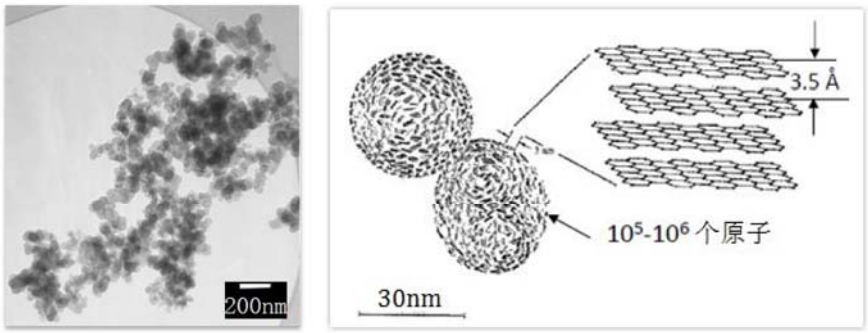


图 1.5 一次颗粒物微观形貌[41]

1.2.1 燃油理化特性对一次颗粒物排放的影响

燃油理化特性是影响颗粒物生成的重要因素。碳氢比越大，分子结构越紧密，密度越高，则越容易生成碳烟。蒸气压越高，说明汽油中轻质组分越多，冷起动性能越好，混合越均匀。高碳烃结构庞大冗长，相对分子量较大，不易气化，增加碳烟排放[19]。

1）芳烃含量

芳烃（C_nH_{2n-6}）是一种以苯核为基础的不饱和烃，含碳量较高，密度较大，沸点较高，具有较为稳定的化学性质和较好的抗爆性能。关于芳烃含量影响的研究，以前主要关注对常规排放物、苯和沉积物的影响。受发动机技术、试验工况和燃油其它理化指标不同的影响，芳烃含量影响汽油机 HC、CO 和 NO_x 等的研究结论不一致[44-51]；芳烃燃烧产物中含有苯，苯是一种致癌物质，随着机动车尾气排入大气中，会对人类健康有不利影响[45]；芳烃含量高会导致火花塞积碳失火和燃烧室沉积物增加，引起排放恶化[31,52]。

近年来随着颗粒物排放受到业内关注，芳烃对汽油机颗粒物排放影响的研究逐渐开始，主要相关研究如表 1.2 所示，其中以本田汽车公司 Aikiwa 等人[26]的颗粒物质量指数（PM Index）和牛津大学 Leach 等人[28]的颗粒物数量指数（PN Index）模型为代表。

Aikiwa 等人[26]基于汽油组分质量分数、蒸气压和双键当量等开发了颗粒物质

Y_i 为汽油各组分的质量分数；$p_{R,i}$ 为该组分在 443K（170℃）温度下的雷德蒸气压（RVP）；K_i 为双键当量（Double bond equivalent，DBE），用以衡量有机物分子的

不饱和度，表征其活性水平。K_i 计算如式（1-2）所示。

$$K_i = \frac{2n_C+2-n_H+n_N}{2} \tag{1-2}$$

式中，n_C是组分分子式中的碳原子个数，n_H是氢原子数量，n_N是氮原子数量。

Leach 等人[28]基于颗粒物质量指数模型，提出了简化的颗粒物数量指数模型：

$$I_n = \frac{\sum_{i=1}^{n}(K_i+1)\times V_i}{p_D} \tag{1-3}$$

式（1-3）中，I_n代表颗粒物数量指数（PN Index），K_i 仍为双键当量；V_i 为汽油各组分的体积分数；p_D为汽油的干蒸气压当量（Dry Vapour Equivalent Pressure，DVEP）。根据汽油理化特性分析结果可以计算得到 PN Index，比 Aikiwa 等人的 PM Index 计算要稍简单。

表 1.2　对芳烃影响的主要研究内容及方法

研究单位	研究内容	试验对象	相关研究结论
本田汽车公司等[26,27,29]	颗粒物质量指数模型，PM/PN/粒径分布	不同汽油，GDI/PFI 车辆/发动机，NEDC/FTP-75/稳态工况	PM Index 与颗粒物排放相关性较好；芳烃和烯烃组分对 PM Index 影响较大
牛津大学等[28]	颗粒物数量指数模型，PM/PN	12 种汽油，GDI 发动机，稳态工况	PN Index 与颗粒物排放相关性较好；芳烃含量增加，PN 增加
加州大学等[53,54]	芳烃含量，PM/PN/炭黑/部分单环芳烃 VOC 等	4 种汽油，GDI/PFI 车辆，LA92 循环	芳烃增加，PM Index 增加，颗粒物排放增加
美国环保署[55,56]	EPAct 模型，油品，PM/苯等	27 种汽油，PFI/GDI 车辆，FTP-75 循环	芳烃、T90 和乙醇是颗粒物排放主要影响因素
现代汽车公司[57]	油品，PN/粒径分布	3 种汽油，GDI 车辆，NEDC/FTP-75 循环	油品影响颗粒物排放；芳烃影响大
北京航空航天大学[58]	汽油组分，PM 模型，PN/粒径分布	GDI 发动机，稳态工况	芳烃增加颗粒物排放

Khalek 等人[27]和 Aikawa 等人[29]先后对颗粒物质量指数模型预测 GDI 汽油机颗粒物排放的适用性进行了验证，如图 1.6 所示。Leach 等人[28]对颗粒物数量指数模型在单缸 GDI 汽油机上进行了试验验证。模型计算得到的 PM Index 和 PN Index 都与实测 GDI 汽油机颗粒排放结果有较好的相关性。

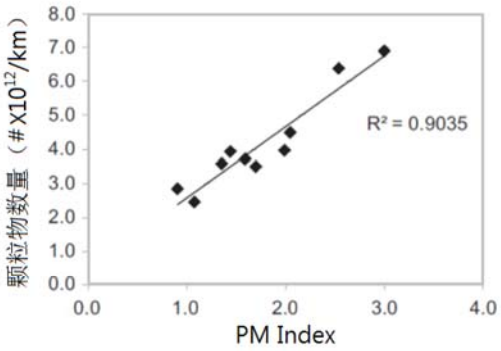


图 1.6 FTP-75 循环下颗粒物质量指数模型适用性[29]

颗粒物质量指数和颗粒物数量指数模型计算都需要用 ASTM D6730 方法进行详细碳氢组分分析（Detailed Hydrocarbon Analysis，DHA），然后根据各组分的分子式计算双键当量 DBE。链烷烃（C_nH_{2n+2}）的 DBE 为 0，烯烃和环烷烃（C_nH_{2n}）为 1，芳烃(C_nH_{2n-6})为 4～7，含氧化合物为 0。Aikiwa 等人[26]指出，芳烃的 DBE 高、蒸气压低，对颗粒物排放影响大。

Leach 等人用甲苯（Toluene）、四甲基己烷（2,2,3,3-Tetramethylhexane）、三甲苯（1,3,5-Trimethylbenzene）调和了 0%～95%不同芳烃含量的汽油[28]。根据模型计算的 PN Index 和用 DMS500 测量的 PN 排放结果如图 1.7 所示，可见，芳烃含量越高，根据模型计算得到的 PN Index 越高，实测 GDI 汽油机排放的颗粒物越多。

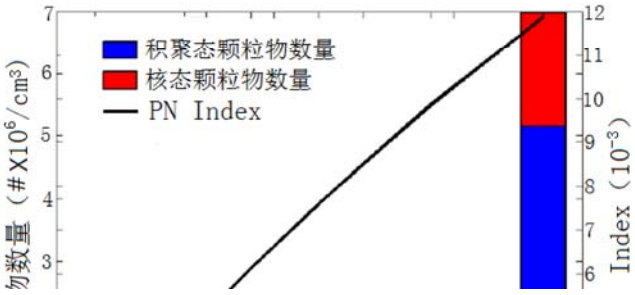


图 1.7 芳烃含量对 GDI 颗粒物排放的影响[28]

加州大学 Karavalakis 等人[53]和 Short 等人[54]研究了不同芳烃含量汽油对 5 辆直喷汽油车（SIDI）、1 辆 PFI 汽油车和 1 辆 PFI 混合动力汽油车，在 LA92 测试循环下颗粒物排放的影响，颗粒物排放结果如图 1.8 所示，可见，随着汽油中芳烃含量增加，PM Index 增加，SIDI 和 PFI 汽油车的 CO、NMHC、PM 和 PN 都显著上升。而且根据模型估算的 PM Index 与颗粒物质量实测结果相关性很好。

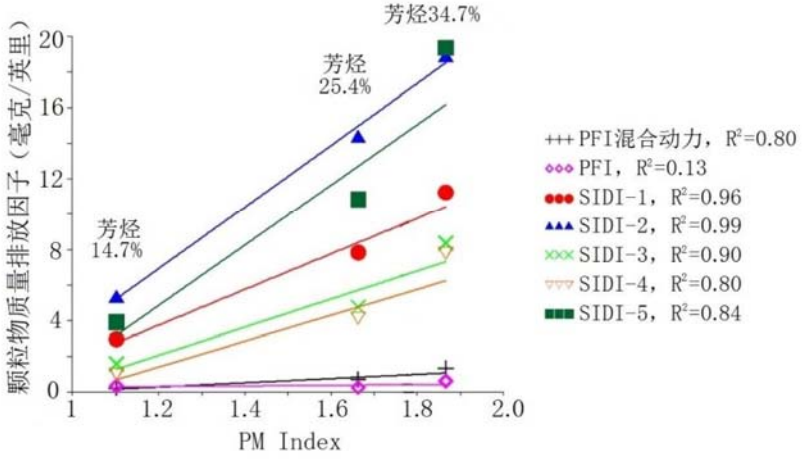
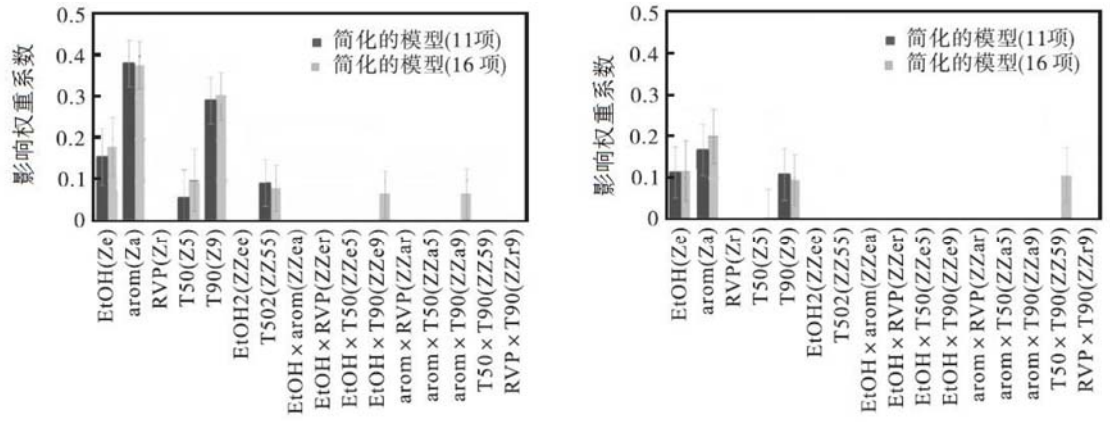


图 1.8 PM Index 与颗粒物质量排放的相关性[53]

美国环境保护署（EPA）组织研究团队设计了 27 种测试汽油，在 15 辆 2008 款满足 Tier2 排放标准车辆上研究乙醇含量（EtOH）、芳烃含量（arom）、T50 馏程、T90 馏程和雷德饱和蒸气压（RVP）等五个燃油理化特性指标对排放的影响，并于 2013 年发布了 EPAct 排放模型，可根据这五个燃油理化特性数据估算车辆的 CO、THC、NO_x 和颗粒物质量等 14 种污染物的排放水平[55]。EPAct 模型报告指出，FTP-75 循环中冷启动第一阶段和正常运行第二阶段的颗粒物排放主要受芳烃含量影响，其次受 T90 和乙醇含量影响[56]。五个燃油理化特性指标对颗粒排放的影响权重如图 1.9 所示。一般来说，美国 Tier2 排放测量结果中，冷启动第一阶段的排放约为正常运行第二阶段的 100 倍。因此根据 EPAct 模型，汽油中芳烃含量是影响颗粒物排放的最主要因素，其次是 T90 和乙醇含量。

Kim 等人[57]采用韩国、美国和欧洲市场三种不同汽油在一辆 1.6 升 GDI 汽油车做颗粒物排放研究试验，结果如表 1.3 所示，可见美国 Indolene 试验汽油的芳烃含量比韩国汽油高 8%（体积分数），在美国联邦测试程序（Federal Test Procedure，FTP）循环下颗粒物数量增加 20.8%；欧 V 汽油的芳烃含量比韩国汽油高约 20%（体积分数），新欧洲驾驶循环（New European Driving Cycle，NEDC）下颗粒物数量增加 77%。陈龙飞等人[58]研究也表明，芳烃含量增加颗粒物排放。



（a）冷启动(第一阶段)　　（b）正常运行(第二阶段)

图 1.9 五个燃油理化特性指标对颗粒物排放的影响[56]

表 1.3 不同芳烃含量和挥发性汽油对颗粒物排放的影响[57]

	芳烃体积分数(%)	蒸气压 (kPa, 37.8°C)	馏程指数	PN （#/km）
韩国汽油	12.5	69.8	973	2.02×10^{12} (FTP-75) 1.65×10^{12} (NEDC)
美国 Indolene 汽油	20.5	59.1	1120	2.44×10^{12} (FTP-75)
欧 V 汽油	31.1	54.2	1169	2.92×10^{12} (NEDC)

不过，已有参考文献研究汽油中芳烃含量对颗粒物的影响，主要关注对 PM 和 PN 排放的影响，较少有研究关注对颗粒物成分和 VOC 成分的影响。上述引用文献中，只有 Karavalakis 等人[53]在研究了芳烃对 PM 和 PN 影响外，还分析了尾气中苯、甲苯等单环芳香烃类 VOC 等，研究指出，随着汽油中芳烃含量增加，尾气 VOC 中的苯、甲苯、二甲苯等浓度上升，对甲醛、乙醛和丁二烯等的影响无一致趋势。Short 等人[54]研究指出汽油中芳烃含量增加，使汽油机排放一次颗粒物中的碳烟含量上升，对其中的可溶性和非可溶性组分含量的影响无一致趋势。

尚未见到有文献研究汽油中芳烃对 GDI 汽油机颗粒物排放影响的机理，即汽油中芳烃含量增加对碳烟生成或多环芳烃（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon，PAH）

艺的特点，以含烯烃较多的催化汽油为主，导致市售汽油含有较高的烯烃含量。

国内外已有相关文献研究烯烃的影响，重点关注烯烃对常规气体污染物排放、非常规排放、喷油系统和进气阀沉积物等的影响。沈义涛等人[50,51,59]的研究表明，烯烃可促进燃烧，使着火延迟时间缩短，烯烃含量增加使 PFI 汽油机的碳氢排放显著降低，每增加 1%体积含量的烯烃，可减少 1%的 THC 排放，烯烃对降低 CO 排放也有一定作用。Hochhauser 等人[45]的研究结论也类似，降低烯烃，HC 排放稍有升高。Diana 等人[46]和郭和军等人[60]的结论则相反，降低汽油中烯烃含量，有利于降低 THC 排放。也有相关研究表明，烯烃对 THC 排放没有规律性影响[61,62]。

汽油中烯烃含量对 GDI 汽油机颗粒物排放影响的研究较少。根据 Aikiwa 等人[26]的颗粒物质量指数模型和 Leach 等人[28]的颗粒物数量指数模型，烯烃的 DBE 为 1，推测烯烃对颗粒物排放有一定影响。我国汽油中烯烃含量相对较高，因此研究烯烃对颗粒物排放影响很有必要。

3）含氧组分

含氧组分如乙醇和甲基叔丁基醚（Methyl Tert-Butyl Ether，MTBE），常用来提高汽油的辛烷值。含氧燃料中的氧有助于充分燃烧和降低碳烟排放，这种燃料自携氧比提高空燃比的效果更显著[19]。

Storey 等人[63,64]研究发现，在 FTP-75 和 US06 循环下 E20（含 20%乙醇的汽油）比普通汽油的颗粒物排放分别降低 30%和 42%。Maricq 等人[65]在 GDI 汽油机上研究发现，E20 汽油比普通汽油的 PM 降低 20%，E32 比普通汽油的 PM 和 PN 降低 30～45%，但是继续提高乙醇含量到 E45 后颗粒物排放反而略增。Luo 等人[66]研究发现，乙醇在中高负荷下可以降低 GDI 汽油机 PN 排放高达 20%，但在低负荷工况下反而增加 PN 排放。Short 等人[67]研究发现，乙醇不仅可以降低汽油机 PM 和 PN 排放，还可改善 THC、CO 和 NO_x 等常规气体污染排放。

何鑫等人[68]在一台 2.0 升直喷增压汽油机上研究 E0/E10/E20 和含 11.7%异丁醇燃油（BU12）对颗粒物排放的影响，发现与普通汽油（E0）相比，E10 对减少颗粒物排放无明显效果，E20 和 BU12 都可降低颗粒物排放，尤其是 BU12 可减少高达 50%的 PM 排放。

一些其他相关研究也都发现含氧组分对降低颗粒物排放有帮助[69-71]。不过，Khalek 等人[72]的研究却发现，E10 等含氧燃料并不能降低颗粒物排放，原因是由于基础油中含有挥发性较差的组分。陈龙飞等人[73]的研究发现，E10 与普通汽油相比反而会增加 PM 和 PN 排放。Daniel 等人[74]研究则表明，含氧燃料对颗粒物排放影响无定论，因发动机工况而异。

可见，含氧组分组分对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响，受发动机机型、试验工况和乙醇添加量以及汽油其他组分等的影响。含氧组分含量升高，势必其他汽

油组分也会相应变化，比如 Storey 等人[63,64]研究的燃油分析结果显示，随着乙醇含量升高，芳烃含量降低，蒸气压升高，T90 降低。因此，研究含氧燃料对颗粒物排放的影响要综合考虑芳烃含量和燃油挥发性变化的影响。

已有文献对乙醇影响颗粒物排放的研究，主要关注对 PM 和 PN 的影响，较少关注对颗粒物成分的影响，对颗粒物生成影响机理的研究更少见。Storey 等人[63]、Maricq 等人[65]和 Luo 等人[66]研究发现，随着含氧组分含量增加，GDI 汽油机一次颗粒物中的有机碳（Organic Carbon，OC）比例增加，元素碳（Elemental carbon，EC）比例减少。Luo 等人[66]和陈静[75]发现醇类燃料可减少颗粒物中 PAH 含量。张延峰[76]通过定容弹与层流预混火焰模拟计算研究发现，乙醇会降低火焰中芳香烃类可挥发性有机物的浓度。

4）蒸发性

汽油的蒸发性一般采用馏程和蒸气压来表征。馏程一般用 T10、T50、T90（燃油蒸发 10%、50%、90%体积时所分别对应的温度）和终馏点（FBP，蒸馏完毕时的最高温度）等来表示。蒸气压一般用雷德饱和蒸气压（RVP）表示。汽油蒸发性主要受组分影响，通常汽油中轻质组分越多，蒸发性越好；一般来说，在碳原子数相同的情况下，烷烃蒸发性较好，芳烃蒸发性较差，烯烃对蒸发性的影响程度在烷烃和芳烃之间。乙醇或其他含氧成分的使用也会改变汽油的挥发特性[77]。

Leach 等人[28]控制芳烃含量为 35%和正戊烷（n-pentane）5%含量不变，用不

Kufferath 等人[78]也指出，低挥发性组分在冷启动时难挥发，易以液态存在。Khalek 等人[79]指出 GDI 汽油机使用碳原子数小于或等于 10 的高挥发性碳氢组分燃料，比使用含 10%高碳组分（碳原子数在 10～12 之间）的汽油，颗粒物排放减少 70%。

综上所述，蒸发性对颗粒物排放的影响归根结底就是燃油雾化差，因壁面油膜或空间局部浓区等机理导致碳烟排放增加。汽油的蒸发性与汽油组分紧密相关，研究汽油组分对颗粒物排放的影响，也应结合蒸发性进行分析。

5）辛烷值

辛烷值是用来衡量汽油抗爆性能好坏的指标。随着小排量增压直喷汽油机的发展，高辛烷值汽油可以明显改善其热效率和燃油经济性[77]。

研究辛烷值对动力性、燃油经济性、抗爆性、排放特性和燃烧特性影响的文

献较多。例如，帅石金等人[80]采用研究法辛烷值（RON）为 91.9~98.4 的 6 种汽油在 3 辆 PFI 汽油车和 2 辆 GDI 汽油车上试验研究 RON 对 NEDC 循环油耗的影响，研究结果表明，GDI 汽油车使用高辛烷值汽油时节油效果明显，RON 每提高 1 个单位，车辆油耗可降低约 1%，THC、CO 和 NO_x 排放也相应有不同程度改善。

辛烷值影响 GDI 汽油机颗粒物排放的研究较少。付海超等人[81-83]研究了 RON 分别为 91.9、94.0、97.4 的三种汽油对汽油机颗粒物排放的影响，如图 1.10 所示。2.0 升直喷增压汽油机（2.0 TGDI）和 2.0 升 PFI 汽油机（2.0 PFI）的推荐燃油 RON 均为 97，这两辆车的颗粒物质量排放，随着 RON 的提高而降低。究其原因，当使用汽油的 RON 低于推荐使用的标号时，这两辆汽油机在大负荷工况下明显有爆震发生，发动机需要采用推迟点火提前角的控制策略来抑制爆震，汽油辛烷值越低，点火越推迟，因此导致不完全燃烧，颗粒物排放显著上升。1.4 升直喷增压汽油机（1.4T GDI）和 2.4 升自然吸气直喷汽油机（2.4 GDI）的推荐燃油 RON 均为 93，在使用 RON 93 汽油时发动机燃烧最完全，因此随着辛烷值变化，PM 排放呈现中间低两头高的规律。由此可见，汽油辛烷值对颗粒物排放的影响因车而异。研究汽油组分对颗粒物排放的影响，要综合考虑辛烷值的影响。

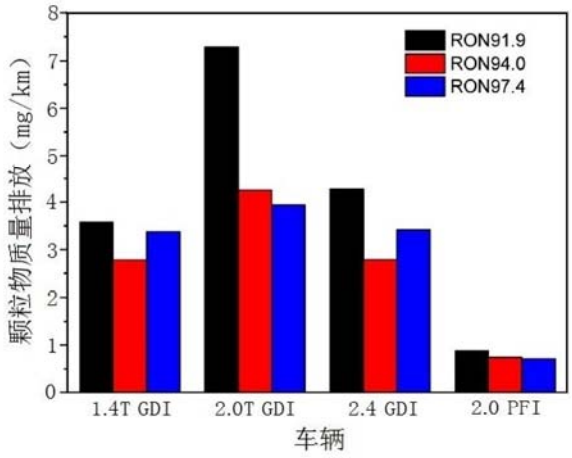


图 1.10 辛烷值对汽油机颗粒排放的影响[81]

1.2.2 汽油燃料的 PAH 生成机理

GDI 汽油机碳烟的生成机理研究较少，从燃油分子到生成碳烟颗粒过程的化学反应动力学及成核过程尚未被完全理解，对其认识一般源自于柴油机碳烟研究。柴油机碳烟一般有气相析出型、剩余型、积碳型和雪片型四种生成途径[84]。

气相析出型碳烟是现代柴油机碳烟生成的主要途径[84]。燃油中的大分子碳氢化合物在高温贫氧条件下发生部分氧化和裂解，生成乙炔、乙烯、丙炔基等各种不饱和小分子碳氢，然后发生加成反应环化生成单环芳烃，再继续生长聚合生成

碳烟。积碳型碳烟主要是积存在燃烧室壁面和喷油器表面的燃油受热气化后剩下的燃料在燃烧中形成[84]。剩余型碳烟主要是喷油液滴较大时重质烃难气化，以液态在高温缺氧条件下直接脱氢炭化生成的[84]。雪片型碳烟主要靠吸收排气中的硫酸而形成[84]。当代汽油机技术的喷油液滴小，汽油含重质烃少，且国 V 汽油中硫含量都已降到 10mg/kg 以下，因此剩余型碳烟和雪片型碳烟对 GDI 汽油机不构成碳烟生成主要途径。GDI 汽油机碳烟生成途径是气相析出型和积碳型的单一影响，还是两者的综合影响，尚无明确结论。

GDI 汽油机碳烟生成机理研究虽然还尚未被完全理解，但比较公认的是燃油分子在缺氧状态下，通过 PAH 反应机理生成碳烟的前驱物，然后成核、表面生长、凝并团聚成碳烟颗粒。PAH 生成机理是碳烟形成机理研究的重要基础。

1）汽油替代燃料模型

汽油是复杂的多组分燃料，包含几百种组分，如 C3～C12 的链烷烃、烯烃、环烷烃和芳烃等，以及含氧组分和添加剂。每种组分燃烧过程中产生的中间产物呈级数增长，很难直接针对汽油燃料开发燃烧化学反应动力学机理。目前公认的研究方法是选取一种或几种可表征汽油物理化学特性的代表性组分来作为汽油替代燃料，通过开发替代燃料化学反应动力学机理，研究汽油机燃烧和排放特性。

汽油替代燃料的发展，由最初的异辛烷，到异辛烷和正庚烷的混合物基础燃料（Primary Reference Fuel，PRF），再到 PRF 中加入甲苯的甲苯参比燃料（Toluene Reference Fuel，TRF），到后来进一步发展成加入烯烃、环烷烃以及含氧组分的多组分替代燃料，组分不断增加，对汽油理化特性的描述不断完善。

比如，Risberg 等人[85]和 Jerzembeck 等人[86]研究发现，PRF 和实际多组分汽油的着火和燃烧特性存在较大的差异。实际汽油的研究法辛烷值（RON）往往大于马达法辛烷值（MON），而 PRF 的 RON 和 MON 相等，一定程度上也反映了 PRF 描述实际汽油着火过程的不准确性。后来在 PRF 基础上增加芳烃代表组分甲苯，TRF 提升了描述实际汽油的着火燃烧和排放的准确性[87,88]。

尽管 TRF 中包含了正庚烷、异辛烷和甲苯，仍然缺少环烷烃、烯烃以及含氧组分等，因此在 TRF 燃料的基础上又发展了多组分替代燃料。Fikri 等人[89]发展了正庚烷、异辛烷、甲苯和二异丁烯四组分替代燃料。Cancino 等人[90]在 TRF 中加入乙醇，与实际汽油燃料对比了着火延迟，结果一致性较好。Andrae 等人[91]发展了包含正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇的五组分汽油替代燃料以及详细的化学反应机理。Naik 等人[92]发展了包含正庚烷、异辛烷、甲苯、1-戊烯和甲基环己烷五组分汽油替代燃料以及详细化学反应机理。Viljoen 等人[93]发展了包含正庚烷、异辛烷、甲苯、己烯、乙醇和正丁烷的六种组分替代燃料。

随着汽油替代燃料模型的发展，汽油替代燃料详细化学反应机理也得到相应发展，从最早的异辛烷燃料机理发展到多组分燃料机理。比较有代表性的单组分异辛烷详细化学反应机理是美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室 Curran 等人[94]发展的包含 857 种组分和 3606 个反应的机理。Curran 等人[95]提出了包含 990 种组分和 4060 个反应的 PRF 机理。美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室的 Mehl 等人[96]提出了包含 1550 种组分和 6000 个反应的 TRF 机理。五组分替代燃料详细化学反应机理中，比较有代表性的是 Andrae 等人[91]发展的 1121 种组分和 4961 个反应的机理，和 Naik 等人[92]发展的 1328 种组分和 5835 个反应的机理。

由于汽油替代燃料详细机理规模过于庞大，很难耦合计算流体动力学（Computational Fluid Dynamics，CFD）软件对发动机内燃烧过程进行数值模拟，因此出现了大量基于详细机理简化得到的反应机理或直接构建的骨架反应机理。刘凯等人[97]详细总结了替代燃料骨架和简化反应机理的发展现状。这些骨架或简化机理的组分数在 10^2 量级，在耦合 CFD 的内燃机燃烧数值模拟过程中可节省大量计算时间，也更适合结合 PAH 生成机理对汽油机排放进行模拟计算。

2）PAH 生成机理

PAH 是指含有两个及两个以上苯环的大碳氢化合物，是碳烟形成的前驱物。相关研究表明 GDI 汽油机的 PAH 排放总量远高于 PFI 汽油机[98]，而且 PAH 具有很强的致癌作用[99-101]，也是形成剧毒物质二噁英的前驱物[102]。

已有 PAH 化学反应机理主要集中在小分子氧化机理、苯环生成机理和 PAH 生长机理[103]。在这方面研究较为得到认可的是 Frenklach 与 Wang Hai[104-106]以及近年来的 Slavinskaya[107]。前两人在上世纪末对 PAH 机理有详细的研究，提出的脱氢加乙炔（H Abstraction C_2H_2 Addition，HACA）机理得到广泛应用。近几年 Slavinskaya 等人对之前的 PAH 机理进行总结，对很多反应路径进行了补充和修正。钟北京等人[108-110]也在 PAH 机理方面进行了大量试验和模拟研究。

Frenklach 等人[104-106]的研究认为 PAH 生成的主要途径是苯环脱氢加乙炔的反应，发展了 HACA 机理，也是目前应用最广泛的 PAH 生成机理。该机理包含 99 种组分和 527 个基元反应，包括了从乙炔和乙烯到 4 个苯环（A4）的 PAH 详细机理[105]，并在乙烯和乙炔预混火焰中进行了验证。该机理认为初始苯环通过 R1.1～R1.4 所示的反应途径生成，主要是 HACA 途径和丙炔基的二聚作用，或者芳烃断开支链或脱氢形成单苯环的活性基。PAH 的生长则主要是通过单苯环的活性基和乙炔发生加成反应形成萘，并逐步反应下去生长成多环芳烃。乙炔参与芳烃环化生成 PAH 的 HACA 机理如图 1.11 所示。

$$n\text{-}C_4H_3 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_5 \qquad \text{R1.1}$$

$$n\text{-}C_4H_5 + C_2H_2 \leftrightarrow C_6H_6 + H \qquad R1.2$$

$$C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_6 \qquad R1.3$$

$$C_3H_3 + C_3H_3 \leftrightarrow C_6H_5 + H \qquad R1.4$$

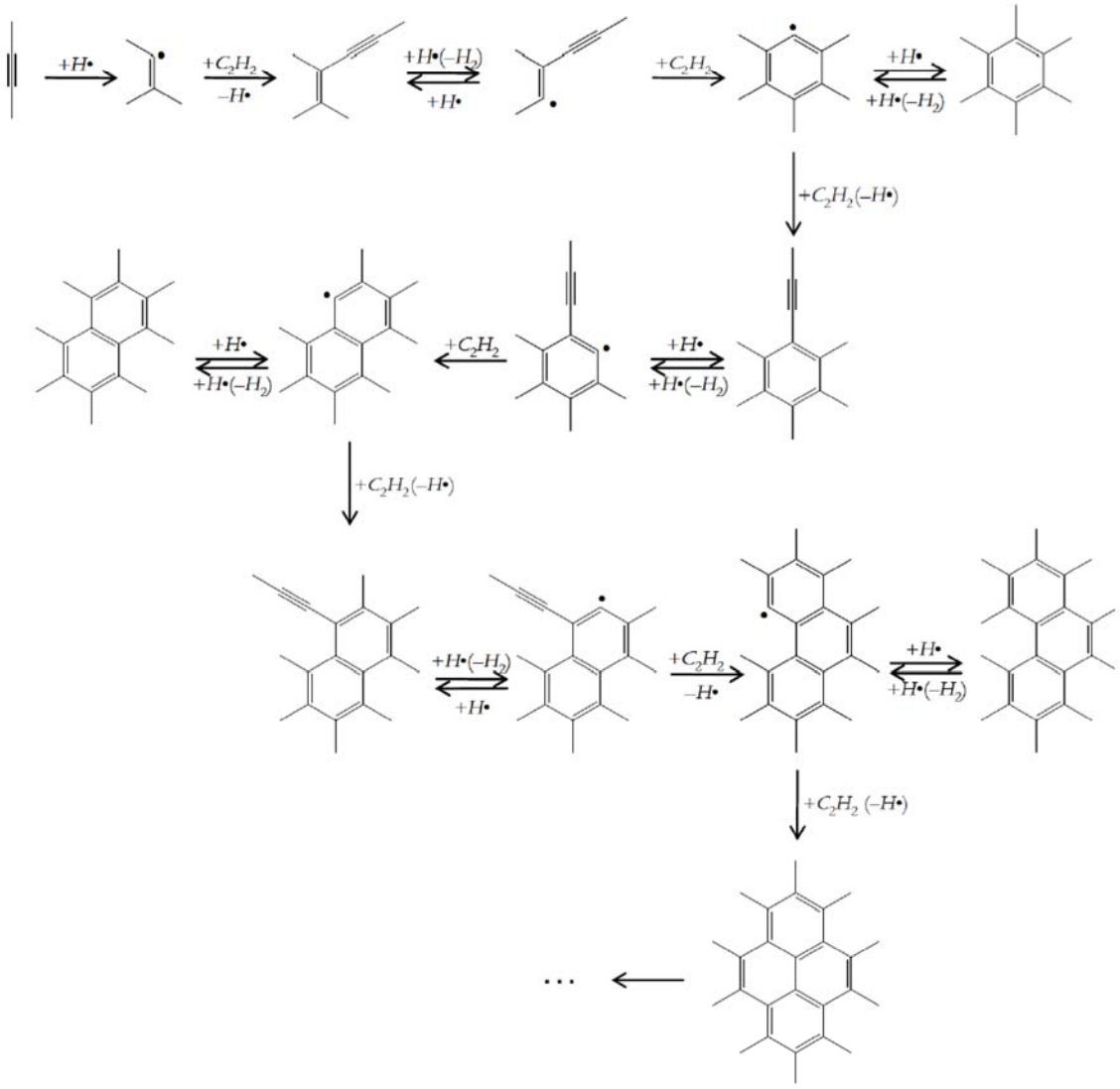


图 1.11 乙炔参与芳烃环化生成 PAH 的 HACA 机理[111]

HACA机理被广泛采用，其中钟北京等人[112]提出简化HACA机理与正庚烷机理结合，研究了正庚烷层流预混火焰中的PAH生成特性。Anna等人[113,114]提出了适用于乙烯、甲烷层流扩散火焰的PAH生成机理，包含61种组分290个基元反应。Slavinskaya等人[107]综合了所有前人关于PAH机理的研究，提出了详细的甲烷、乙烯层流火焰和乙烷、乙炔扩散火焰中的PAH生成机理，共93种组分719个基元反应，机理中PAH达到了五个环。

上述 PAH 反应机理都是针对小分子碳氢燃料而提出的，但汽油燃料成分复杂，

王忠等人[115]	241	1703	正庚烷、乙醇
庞斌等人[117]	73	207	正庚烷、异辛烷、甲苯
Wang 等人[118]	109	543	正庚烷、异辛烷、甲苯
李艳荣等人[119]	287	2569	正庚烷、异辛烷、甲苯
An 等人[120]	219	1229	正庚烷、异辛烷、甲苯
An 等人[121,122]	85	232	正庚烷、异辛烷、甲苯
郑东等人[110][108-110]	105	395	正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯、乙醇

An 等人发展了 85 种组分 232 个反应的 TRF 燃料 PAH 生成机理[121,122]，与 GDI 汽油机的 PAH 排放结果吻合较好[123]，但未研究汽油组分的影响。郑东等人[108-110, 197]提出了正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇的五组分汽油替代燃料 PAH 生成机理，包含 105 种组分和 395 个反应，经过验证能够在相对较宽的温度、压力和化学当量比范围内较准确地描述汽油替代燃料燃烧和 PAH 生成特性；针对不同单组分燃料生成 A1 作灵敏度和反应路径分析，根据模拟计算结果指出，在甲苯预混火焰中反应 R1.5 和 R1.6 对 A1 的生成贡献较大，而在异辛烷、正庚烷、二异丁烯、乙醇预混火焰中反应 R1.3 和 R1.4 对 A1 的生成贡献较大，相同条件下甲苯更容易生成碳烟。但郑东等人并没有试验测量 PAH 的小分子碳氢前驱物和 A1～A4 等的浓度来验证模拟计算结果，也没有进一步研究实际多组分市售汽油的影响。

$$OC_6H_4CH_3 = A1 + H + CO \qquad R1.5$$

$$C_6H_5CH_3 + H = A1 + CH_3 \qquad R1.6$$

综上所述，针对复杂的市售汽油组分构成情况，构建汽油替代燃料模型，研究实际汽油组分变化对GDI汽油机实际燃烧中PAH生成机理的影响，还尚未见文献报道。

1.2.3 尾气和燃油组分对二次颗粒物生成的影响

SOA 的生成机制非常复杂，对大气中 SOA 的来源和贡献的认识多基于源解析方法。例如，于娜等人[124]采用源解析方法得出机动车对 2004 年北京环境大气 PM2.5 贡献 30%～40%。Guo 等人[125]采用化学质量平衡（Chemical Mass Balance，CMB）模型对 2008 年奥运期间北京环境大气解析得出机动车对 SOA 有较大贡献，其中未装三效催化器的黄标汽油车贡献 10%，柴油车贡献 16%。Hu 等人[126]结合气溶胶质谱仪（Aerosol Mass Spectrometer，AMS）数据与正定矩阵分解（Positive Matrix Factorization，PMF）模型解析得到北京 2010 年冬季有机气溶胶来源，其中机动车一次排放有机气溶胶占 14%。Huang 等人[10]研究指出，源自化石燃料燃烧排放生成的 SOA 是中国严重灰霾天气 PM2.5 的主要来源，北京、上海、广州和西安的 PM2.5 有 6%～9%源自交通源的一次排放，15%～45%源自化石燃料燃烧产生的 SOA。可见，源解析结果有较大不确定性，受到时空分布的多变性、研究方法和测量仪器等因素的影响。

相比较而言，采用烟雾箱实验研究机动车尾气对 SOA 前驱物和 PM2.5 的影响，能较为准确区分汽油车和柴油车、不同油品、不同工况等的影响。在烟雾箱实验方面研究较多的主要有美国卡耐基梅隆大学、瑞士保罗谢勒研究所、瑞德隆德大学和加州理工学院等相关研究团队。

1）尾气对二次颗粒物生成的影响

2002 年瑞士保罗谢勒研究所 Bukowiecki 等人[127]采用环境大气气溶胶等测试设备，分析汽油机和柴油机的一次颗粒物，发现颗粒物吸附了大量半挥发碳氢和硫酸盐，颗粒物有机碳中含有 PAH 组分，汽油机颗粒物的 EC 比例比柴油机低，但 OC 比例比柴油机高。Chirico 等人[128]将一辆满足欧 III 排放标准的柴油机在怠速工况下的尾气注入一个 27m^3 的烟雾箱中，随着光化学反应发生的进程，发现烟雾箱内有机颗粒物的质量浓度逐渐上升，生成了大量二次有机气溶胶，其浓度约为一次有机气溶胶（POA）的 5 倍。该研究所的后续研究还指出，后处理装置能大大降低柴油机尾气排放的 SOA[129,130]。

卡耐基梅隆大学有关烟雾箱实验研究也是从柴油机开始。Weitkamp 等人[131]研究了柴油机尾气的 SOA 生成过程，如图 1.12 所示，柴油机尾气很快发生了光化学反应，产生了很多二次有机气溶胶，但是根据尾气中芳烃、烯烃、烷烃等 58 种前驱物 VOC 仅能解释不到 10%的 SOA 生成。Robinson 等人[132]认为大部分的初始有机颗粒物都是半挥发性的，在稀释过程中部分挥发，也会发生光化学反应生成大量的二次有机气溶胶，因此指出半挥发性有机物（Semi Volatile Organic Compound，SVOC）对二次有机气溶胶的生成也具有重要贡献。

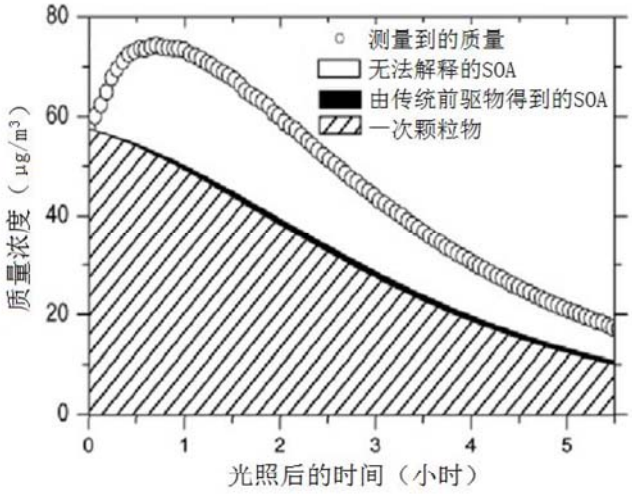


图 1.12 柴油机尾气生成 SOA 的过程[131]

Gordon 等人[133]研究了柴油车后处理系统和柴油组分等因素对 SOA 生成的影响，结果发现，柴油机颗粒捕集器（DPF）可基本去除一次颗粒物并减少 SOA 生成，但在 DPF 再生过程中一次颗粒物和 SOA 会显著增加；用单环芳烃等 SOA 前驱物仅能解释 4～19%的 SOA 生成，未检测的长链烷烃和多环芳烃等 SVOC 可能是 SOA 重要前驱物；该研究还指出柴油中芳烃含量对一次颗粒物和 SOA 生成没有影响。Zhao 等人[134]研究指出，柴油机尾气低挥发性有机物排放水平因工况和后处理而异，DPF 可显著减少 72～93%的低挥发性有机物排放，怠速和大负荷工况的低挥发性有机物排放显著高于高速工况；低挥发性有机物对 SOA 生成有重要贡献，但目前仍有 90%的低挥发性有机物还不能进行化学成分解析。

汽油车尾气二次颗粒物生成的研究在近年才逐渐开始。2013 年瑞士保罗谢勒研究所 Platt 等人对汽油车尾气进行了烟雾箱实验研究[135]，如图 1.13 所示，满足欧 5 排放标准的 PFI 汽油车在 NEDC 循环下排放的尾气，其 SOA 生成量是一次颗粒物的 15 倍，该结论与 Bahreini 等人[136]、Nordin 等人[137]和 Gordon 等人[138]的研究结果基本一致。与 Chirico 等人[129]的研究结果对比发现，满足欧III排放标准柴油车（装有氧化催化器 DOC，没有 DPF）的一次颗粒物排放是欧 5 汽油车的 16 倍，但二次颗粒物仅是欧 5 汽油车的 16%。Platt 等人[135]还指出，根据单环芳烃和萘仅能解释汽油车尾气约 20%SOA 的生成量，汽油机尾气的 SOA 前驱物及相关生成机制需进一步研究。

2014 年卡耐基梅隆大学等八个研究单位对满足不同排放标准的轻型汽油车进行了烟雾箱实验研究[139]，其 SOA 结果与其他文献的比较如图 1.14 所示，由图可见，没有 DPF 的重型柴油车（HDDV）的一次颗粒物排放显著高于汽油车，SOA

生成比例远低于汽油车，该结果与 Platt 等人[135]一致。该研究[139]还指出汽油车在冷启动 UC 循环（Unified Cycle，模拟南加州城市工况循环）下的 SOA 生成量是热启动 UC 循环下的 3～7 倍，可见催化器快速起燃可显著降低 SOA。对于非甲烷有机气体（NMOG）排放来说，满足 LEV II 排放标准的汽油车 NMOG 排放因子只有法规限制之前（Pre-LEV）汽油车的约 8%左右。不过，LEV II 汽油车的 SOA 生成量约为 Pre-LEV 汽油车的三分之一左右。可见，汽油车尾气一次有机气体排放量和二次有机气溶胶生成量不是简单的线性关系，不同排放标准汽油车排放的 VOC 成分不同，LEV II 汽油车尾气的 SOA 产率高于 Pre-LEV 汽油车。因此对汽油车尾气 VOC 成分进行深层次解析、研究其对 SOA 生成机制的影响很有必要。

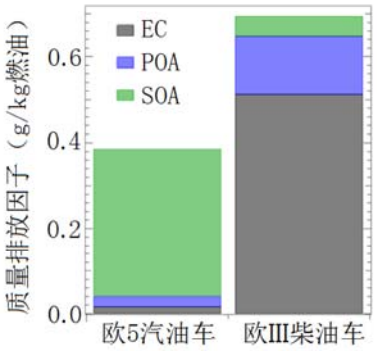


图 1.13 汽油车与柴油车的颗粒物排放对比[135]

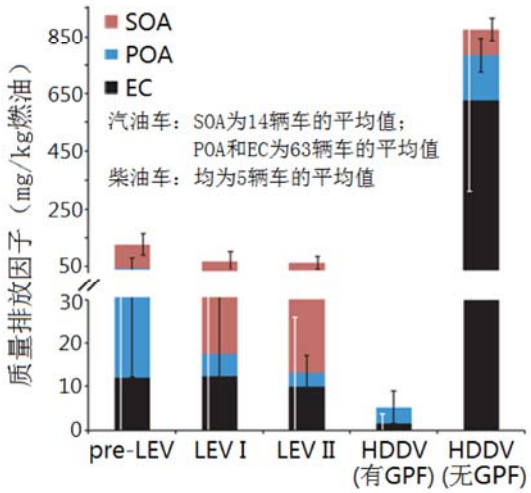


图 1.14 不同排放标准的汽油车与柴油车的颗粒物排放对比[139]

Zhao 等人[140]用吸附剂在整车排放测量的定容采样系统（CVS）中对低挥发性有机物进行采样，然后用气相色谱质谱仪（Gas Chromatograpgy Mass Spetrometer，GCMS）进行成分分析，研究指出，汽油机尾气低挥发性有机物排放水平因车型和工况而异，低挥发性有机物对 SOA 生成有重要贡献。尽管低挥发性有机物仅占非

甲烷碳氢排放的 4%，但其对 SOA 生成的贡献与单环芳香烃类 VOC 相同甚至更多。目前仍有 80%的低挥发性有机物不能进行化学成分解析。不过，Zhao 等人[140]没有深入研究单环芳香烃类 VOC 和低挥发性有机物在不同汽油机（PFI 和 GDI）尾气中的区别，以及两者对 PFI 和 GDI 汽油机尾气 SOA 生成机制的影响。

May 等人[141,142]、Tkacik 等人[143]和 Nakao 等人[144]也研究了不同类型机动车的一次排放特征和烟雾箱实验模拟气态污染物的二次转化，Jathar 等人[145]总结了前人针对不同类型机动车的研究结果，总体而言，二次颗粒物排放水平因车型（柴油机、汽油机、摩托车、非道路机械等）、后处理技术和循环工况而异。

机动车对大气环境中 SOA 和 PM2.5 的影响，以前一般认为柴油机的贡献大，但随着近年对汽油机尾气二次颗粒物生成的研究增多，认为汽油机贡献大的声音也逐渐出现。2012 年 Bahreini 等人[136]对洛杉矶的近地面大气源解析研究指出，虽然周末的柴油机排放比工作日减半，但周末和工作日的大气中 SOA 含量一样，因此认为汽油车对 SOA 的贡献远超柴油车。

Presto 等人[146]研究指出，烟雾箱实验过程中得到的 SOA 谱图与实际大气中解析出的 SOA 因子谱图非常相似。

综上所述，烟雾箱实验研究方法能较准确的定性定量机动车尾气排放对 SOA 和 PM2.5 的影响，但不同车型、不同工况对 SOA 生成的影响尚无定论，尤其是 PFI 和 GDI 汽油车的二次颗粒物前驱物生成规律尚未理解清楚，尚未见到文献研究 PFI 和 GDI 汽油机尾气 SOA 生成机制的区别。

目前，国内采用烟雾箱实验研究机动车尾气的二次颗粒物生成尚处于起步阶段，首例是中国科学院 Liu 等人[147]的相关研究，把 PFI 汽油车在怠速工况下的尾气充入烟雾箱，发现汽油机尾气 SOA 生成量是一次颗粒物的 12～259 倍，VOC 中芳香烃占 23～38%，其中单环芳香烃和萘可解释 51～90%的 SOA 生成。Liu 等人还发现汽油车尾气和煤燃烧产物 SO_2 在 SOA 生成中相互影响，是促进雾霾形成的可能原因[148]；NH_3 对汽油车新鲜尾气 SOA 生成无明显影响，但对老化尾气 SOA 生成有明显促进[149]。Liu 等人的相关研究都是基于怠速工况，与实际驾驶工况条件的 VOC 排放有很大区别。总之，国内在这方面的研究还处于起步阶段，在量化汽油车排放气态污染物二次转化对 PM2.5 贡献方面的研究还十分薄弱。

2）燃油对二次颗粒物生成的影响

燃油对二次颗粒物生成影响的已有研究，基本都是把多组分燃油的蒸气或某单一组分注入烟雾箱，用来代替机动车尾气排放中的 VOC 来研究 SOA 生成。早在 1997 年，加州理工学院 Odum 等人[150-152]就利用烟雾箱研究汽油蒸气对 SOA 生成的影响，分别把 12 种汽油和 17 种单环芳香烃 VOC 充入烟雾箱模拟其氧化生成

SOA 的产率，发现汽油中的单环芳香烃组分对 SOA 生成有重要影响，其 SOA 产率为 2～5%，认为根据汽油中芳烃组分可以估算其 SOA 生成潜势。2007 年加州理工学院 Ng 等人[153,154]进一步研究指出，Odum 等人的研究低估了单环芳烃 VOC 的 SOA 产率，在 NO_x 低浓度条件下苯、甲苯、乙苯的 SOA 产率分别是 37%、30%、36%，远高于在 NO_x 高浓度下的 SOA 产率。2009 年 Chan 等人[155]采用烟雾箱研究了萘和 1-甲基萘等 PAH 的 SOA 产率，发现 PAH 在 NO_x 低浓度下的产率高于 NO_x 高浓度，这一趋势与单环芳烃 VOC 一致。Chan 等人[155]的研究还发现，PAH 的 SOA 产率是单环芳烃 VOC 的 3～5 倍，而且 PAH 作为 SOA 前驱物可解释 54%的柴油机尾气生成的 SOA。

2010 年卡耐基梅隆大学的 Miracolo 等人[156]将柴油、机油和正二十五烷充入烟雾箱，研究发现这些低挥发性 VOC 能很好的解释柴油车尾气生成的 SOA，推测低挥发性 VOC 发生气相氧化后生成了新的气溶胶，同时低挥发性 VOC 的气态浓度降低，促进颗粒相低挥发性 VOC 气化来维持热力学相平衡。2013 年 Jathar 等人[157]把 1 种汽油、3 种航空煤油和 7 种柴油分别充入烟雾箱，研究发现燃油组分的碳原子越多，分子结构越复杂，芳烃组分含量越高，SOA 生成量越高。柴油的 SOA 产率高于汽油（如图 1.15 所示），柴油组分的 SOA 生成主要受长链烷烃和 PAH 等低挥发性组分影响，而汽油的 SOA 生成则主要受单环芳烃类组分影响。Jathar 等人[157]研究还发现，燃油作为 VOC 替代组分，不适用于研究有三效催化器等后处理装置的汽油车。也就是说燃油组分和汽油车尾气组分有很大差异，尤其带有尾气后处理装置的发动机。Schauer 等人[158]研究发现，不论是否装有催化器，汽油车的 VOC 和 PAH 成分与汽油相应成分的分布有很大不同。

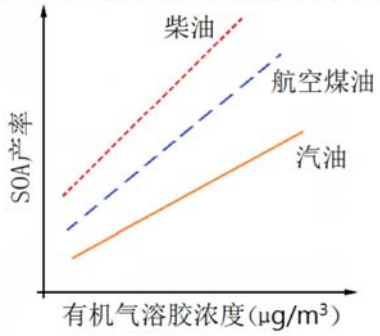


图 1.15 汽油、柴油和航空煤油的 SOA 产率[157]

2014 年卡耐基梅隆大学的 Gordon 等人[133]研究指出，柴油中不同芳烃含量（9.2%、12.4%和 28.1%v）对柴油机尾气 SOA 生成没有影响。Zardini 等人[159]在两冲程和四冲程摩托车上研究了欧洲排放测试标准汽油和烷基化汽油对一次排放和二次颗粒物的影响，研究发现，基本不含芳烃的烷基化汽油（芳烃含量<0.4%v）

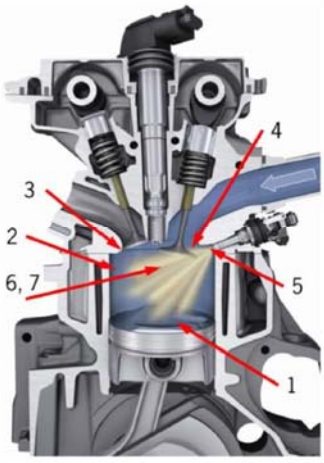
可以显著降低摩托车在 ECE-47 工况下的一次颗粒物和 SOA，而标准汽油由于含有 29.6%v 的芳烃，尾气排放 VOC 中的芳香烃相应较多，导致一次和二次颗粒物排放分别是烷基化汽油的 3.5 倍和 100 倍。Bertoa 等人[160]在满足欧 5 排放标准的直喷汽油车上研究 E75 和 E85 乙醇汽油的影响，发现增加 10%体积含量的乙醇，导致一次和二次颗粒物显著增加，尤其是 SOA 生成量增加了 5～15 倍。因此推测乙醇汽油对 SOA 生成影响存在新的生成机制，不能用芳香烃类 VOC 解释。

Jathar 等人[157]关于汽油蒸气和柴油蒸气 SOA 生成机制区别的结论（柴油组分的 SOA 生成主要受长链烷烃和 PAH 等低挥发性组分影响，而汽油的 SOA 生成则主要受单环芳烃类组分影响），给研究 PFI 和 GDI 汽油机尾气 SOA 生成机制、以及研究汽油组分对汽油机尾气 SOA 生成的影响，提供了理论参考，但因尾气组分和燃油组分存在较大差异，还需要把汽油机实际产生的尾气引入烟雾箱进行深入研究。

综上所述，尽管国际上已有一些机动车源气态污染物生成二次颗粒物的研究，但是不同车型和不同工况对汽油车尾气二次颗粒物生成影响的研究较少，尤其是近几年迅速发展的直喷汽油机尾气 SOA 生成研究还很少，汽油机尾气二次颗粒物前驱物和生成机制还需深入研究。燃油对机动车尾气 SOA 生成影响的研究还很薄弱，缺乏采用烟雾箱实验考查汽油组分对汽油车尾气一次及二次颗粒物生成的系统性研究。

1.2.4 喷嘴沉积物及其对颗粒物排放的影响

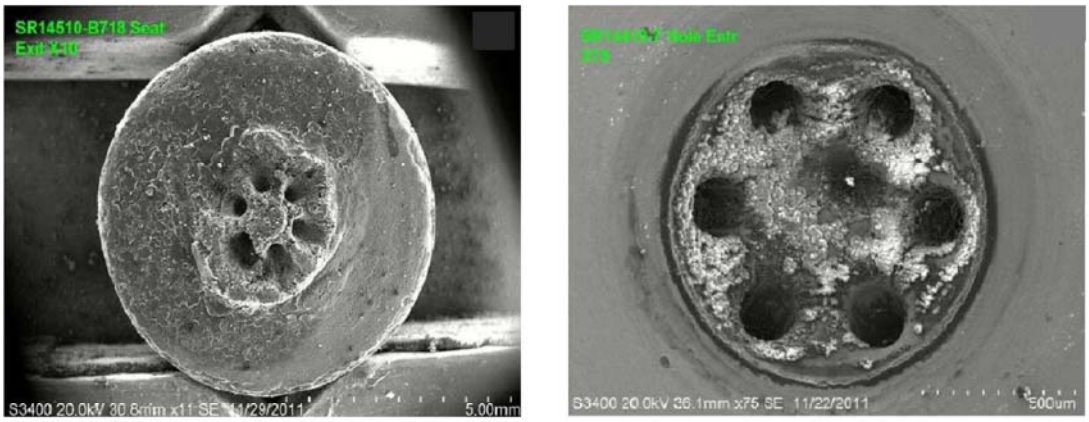
GDI 汽油机的燃油喷射和雾化质量决定了油气混合质量和均质程度，是影响燃烧和排放的重要因素，对其颗粒排放有重要影响。如图 1.16 所示，喷嘴沉积物是 GDI 汽油机颗粒物排放的缸内来源之一[161]。



1. 活塞顶油膜
2. 壁面油膜
3. 燃烧室顶部和火花塞表面油膜
4. 喷雾、气流、进气阀等相互干扰
5. 喷嘴沉积物
6. 局部混合气浓区
7. 扩散火焰（液相）

图 1.16 颗粒物排放的缸内来源[161]

GDI 汽油机容易形成喷嘴沉积物，喷油器外部的喷孔出口被沉积物所覆盖，如图 1.17（a）所示，喷油器内部的喷孔入口处也有大量沉积物，如图 1.17（b）所示[162]。如图 1.18 的喷孔内部透视图所示，沉积物逐渐由喷孔外部出口处向喷孔内部生长。成分分析结果显示喷孔出口位置处的沉积物主要受燃油影响，其次受润滑油里的 Ca、Zn、Mg 等金属成分影响；喷孔入口处沉积物则全部源自燃油[30]。外部沉积物结构疏松易剥落；内部沉积物附着牢固，须用金属片才能刮掉[163,164]。



（a）喷油器外部的沉积物　　（b）喷孔入口的沉积物

图 1.17　喷油器喷孔出口和入口沉积物[162]



图 1.18 喷孔内部透视图[30]

1）喷嘴沉积物对喷雾特性的影响

喷嘴沉积物对喷雾特性影响常用喷嘴流量损失和喷油脉宽变化等评价方法，近年逐渐开始应用喷雾可视化方法。

裴毅强等人[165]研究了同一喷油器在 5 千、2 万、5 万和 8 万公里行驶里程的流量特性，如图 1.19 所示，行驶里程越长，流量损失越大，8 万公里时喷嘴流量损失了 50%，可见沉积物导致喷嘴流量有较大损失，与 Joedicke 等人[166]和 Song 等人[167]的研究结论一致。而 Bornderfor 等人[34]和 Bacho 等人[168]的研究则指出，加速生成积碳试验后的喷嘴流量并无明显变化。

车辆实际行驶条件下的喷嘴流量实时变化则通常用喷油脉宽来衡量。DuMont

等人[37]在 48 小时快速生成喷嘴积碳试验后发现，喷嘴积碳使长时修正喷油脉宽（Long Term Fuel Trim，LTFT）增大 20%。

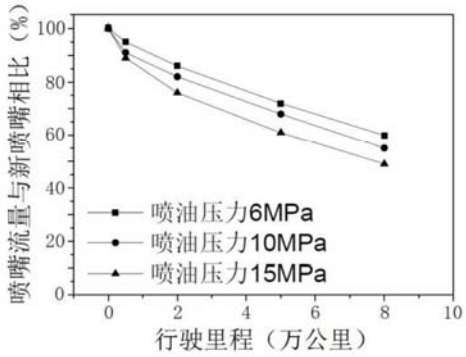
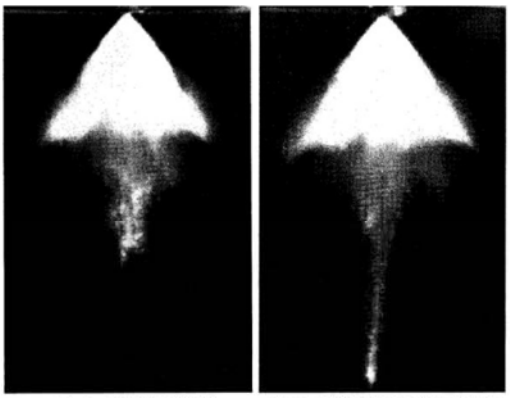


图 1.19 喷油器流量特性变化[165]

Lindgren 等人[32]采用喷雾可视化手段研究喷嘴沉积物对单孔喷嘴喷雾特性的影响，采用转速 2000r/min、平均有效压力 200kPa 的 60 小时加速生成喷嘴沉积物试验后，喷嘴沉积物使喷雾贯穿度明显增加（如图 1.20 所示）；采用相位多普勒粒子分析仪（Phase Doppler Particle Analyser，PDPA）观察到，预喷开启时平均油滴直径增大 5%，最大油滴直径增大 17.5%，喷射速率升高 30%，燃油碰壁几率达到 30%（喷嘴无沉积物仅 10%），预喷持续期加长。但 Berndorfer 等人[34]研究却发现 10 小时快速生成喷嘴积碳试验后，沉积物对喷雾锥角、贯穿度和液滴尺寸等喷雾特性无影响。猜测可能原因是由于试验时间不够，沉积物还没有生长到喷孔内部。



（a）干净喷嘴　　（b）有沉积物的喷嘴

图 1.20 喷雾可视化结果[32]

国内对 GDI 汽油机喷嘴沉积物对喷雾特性影响的研究较少。裴毅强等人[165]研究发现喷嘴沉积物使喷雾锥角明显减小，油束最大贯穿距缩短，且随着喷油压力增大，喷雾锥角和贯穿度的差异缩小。Song 等人[167]发现 5.8 万公里的喷嘴比新喷嘴的贯穿度和喷雾粒径略微减小，喷雾锥角略微增加。谈军华[169]则发现 2 万和

5 万公里的喷油器比新喷油器的喷雾锥角和贯穿距都增大，但 8 万里程喷油器比新喷油器的贯穿距变小。这三个研究结论不一致，因为都是基于不同喷嘴开展，新喷嘴和积碳喷嘴不是同一个，忽略了喷油器加工误差的影响。由此可见，为规避加工误差的影响，应基于同一喷嘴开展积碳对喷雾特性的影响。

上述关于喷嘴沉积物对喷雾特性影响的研究，均未进一步研究对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响。

2）喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响

喷嘴沉积物会导致 GDI 汽油机喷雾质量和燃烧劣化，从而影响发动机排放和性能，导致驾驶性能劣化，油耗增加，HC、CO 增加[166,170]，颗粒物排放也增加[171]。

Berndorfer 等人[34]采用可视化研究手段在单缸发动机上研究喷嘴沉积物对燃烧室内燃烧火焰的影响。如图 1.21 所示，上止点后主燃期在活塞上方区域观察到蓝色低强度火焰，后燃期在喷油嘴附近观察到黄色高强度火焰。根据发动机原理[19]，扩散燃烧时，缸内混合气未充分混合，空间浓度分布不均匀，缸内温度也存在梯度分布，局部高温缺氧容易产生炭烟，碳粒的燃烧为有焰燃烧，即图中黄色高强度火焰。而预混合燃烧火焰呈均匀透明的蓝色，为无焰燃烧，即图中蓝色低强度火焰。喷嘴无沉积物时，在喷嘴顶端观察不到后燃期的高强度火焰（如图 1.21 右侧的绿色虚线所示）；10 小时喷嘴积碳试验后，喷嘴形成了一些沉积物，这时在喷嘴顶端观察到明显的扩散燃烧高强度火焰，（如图 1.21 右侧的蓝色实线所示）。颗粒物排放结果显示，10 小时喷嘴积碳试验后 PM 增加了 197%，PN 增加了 70%。因此得出结论，由于喷嘴沉积物的多孔性结构，易吸附并储存燃油，在燃烧后期逐步释放出来导致扩散燃烧，局部高温缺氧气氛促进炭烟生成，使 GDI 汽油机 PM 和 PN 排放显著增加。

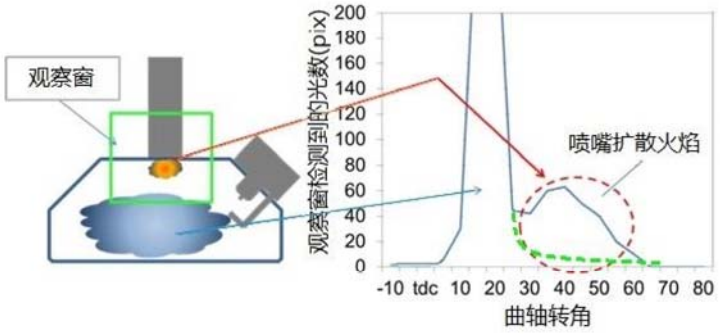


图 1.21 喷嘴积碳对火焰影响的可视化试验结果[34]

Florian等人[161]也采用可视化方法研究了图1.16所示的各因素对GDI汽油机颗粒物生成的影响，其中关于喷嘴沉积物影响的结论与Berndorfer等人[34]一致。不过，

Berndorfer等人[34]和Florian等人[161]没有结合喷雾微粒速度和贯穿距等以及喷油器内部沉积物形貌分析，来进一步分析沉积物影响颗粒物排放的其他原因。

Wang等人[172]对喷嘴流量损失分别为8.5%和5.3%的有沉积物喷嘴（喷嘴1#和2#）以及干净喷嘴（喷嘴3#）在喷雾引导的单缸直喷汽油机上进行研究，试验工况为转速1500r/min，平均有效压力分别为0.65、0.75和0.85MPa，燃空化学当量比（ϕ）=1.0。如图1.22所示，喷嘴沉积物使核态、凝聚态和总颗粒物质量和数量排放有不同程度的增加，平均有效压力为0.85MPa时，有沉积物的喷嘴1#比干净喷嘴3#的总颗粒物质量和数量排放分别增加300%和58%。喷嘴沉积物对凝聚态颗粒质量排放的影响尤为突出。不过，Wang等人[172]未结合喷雾试验深入研究沉积物对颗粒物排放的影响机理。

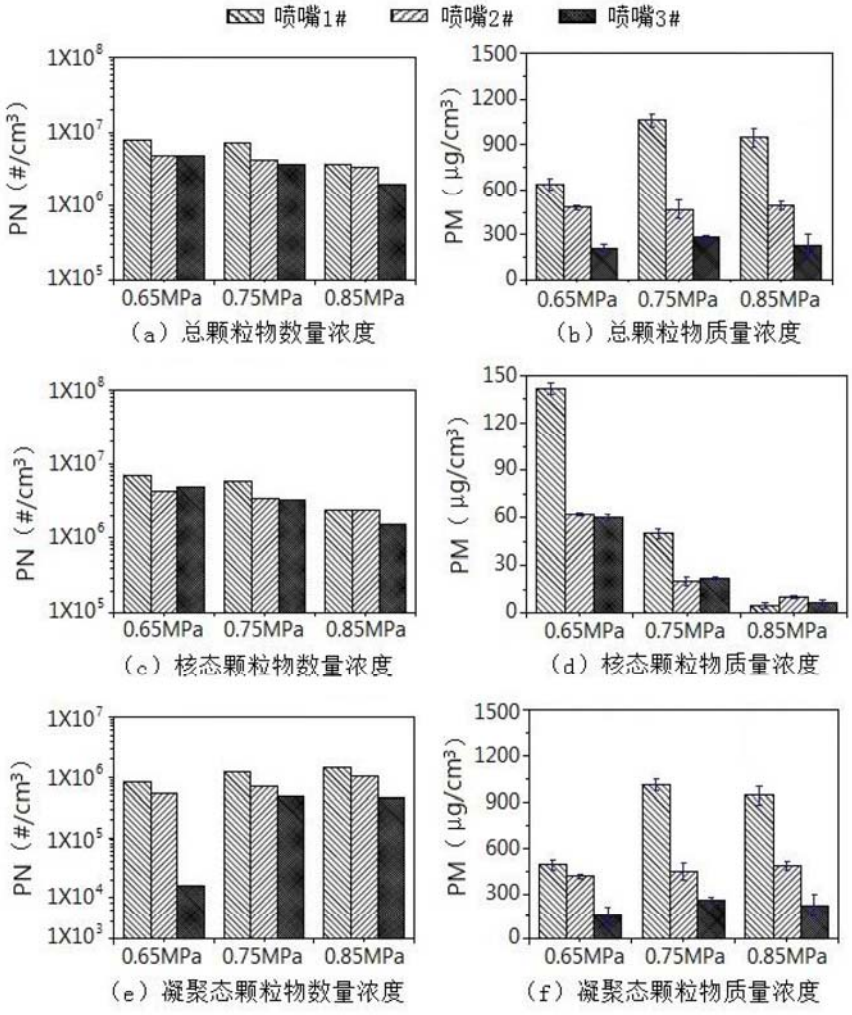


图 1.22 喷嘴沉积物对直喷汽油机颗粒物排放的影响
(1500r/min， ϕ =1.0，喷油压力 15MPa) [172]

Nogi 等人[173]研究证实，随着喷雾锥角减小，增加炭烟生成趋势。Guthrie 等

人[33]研究指出，喷雾质量下降会增加炭烟排放。Lindgren 等人[18]研究指出，喷嘴沉积物导致喷射开始时液滴直径增大、喷射速率增加，使油滴易被壁面油膜捕获，局部太浓超过着火极限，导致未燃 HC 显著增加。郭海涛等人[174]研究指出，燃烧室沉积物易吸附油雾或未燃碳氢化合物，这些碳氢化合物若在燃烧早期释放出来可被氧化烧掉，若在燃烧后期才释放出来则由于贫氧氛围导致未燃碳氢排放增加。未燃碳氢和碳烟生成都与缺氧气氛相关，可借鉴理解沉积物对颗粒物排放的影响机理。

综上所述，喷嘴沉积物会导致喷雾特性变化，还会导致颗粒物排放增加。喷嘴沉积物对现阶段多孔喷嘴的喷雾特性影响，及对颗粒物排放的影响尚未完全解释清楚。另外，上述研究都是分开研究的，若能将这些方法结合起来，才能系统阐述沉积物对颗粒物排放影响的原因。

3）燃油理化特性对喷嘴沉积物的影响

喷嘴沉积物生成与燃油理化特性有强相关性[32]。无论在分层燃烧还是在均质燃烧状态下，汽油理化特性对 GDI 喷嘴沉积物的形成都有重要的影响[175]。

Kim 等人[176]指出芳烃、烯烃等不饱和烃的氧化、缩合和沉淀析出形成沉积物前驱体。Atlin 等人[177]描述了燃油的热稳定性可表征其通过热裂解、氧化、异构和高分子聚合等过程在燃油管路、阀体、喷嘴和燃烧室表面生成沉积物的趋向。燃油系统沉积物生成途径可归纳为两类：低温自氧化和高温热裂解。高于 350°C 时，烃分解直接脱氢炭化，或聚合/缩合成高分子的多环芳烃、成核并生长成碳质沉积物，这与碳烟生成途径类似。

T90 是影响喷嘴沉积物生成的重要因素[35,168,171]。T90 过高，说明汽油中含有较多的重质成分，不易挥发而附着在壁面上，燃烧时容易产生积碳。Kinoshita 等人[163]研究发现，喷油开启后，一部分轻质烃类挥发，一部分较重质烃类残存仍以液态存在，积碳前驱物均匀分散在液态燃油中。当喷嘴温度低于 T90 时，积碳前驱物易被未挥发燃油冲洗走；当喷嘴温度高于 T90 时，大部分燃油都已挥发，积碳前驱物则很难被冲洗掉，容易附着到壁面上。

Carlisle 等人[52]研究发现，芳烃含量越高，无论是分层还是均质直喷汽油机的喷嘴沉积物都会显著增加（如图 1.23 所示），而且芳烃含量对喷嘴沉积物的影响程度超过烯烃，与刘文俊等人[175]和 Noma 等人[178]的研究结论一致。Ashida 等人[31]研究进一步指出芳烃对喷嘴沉积物生成量的影响程度因芳烃的成分而异，不过沉积物成分不受芳烃成分影响。

烯烃是具有高活性和热不稳定性的非饱和碳氢化合物，易通过低温自氧化和高温热裂解生成结胶和沉积物[77]。Aradi 等人[30]和 Uehara 等人[179]研究指出，烯烃

含量越高，喷嘴沉积物越多。不过，Ashida 等人[31]和刘文俊等人[175]研究则指出，烯烃含量对喷嘴沉积物影响不大。

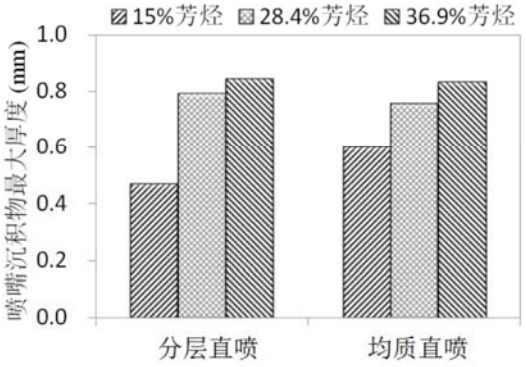


图 1.23 芳烃含量对喷嘴沉积物生成量的影响[52]

Taniguhi 等人[180]研究发现，E20 汽油与降低喷嘴温度协同作用能够有效抑制沉积物生成。Dumont 等人[37]研究也发现，E10 汽油的流量损失只有普通汽油流量损失的 30%。但 Schwahn 等人[181]研究发现，E85 会显著增加喷嘴沉积物，解释原因是机油中某些高分子成分与 E85 乙醇汽油不兼容。

总之，燃油理化特性对直喷汽油机喷嘴沉积物有明显影响，尤其是 T90、芳烃、烯烃和含氧组分等。中国市场汽油中的芳烃和烯烃含量高，喷嘴沉积物问题相对较为突出。

4）直喷汽油机喷嘴清净剂

关于 PFI 喷嘴清净剂的研究由来已久，近年随着 GDI 汽油机迅速发展，针对 GDI 汽油机喷嘴清净剂的研究也相应增多[30,31,35-37,163]。清净剂去除和抑制沉积物生成的机理如图 1.24 所示，清净剂分子的极性头附着到金属表面，相当于在金属表面形成保护层，使沉积物前驱物不能附着。不过，清净剂分子的极性头易与积碳前驱物分子的非极性端结合，使清净剂分子脱附；清净剂的分散作用同理，积碳分子不能附着到金属表面，则被喷孔里的燃油冲走。对于已经附着到金属表面的沉积物，清净剂分子的极性头也会与之结合，当清净剂分子的脱附力足够大时，可将附着在金属表面的沉积物去除。同时新的清净剂分子再附着到金属表面，建立新的保护层[35,182]。

Aradi 等人[35]研究发现，当喷嘴顶端温度为 173°C 时，曼尼西碱类（Mannich）清净剂保持喷嘴洁净的效果，要显著优于聚醚氨类（PEA）清净剂。Philippe 等人[183]的结论则相反。

使用清净剂改善 GDI 汽油机颗粒物排放的研究在近几年开始出现。2014 年 Prakash 等人[184]研究发现，GDI 汽油车在使用含有最低加剂量清净剂（Lowest

Additive Concentration，LAC）的 E10 汽油行驶 3.2 万公里里程后，在 US06 循环下的颗粒物排放增长高达 210%，然后使用含有较高加剂量新型清净剂的 E10 汽油行驶 8 千公里，降低颗粒物排放高达 80%。分析指出，由于 GDI 汽油机喷嘴比 PFI 喷嘴工作环境的温度和压力更高，要求清净剂具有更高的热稳定性，同时要求加剂量更高。喷嘴的扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy，SEM）分析结果也显示，使用新型清净剂去除了很多沉积物。

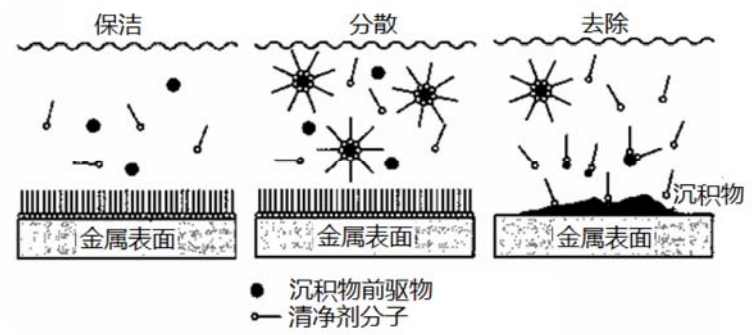


图 1.24　清净剂工作机制[182]

1.2.5　现有研究不足和本研究思路

综上所述，燃油理化特性不仅是影响 GDI 汽油机一次颗粒物和机动车尾气二次颗粒物生成的重要因素，也对 GDI 汽油机喷嘴沉积物生成有重要影响。不同燃油的理化特性有很大差异，归根结底都是由汽油组分构成决定，例如汽油辛烷值和挥发性就取决于汽油中几百种成分的构成。因此，研究燃油理化特性的影响，实质就是研究汽油组分的影响。

由于原油质量和炼油工艺不同，中国市场汽油组分与欧美有明显差异，中国市售汽油中的芳烃、烯烃含量高，大部分汽油不含乙醇，绝大多数汽油不含清净剂。国内对汽油组分影响 GDI 汽油机颗粒物排放和喷嘴沉积物生成的研究不多，近几年随着汽油标准升级，中国燃油品质变化对车辆排放和性能的研究较少。因此研究芳烃、烯烃、含氧组分和清净剂等汽油组分的影响很有必要。

关于油品对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响，国内外研究多注重对 PM、PN 和粒径分布的影响，较少有研究关注油品对汽油机尾气颗粒物、PAH 和 VOC 等成分

的影响。国内外很少有文献深入研究实际汽油组分对 GDI 汽油机颗粒物生成的影响机理。国内外开发汽油替代燃料 PAH 生成化学反应动力学模型的研究工作不多，已有文献中有的没有试验验证，多数采用激波管试验验证替代燃料的 PAH 生成机理，很少采用发动机实际燃烧排放试验研究 PAH 生成机理，尚未见到文献研究实际汽油组分变化对 GDI 汽油机实际燃烧中 PAH 生成机理的影响。因此，将汽油组分燃烧过程中的 PAH 生成模拟计算与 GDI 汽油机的实际燃烧排放试验及排气成分分析相结合，是研究汽油组分对颗粒物生成影响机理的有效手段。该研究方法难点在于，首先要构建针对中国市售汽油的替代燃料模型，遴选合适的模拟计算工具和 PAH 生成机理，对汽油组分、GDI 汽油机 TWC 前 PAH 和 VOC 成分等进行详细化学组分分析，研究汽油组分对 PAH 生成机理中的乙炔等小分子碳氢、单环芳烃（A1）、PAH 等的影响规律和影响机理。

机动车对大气环境 PM2.5 的影响，除了尾气直接排放的一次颗粒物外，二次转化生成的二次颗粒物也是重要因素。但国内研究机动车尾气的 SOA 生成才刚刚起步，在量化汽油车排放二次转化对 PM2.5 贡献方面的研究还很薄弱。不同汽油组分、不同发动机技术和不同行驶工况对汽油车尾气二次颗粒物生成影响的研究还较少，针对 PFI 和 GDI 汽油机的二次颗粒物前驱物生成规律和尾气 SOA 生成机制区别的研究还尚未见到。因此，采用汽油车转毂试验与烟雾箱模拟实验相结合，并考虑中国油品和工况的影响，研究汽油组分对汽油机尾气一次和二次颗粒物生成的定性和定量影响，以及研究 PFI 和 GDI 汽油机尾气 SOA 生成机制，具有重要的学术价值和现实意义。由于国内外相关研究少，可借鉴经验有限，因此难点在于：研究方法和试验系统构建，需要跨石化、汽车和环境领域的多学科合作。

GDI 汽油机喷嘴沉积物对喷雾特性和颗粒物排放的影响机理，尚无系统阐述。中国汽油组分的特殊性可能导致比欧美市场更为严重的 GDI 喷嘴沉积物问题，但是其影响程度和油品解决方案还缺乏相应研究，这是中国汽车行业面临的共性问题。需要开展系统性研究，包括喷嘴沉积物的生成量、沉积物形貌、沉积物对喷雾特性的影响、沉积物和清净剂对 GDI 汽油机排放和性能等的影响等。

1.3 主要研究内容及论文结构

1.3.1 主要研究内容

本文的研究工作主要围绕汽油组分对 GDI 汽油机一次和二次颗粒物生成的影响机理这一基本问题展开，研究内容包括以下几个方面：

1）在发动机台架上试验研究中国市场汽油组分对 GDI 汽油机一次颗粒物排放

特性的定性和定量影响。通过对汽油组分、发动机原排（TWC 前）和尾气（TWC 后）的颗粒物、PAH 和 VOC 成分进行详细化学组分分析，探讨芳烃、烯烃、乙醇等汽油组分与燃烧产物中 VOC、PAH 成分的内在规律性。

2）构建针对中国市场汽油的正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇等五组分替代燃料模型，采用 CHEMKIN 软件一维层流预混火焰的 PAH 生成机理模型进行模拟计算，对不同汽油燃料的 PAH 生成进行化学反应动力学解析，并结合 GDI 汽油机 TWC 前排放结果对比分析，阐述汽油组分对 PAH 生成的影响机理。

3）基于汽油车转毂排放试验与烟雾箱实验相结合的二次颗粒物试验系统，在实际大气浓度水平下及大城市实际道路行驶（北京城市循环）工况的类似条件下，研究不同芳烃含量汽油对 PFI 和 GDI 汽油车的一次和二次颗粒物生成特性的影响，并结合汽油机尾气的 SOA 生成估算，探索 PFI 和 GDI 汽油机尾气的 SOA 生成机制。

4）在 GDI 汽油车底盘转毂上试验研究喷嘴沉积物和清净剂对一次颗粒物排放的影响，采用宏观喷雾、近场喷雾和 PDPA 等喷雾可视化和沉积物形貌分析，系统阐述喷嘴沉积物影响颗粒物排放的原因。

1.3.2 论文结构

本文分六章对以上研究工作进行论述。

第 1 章（即本章）论述研究背景及意义，综述 GDI 汽油机一次和二次颗粒物生成影响的国内外研究进展以及目前仍存在的科学问题，由此引出本课题的研究思路和内容。

第 2 章介绍汽油组分对 GDI 汽油机一次颗粒物排放特性的影响，着重研究对颗粒物成分、PAH 和 VOC 各成分的影响。本章内容是第 3 章和第 4 章内容的研究基础。

第 3 章介绍中国市场汽油替代燃料模型的构建方法，以及替代燃料模型的化学反应动力学机理和模拟计算方法，对不同汽油组分燃烧过程中 PAH 以及前驱物生成进行解析，并与第 2 章发动机台架试验结果比对，研究不同汽油组分对 PAH 生成的影响机理这一关键科学问题。

第 4 章介绍了汽油车转毂排放与烟雾箱实验相结合的二次颗粒物研究方法，研究不同芳烃含量汽油对 PFI 和 GDI 汽油车尾气的一次排放特性和二次颗粒物生成的影响，并结合第 2 章发动机台架试验结果，对汽油机尾气的 SOA 生成进行估算，探索汽油车尾气的 SOA 生成机制这一科学问题。

第 5 章采用喷雾可视化和沉积物形貌分析方法，结合 GDI 汽油机转毂试验，

研究了喷嘴沉积物对喷雾特性和直喷汽油机颗粒物排放的影响，提出使用清净剂去除喷嘴沉积物和降低颗粒物排放的解决方案。

第 6 章对全文工作进行总结，归纳创新点，并提出进一步研究设想。

第2章　汽油组分对一次颗粒物排放的影响

中国市售汽油组分构成与欧美有明显差异，芳烃和烯烃含量高，大部分汽油不含乙醇。随着汽油标准升级和炼油工艺变化，在硫含量不断降低的同时，芳烃含量明显升高。但中国油品对直喷汽油机一次颗粒物排放影响的研究较少，汽油标准升级带来的汽油组分变化对汽油机排放影响的研究也较少。国内外有关汽油组分对汽油机尾气颗粒物、PAH 和 VOC 等成分影响的研究很少，尚未有文献深入研究汽油组分影响直喷汽油车颗粒物排放的机理。

本研究设计调配了代表中国市售汽油实际情况的六种试验汽油，基于台架试验，研究汽油组分中芳烃、烯烃、乙醇、硫和锰含量对 GDI 汽油机一次排放特性的影响，包括对一次颗粒物质量、数量、粒径分布、颗粒物成分构成、PAH 及 VOC 成分的定性和定量影响，探索芳烃、烯烃和含氧组分影响 GDI 汽油机颗粒物排放的内在规律性。同时为中国汽油标准从国 IV 升级到国 V 和国 VI 提供数据基础和改进建议。

2.1　试验条件

本研究采用一辆国产 GDI 汽油机开展一次排放特性研究，同时基于一辆国产 PFI 汽油机做了部分对比试验，为第 4 章汽油机尾气二次颗粒物生成的研究提供参考数据。测试系统如图 2.1 所示，发动机主要技术参数如表 2.1 所示。

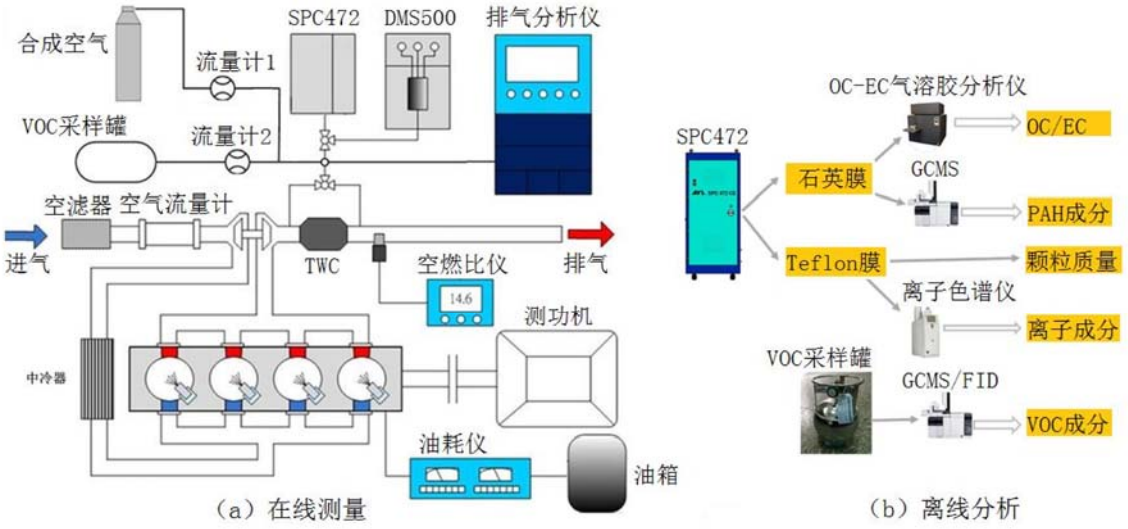


图 2.1　试验系统示意图

表 2.1　试验所用 GDI 及 PFI 汽油机的主要技术参数

参数	PFI 汽油机	GDI 汽油机
型式	直列四缸	直列四缸
缸径（mm）	79.0	76.5
冲程（mm）	91.5	81.4
总排量（L）	1.790	1.497
压缩比	10:1	10:1
喷油形式	进气道喷射	缸内直喷
进气形式	自然吸气	涡轮增压
额定功率(kW)/转速(r/min)	102 /6000	113 /5200
最大转矩(N•m)/转速(r/min)	172/4000	240/1750～3500
排放标准	国 5	国 4
燃油标号	93#及以上	93#及以上

发动机台架试验系统主要由发动机、测功机、排气分析仪、空燃比仪、空气流量计等组成，在线测量内容包括油耗、常规气态污染物排放、颗粒物数量和粒径分布，并在线对颗粒物进行滤膜采样和对可挥发性有机物（VOC）进行罐采样，然后对颗粒物质量、元素碳（EC）、有机碳（OC）、离子成分、颗粒态多环芳烃（PAH）和可挥发性有机物（VOC）成分等进行离线分析。

2.1.1　颗粒物采样及分析

本研究采用 Cambustion 公司生产的 DMS500 快速微粒分析仪对汽油机的颗粒物数量排放及其粒径分布进行测量，测量颗粒物粒径范围为 5～1000nm，测量最高频率可达到 10Hz。

如图 2.2 所示，通过 AVL SPC472 部分流稀释颗粒物采集系统对颗粒物进行滤膜采样[39]。采集的发动机尾气先与压缩空气混合稀释，进入三路滤膜采集通道采集颗粒物。该系统通过质量流量控制阀（MFC）、比例阀（MFV）和质量流量计（MFM）来控制稀释比和采样流量。总流量为 G_{TOT}，压缩空气进入稀释管的流量为 G_{DIL}，发动机尾气采样稀释比为 G_{DIL}:(G_{TOT}-G_{DIL})。本研究将发动机台架试验的颗粒物采样稀释倍数设定为 5 倍。采样气体在稀释后到达采样滤膜时的温度控制在 47～52°C。

本研究采用两种滤膜进行颗粒物采样，分别是 Teflon 膜与石英膜，直径均为 47 毫米。其中通过 Teflon 滤膜采集的颗粒物，先称量一次颗粒物质量（使用瑞士

Mettler Toledo 公司的 AX105DR 天平，精度为 0.01 毫克）；然后测定无机离子成分（采用 ICS-2000 离子色谱仪）。通过石英滤膜采集的颗粒物，首先分析颗粒物中的有机碳和元素碳（采用美国 Sunset Lab.公司的 OC/EC 分析仪）[185]，然后对颗粒有机物进行萃取（萃取溶剂为二氯甲烷与甲醇），最后对包含多环芳烃在内的有机物进行测定（采用安捷伦的 6890/5973 气相色谱质谱仪（GCMS））[125,186]。颗粒物成分及 PAH 分析的详细方法参见文献[39,187]。宋崇林等人[188]和潘锁柱[189]也采用了类似的 PAH 分析方法，基于滤膜采样分别测定了 12 种和 16 种 PAH 成分，分析的 PAH 成分数量远低于本研究（31 种）。

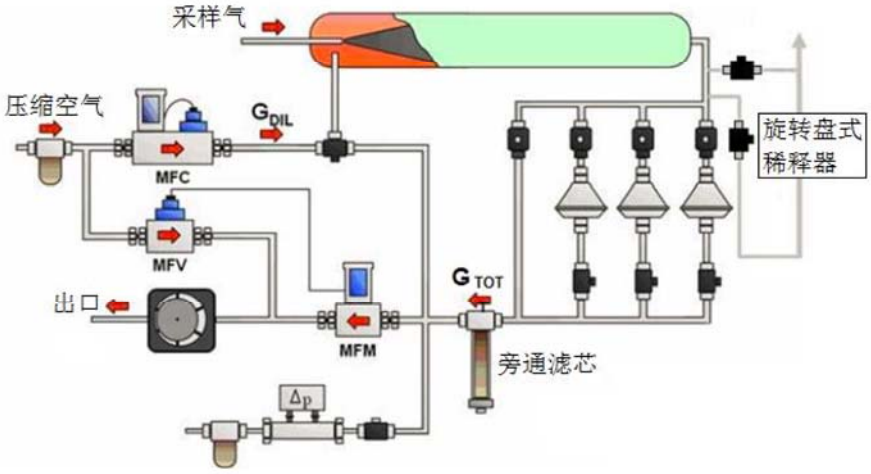


图 2.2　SPC472 颗粒物采集系统示意图

2.1.2　VOC 采样及分析

本研究还设计了 VOC 采样系统，如图 2.3 所示。尾气经由伴热取样管采集进入稀释管，与高纯合成空气在稀释管内混合，通过稀释管两端的两个质量流量计（MFC）调节控制合成空气流量（G_{dil}）和总流量（G_{tot}），从而控制尾气采样流量（G_{sam}）。本研究发动机台架试验中，将总流量设为 20 L/min，合成空气流量设为 18 L/min，那么采样尾气流量（G_{sam}）为 2 L/min，VOC 采样稀释比是 10[39]]。采样气体在稀释管稀释后，通过限流阀流入真空 VOC 采样罐，采样罐体积为 3.2 升，剩余气体被抽气泵排出。采样管路气流波动会引起较大采样误差，限流阀可以有效控制采样气体流入气罐的速度，减少采样误差。每次 VOC 气罐采样控制在 30～40 分钟左右。该方法与张延峰[76]和王海[190]用活性炭采集管吸附进行 VOC 采样相比，采样重复性高，样品成分完整性好。

采用三级冷阱预浓缩-二维气相色谱质谱/火焰离子化检测联用仪（Gas Chromatograpgy Mass Spetrometer / Flame Ionization Detector，GCMS/FID）系统[191]，并基于美国环境保护署推荐的 TO-14、TO-15 方法，对采样气罐中的 VOC 成分进

行离线分析。先用自动预浓缩仪对采集到的 VOC 进行预处理，通过由多孔玻璃微珠构成的第一级冷阱去除 VOC 中的水汽，然后由装有 Tenax 吸附剂的第二级冷阱使 VOC 中的 CO_2 去除掉，接着由第三级冷阱把 VOC 冷冻富集在一起，最后根据系统迅速升温程序使 VOC 气化，进入气相色谱质谱/火焰离子化检测联用仪（GCMS/FID）进行分离和定量分析[39]。

分析过程中，采用 DB-624 色谱柱（60m×0.25mm×1.80μm）分离 C4～C12 的 VOC 组分，进入质谱检测仪（MSD）进行检测；采用 PLOT（Al/KCl）色谱柱（30m×0.25mm×3.00μm）分离 C2～C4 组分，进入火焰离子化检测仪（FID）进行定量分析[39]。GCMS/FID 采用了系统升温程序，升温过程约 47 分钟：先将气相色谱柱箱的温度保持在 30°C，保持 7 分钟；然后以 5°C/min 加热到 120°C，保持 5 分钟；再以 6°C/min 加热到 180°C，保持 7 分钟[39]。载气采用纯度大于 99.999%的氦气。

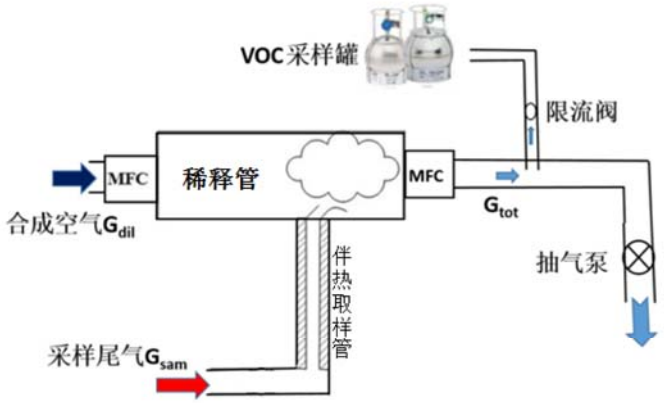


图 2.3　VOC 的采样系统示意图

2.2　试验汽油及理化特性分析

为了研究中国市场汽油对汽油机排放和性能的影响，调配了不同组分构成的六种试验汽油。燃油设计方法如表 2.2 所示，油品分析结果如表 2.3 所示。

为了反映市售汽油的真实情况，所有调和组分均为炼油厂实际出厂汽油或炼油工艺流程中的实际组分，如催化裂化组分、重组组分。因为汽油是全馏程多组分燃料，加入某单一组分过高，会导致馏程曲线和蒸气压偏差太大，所以调和原则是保持基础油 80%（体积分数）的调和比例不变，只改变剩余 20%的组分。

目前满足国 IV 和国 V 汽油质量标准的市售汽油，主要由催化裂化、重整和烷基化三种炼油工艺组分调和而成，然后用少量的乙醇和 MTBE 等含氧组分来提高辛烷值水平。甲基环戊二烯三羰基锰（Methyl-cyclopentadienyl-Manganese-Tricarnonyl，MMT）抗爆剂仅在国 IV 汽油中允许添加使用，Mn 含量限值为 8 mg/L。

表 2.2　测试燃油设计

		25%芳烃	40%芳烃
5% 烯烃	F6 （以烷基化为主的基础油）		

表 2.3　试验用 6 种燃油的分析结果[39]

参数	F1	F2	F3	F4	F5	F6
配油目标	催化裂化为主的国 V 汽油	重组组分为主的国 V 汽油	国 IV 汽油降硫后其它不变	典型国 IV 汽油	E10 国 V 汽油	烷基化为主的国 V 汽油
研究法辛烷值	93.6	93.0	93.4	93.3	93.3	93.1
马达法辛烷值	84.8	84.0	85.5	85.6	84.7	86.3
密度（kg/m^3）	728.3	744.2	723.2	720.4	734.3	720.6
蒸气压（kPa）	63.2	55.4	48.6	53.6	59.4	58.6
烷烃体积分数(%)	51.7	47.1	59.6	60.9	47.4	64.9
烯烃体积分数(%)	18.8	15.4	15.5	15.2	16.4	4.1
芳烃体积分数(%)	28.5	36.7	24.2	23.1	25.4	29.8
乙醇体积分数(%)	0.12	0.01	0.02	0.01	9.86	<0.10
氧质量分数(%)	0.06	0.02	0.02	0.02	3.70	0.01
锰含量（mg/L）	<0.1	<0.1	6.9	6.9	<0.1	<0.1
硫含量（mg/kg）	7	6	5	35	6	9
T50（°C）	100.5	108.3	101.4	100.8	77.0	78.0
T70（°C）	122.5	128.3	116.7	114.3	121.5	110.0
T90（°C）	165.5	162.2	161.2	160.3	164.4	160.5
FBP（°C）	195.7	194.4	186.9	190.1	192.1	187.9
热值（MJ/kg）	43.44	43.07	43.69	43.75	42.17	43.58
满足质量标准	国 V	国 V	国 IV	国 IV	国 V	国 V

基础油选择指标为：调和了一定量的烷基化组分、芳烃体积分数 30%左右、烯烃 5%左右、不含氧组分、RON 为 93 左右、满足国 V 汽油质量标准。该基础油在本研究中命名为 F6。F6 燃油为国内某大型炼油厂的实际成品汽油，没有加入任何人为设计因素。目前由于国内烷基化产能有限，F6 汽油的市场份额一般。

F1 燃油是在 F6 的基础上调和催化裂化组分，以代表目前中国市场上以催化裂化组分为主且重组组分较少的国 V 汽油。这种汽油的主要组分特征是芳烃体积分数在 30%左右，烯烃体积分数在 20%以下。F1 和 F6 燃油的主要区别是烯烃含量，如表 2.3 所示，F6 的烯烃体积分数仅为 4.1%，F1 为 18.8%。

F2 燃油是基于 80%的 F1 和重组组分调和而成，以控制芳烃目标值在 35～40%之间，同时用极少量异辛烷和正庚烷控制 RON 在 93 左右。将 F2 的烃组分分布及挥发性与典型市售国 V 汽油对比，相差不大，证明该调油方法得到的 F2 能代表目前市场主流的以催化裂化和重整组分为主的国 V 汽油。F2 和 F1 燃油的主要区别是芳烃含量，F1 的芳烃体积分数为 28.5%，F2 的芳烃体积分数为 36.7%。

F5 燃油是基于 80%的 F1 调和 10%的乙醇，同时用少量异辛烷和正庚烷控制 RON 在 93 左右。F5 燃油是目前中国市场上主流的 E10 汽油，以期通过使用可再生能源实现能源结构优化和排放改善。

考虑到目前中国仍有部分省市还在实施国 IV 汽油标准。国 IV 和国 V 的主要区别是硫含量和锰含量，硫含量从国 IV 的不高于 50mg/kg 降低到国 V 的不高于 10mg/kg，锰含量从国 IV 的不高于 8mg/L 到国 V 中不允许添加 MMT。为了比较国 IV 和国 V 汽油对汽车排放和性能的综合影响，调和了 F3 和 F4 两种试验油。其中 F3 燃油是基于 80%的 F1，调和 8mg/L 的 MMT，同时用异辛烷和正庚烷控制 RON 在 93 左右。F4 燃油是在 F3 的基础上添加硫。F4 燃油代表了目前中国市场上主流的以催化裂化组分为主、通过 MMT 提高辛烷值水平的国 IV 汽油。

汽油组分的变化必然会引起其他理化特性变化，如馏程。F2 由于调和了较多的重组组分，T50 和 T70 分别比 F1 上升了 7.8%和 4.7%。F6 由于调和了一定量的轻质烷基化组分，T50 和 T70 分别比 F1 降低了 22.4%和 10.2%。F5 由于调和了 10%体积分数的乙醇，T50 比 F1 降低了 23.4%，T70 和 T90 与 F1 基本相同。馏程变化也是影响颗粒物排放的因素之一，不过其变化归根结底仍由汽油组分变化引起。

综上所述，六种试验汽油均代表目前中国市场上以不同炼油工艺为代表的汽油，同时拉开了芳烃、烯烃、乙醇、硫和锰含量差距，以研究不同汽油组分的影响。芳烃含量的影响，可以由 F1 和 F2 对比得到；MMT 的影响，可以由 F1 和 F3 对比得到；乙醇的影响，可以由 F1 和 F5 对比得到；烯烃含量的影响，可以由 F1 和 F6 对比得到；硫含量的影响，可以由 F3 和 F4 对比得到。通过比较 F2 和 F4，

研究目前中国市场主流国 V 汽油相比国 IV 汽油对节能减排的影响。

2.3　试验方法及步骤

本文研究了 GDI 汽油机使用六种试验汽油在不同工况下三效催化器（Three Way Catalyst，TWC）前后的颗粒物质量、数量、粒径分布以及颗粒物成分等。六种燃油对比试验的发动机工况均为 2000r/min 转速，50%负荷；在催化器前后都进行了两种滤膜的颗粒物采样和 VOC 气罐采样，离线分析颗粒物质量、颗粒物成分、PAH 成分和 VOC 成分；在催化器后（尾气）都采用 DMS500 进行了颗粒物数量和粒径分布的实时测量。

另外，为研究不同燃油在不同工况下对颗粒物排放的影响，还对 GDI 汽油机在 25%负荷和 75%负荷（转速均为 2000r/min）工况下的尾气颗粒物数量和粒径分布进行了试验研究。

每个试验都进行了不少于三次的重复性试验，常规气体污染物、PM、PN、颗粒物成分的元素碳、有机碳和无机离子等均为多次测量结果的平均值。不过，由于 PAH 的量较少，为提高测定的准确性，将重复性试验的多张滤纸所萃取有机物混合在一起进行 PAH 分析，因此 PAH 结果实际也是多次试验的平均值。由于 VOC 分析资源限制，只对重复性试验中的一次结果进行 VOC 成分测定，因此 VOC 成分只有单次试验结果。

另外在 PFI 汽油机上也做了部分对比试验，其工况、采样位置和测量参数与 GDI 汽油机基本相同，不再赘述。

2.4　汽油组分对一次颗粒物质量和数量排放的影响

2.4.1　对 PM 和 PN 的影响

对直喷汽油机使用不同试验用油的尾气（TWC 后）颗粒物质量（PM）与数量（PN）排放进行试验，试验中均采用 2000r/min 的转速，在不同负荷下进行。2000r/min、100%负荷的扭矩是 220N•m。其中 50%负荷工况下测得的 TWC 后 PM 与 PN 的结果如图 2.4 所示。不同负荷下的 TWC 后颗粒物数量排放因子如图 2.5 所示，油品对直喷汽油机的 TWC 后颗粒物质量和数量排放水平有显著影响，高芳烃含量 F2 燃油的 PM 与 PN 排放因子均最高。

比较 F1 燃油（芳烃体积分数为 28.5%）与 F2 燃油（芳烃体积分数为 36.7%）对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响：F2 比 F1 芳烃含量上升 8.2%，PM 排放在 50%

负荷下上升了 11.5%，PN 排放在 25%、50%、75%负荷下分别上升 21.4%、47.9%和 18.2%。

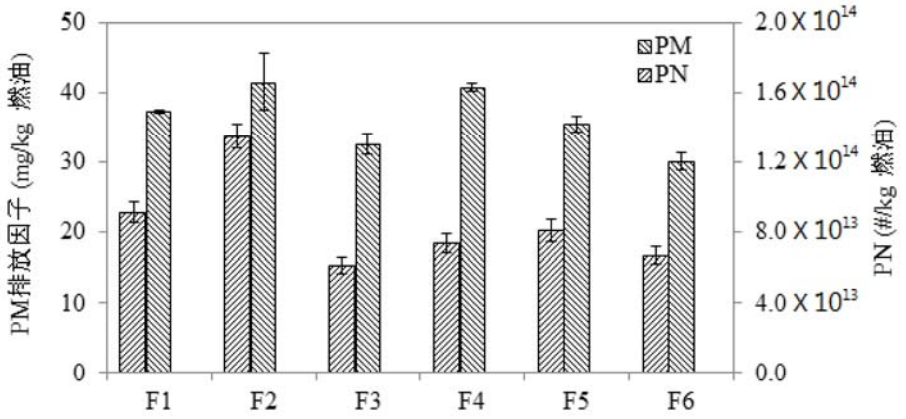


图 2.4 燃油对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物质量与数量排放的影响（50%负荷）

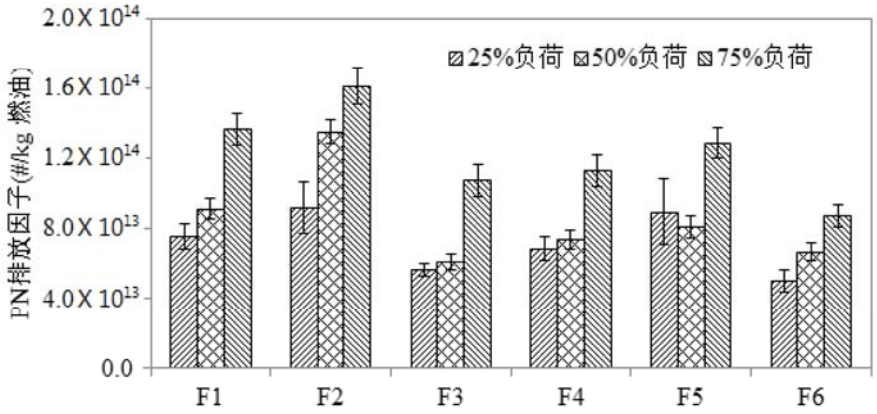
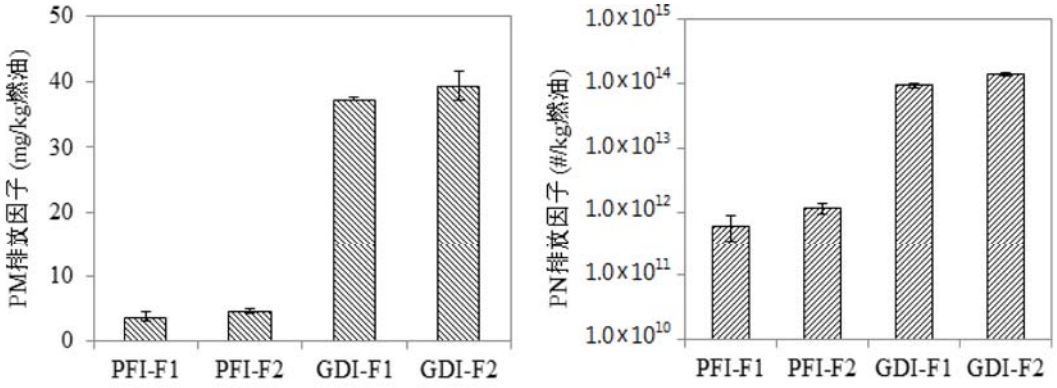


图 2.5　燃油和工况对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物数量排放的影响

GDI 汽油机和 PFI 汽油机使用 F1 和 F2 燃油在 2000r/min、50%负荷下的 PM 和 PN 排放对比，如图 2.6 所示。PFI 汽油机 PM 排放因子比 GDI 汽油机低一个数量级（10%～15.8%），PN 排放因子比 GDI 汽油机低两个数量级（0.5%～0.9%）。PFI 发动机使用 F2 燃油比 F1 的 PM 和 PN 分别增加了 21%和 90%。与 Aikawa 等人[26,29]、Leach 等人[28]、Karavalakis 等人[53]和 Short 等人[54]的研究结果一致，汽油中芳烃含量增加，使得 GDI 汽油机和 PFI 汽油机的一次颗粒物排放均有增加。

比较 F1 燃油（烯烃体积分数为 18.8%）与 F6 燃油（烯烃体积分数为 4.1%）对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响：F1 比 F6 燃油的烯烃含量上升 14.7%，PM 排放在 50%负荷下上升了 23.7%，PN 排放在 25%、50%、75%负荷下分别上升 50.7%、36.7%和 55.7%。此试验结果与 Aikawa 等人[26]和 Khalek 等人[27]的研究结果也一致。



（a）PM 排放因子对比　　（b）PN 排放因子对比

图 2.6 GDI 与 PFI 汽油机 TWC 后颗粒物排放因子对比

比较 F5 燃油（含 10%乙醇）与 F1 燃油（不含乙醇）的影响，可以看出，添加 10%乙醇，使 PM 排放在 50%负荷下降低了 4.7%，PN 排放在 50%和 75%负荷下分别下降了 11.2%和 5.6%，这与文献[56,63,64]的结论一致。不过，F5 在 25%负荷下的 PN 排放高于 F1，这与 Luo 等人[66]研究结论一致，乙醇在中高负荷下可以降低直喷汽油机 PN 排放，但在低负荷工况下反而增加 PN 排放。乙醇的汽化潜热为 904kJ/kg，汽油的汽化潜热为 310kJ/kg，乙醇的汽化潜热较高，在缸内蒸发时吸收的热量也相应较多，使缸内温度相应降低，当发动机的负荷较低时，乙醇可能因此对着火有不利影响，导致 GDI 汽油机颗粒物排放较高。

对比芳烃、烯烃和乙醇对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响程度，每降低芳烃和烯烃 1%体积分数和每增加 1%体积分数的乙醇，在 2000r/min、50%负荷下对 TWC 后 PM 和 PN 的改善程度，如图 2.7 所示。可见，与 Aikawa 等人[26]和 Khalek 等人[27]的研究结果一致，由于燃油组分中芳烃的 DBE 高于烯烃（芳烃的 DBE 为 4～7，烯烃的 DBE 为 1），芳烃对颗粒物排放的影响大于烯烃。添加乙醇可以在一定程度降低颗粒物排放，但是其改善效果与降芳烃和烯烃相比并不明显。

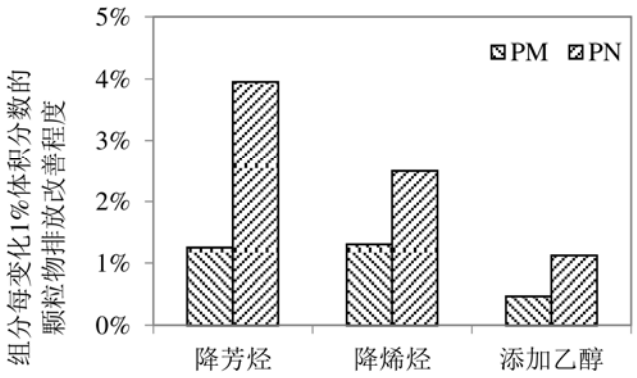


图 2.7 油品改善 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物排放的效果

设计 F4 燃油，是为了研究中国燃油标准从国 IV 升级到国 V 后对汽油机排放的影响。根据燃油标准，国 IV 汽油的硫含量为不高于 50mg/kg，锰含量为不高于 8mg/L；国 V 汽油的硫含量是不高于 10mg/kg，不允许添加含锰辛烷值改进剂 MMT。根据 SGS 公司燃油调查结果，国 IV 汽油的芳烃平均体积分数为 30%，国 V 汽油则由于高辛烷值重组组分调和比例增加，芳烃含量明显上升，平均体积分数约为 36%。油品标准升级，促使炼油调和工艺和汽油组分构成变化，对汽油车的减排效果如何？也是此部分研究工作想要尝试探索的现实问题。

MMT 是一种辛烷值提高剂，在实现辛烷值相同的调油目标时，燃油中添加少量的 MMT，可以帮助减少芳烃、烯烃等高辛烷值组分的含量。F3 燃油由于添加了少量 MMT，其芳烃和烯烃体积分数比 F1 燃油分别减少了 4.4%和 3.3%，PM 和 PN 分别下降了 12.3%和 33%。另外，使用含硫较高（35mg/kg）的 F4 燃油比 F3（含硫 5mg/kg）所排放的 PM 和 PN 都明显增加，由于燃油中含硫增多，导致颗粒物中硫酸盐相应增多，因此 PM 和 PN 分别上升了 25%和 20.6%。

比较主流国 V 汽油（F2）与国 IV 汽油（F4），F2 比 F4 的 PM 排放在 50%负荷下上升了 1.7%，PN 排放在 25%、50%、75%负荷下分别上升 33.9%、83.2%和 43.2%。由此可见，从国 IV 到国 V 的汽油质量标准升级，引发芳烃含量上升的新问题，使汽油机（尤其是 GDI 汽油机）的一次颗粒物排放增加。这将给中国汽车技术在满足升级的排放法规上带来更大挑战，同时也会给节能减排和大城市空气质量改善带来新的问题。

2.4.2　对粒径分布的影响

GDI 汽油机使用六种试验汽油在 25%、50%和 75%负荷条件下的 TWC 后颗粒物粒径分布如图 2.8～2.10 所示，发动机转速均为 2000r/min。可见，在相同工况下，颗粒物粒径（D_p）都呈现明显的双峰分布，F3 和 F4 燃油除外。核态颗粒物的粒径基本都小于 30nm，凝聚态颗粒物的粒径基本都在 30～110nm 之间。在 10～20 nm 之间为核态颗粒物粒径分布峰值。在 60～90nm 之间为凝聚态颗粒物粒径分布峰值。F3 和 F4 的粒径分布，除了双峰外，还有一个小于 7nm 的峰，是因为 F3 和 F4 添加了 MMT，MMT 在燃烧中生成的 MnO_2 或 Mn_3O_4 颗粒是其主要来源。

油品对 GDI 汽油机颗粒物粒径分布的影响，基本与图 2.5 中相应转速负荷条件下的颗粒物数量趋势一致。例如，图 2.5 所示的 F5 燃油（E10 汽油）在 2000r/min、25%负荷下的 PN 排放反而比不含乙醇的 F1 增加了 18%，图 2.8 所示的 F5 凝聚态颗粒物数量比 F1 明显高很多，两者趋势一致。

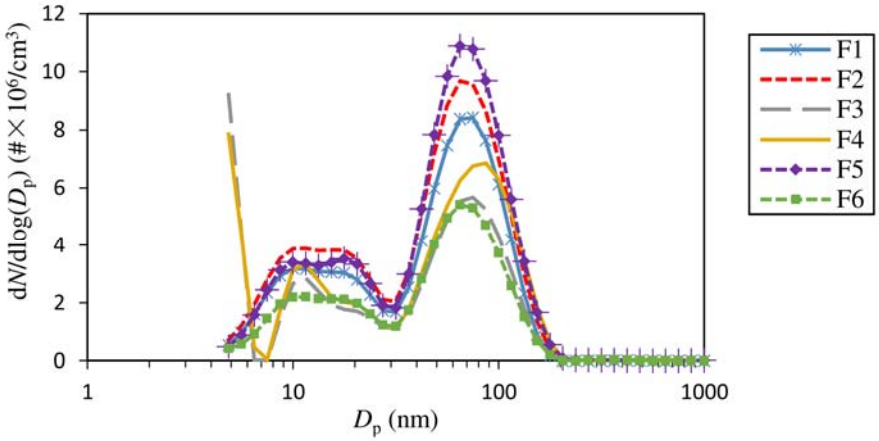


图 2.8 燃油对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物粒径分布的影响
（2000r/min、25%负荷）

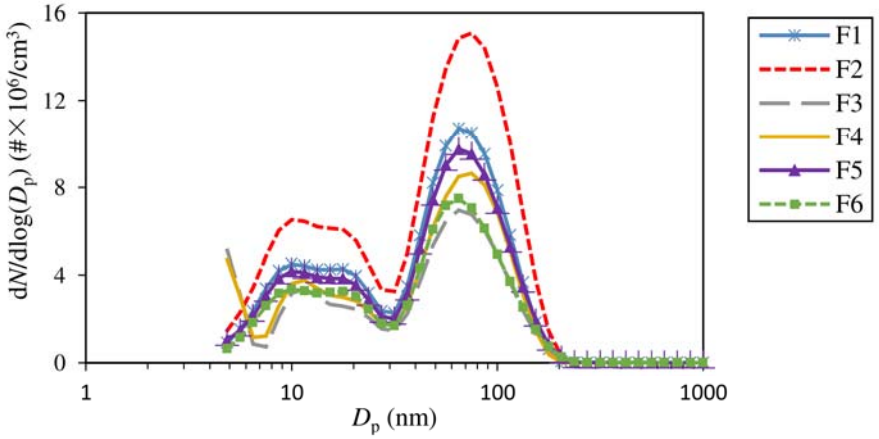


图 2.9 燃油对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物粒径分布的影响
（2000r/min、50%负荷）

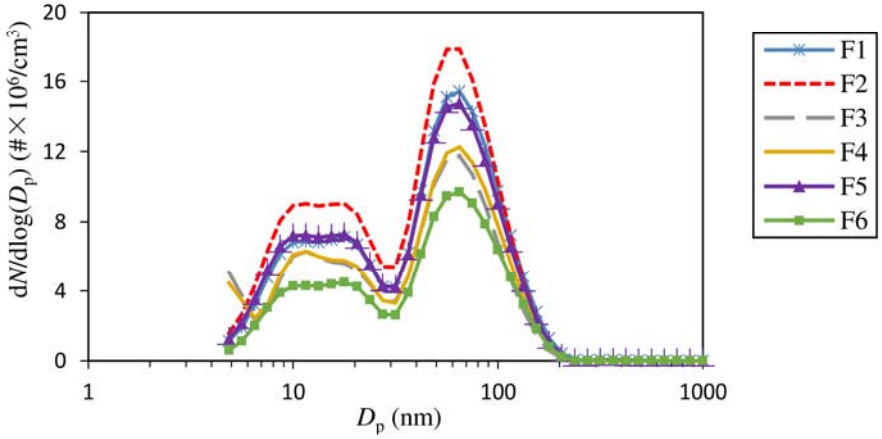


图 2.10 燃油对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物粒径分布的影响
（2000r/min、75%负荷）

2.4.3　颗粒物质量指数模型分析

本研究采用 Aikawa 等人开发的颗粒物质量指数（PM Index）模型[26]对六种测试油进行分析，评估试验用油的 PM Index 与排放的相关性。采用 ASTM D6730 方法，分别对六种燃油进行了详细碳氢组分分析，得到两百多种的汽油组分及相应的质量分数。将各组分按烷烃、烯烃、芳烃及其碳原子个数进行汇总，得到六种燃油的烃组分分布。其中对 PM Index 结果有影响的环烷烃、烯烃和芳烃的组分分布如图 2.11 所示，显而易见，F2 燃油的 C7、C8 和 C9 组分显著高于其他汽油。

采用计算式（1-1）和式（1-2）进行 PM Index 计算，得到试验燃油的 PM Index 如图 2.12 所示。除 F4 燃油外（F4 燃油的硫含量与其他五种燃油不在同一水平），其他五种燃油的 PM Index 与芳烃、烯烃含量趋势一致。尤其是 F2 燃油，由于其 C7、C8 和 C9 芳烃含量明显高于其他燃油，F2 的 PM Index 也相应最高。根据模型估算得到五种燃油的 PM Index，与图 2.4 的 PM 和 PN 排放结果也明显一致。

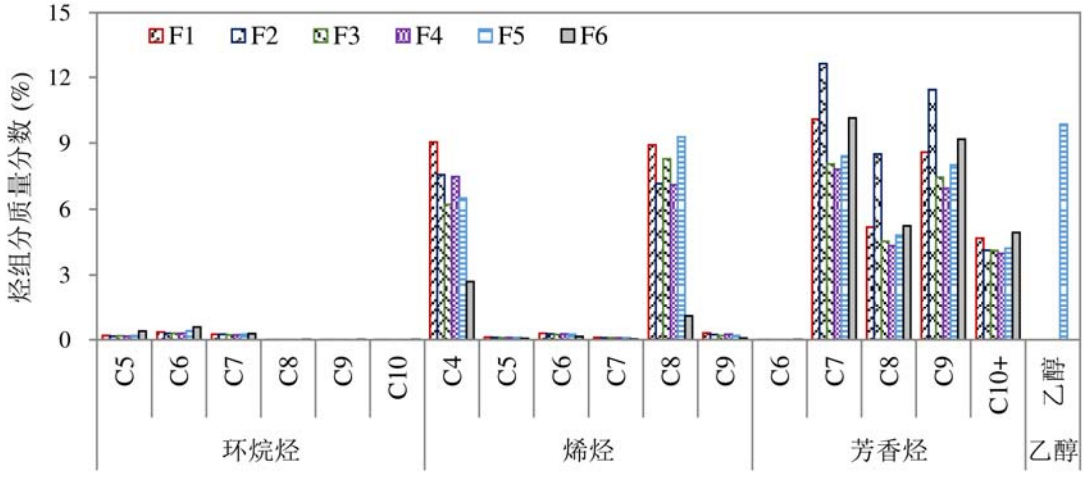


图 2.11　试验用油的烃组分分布

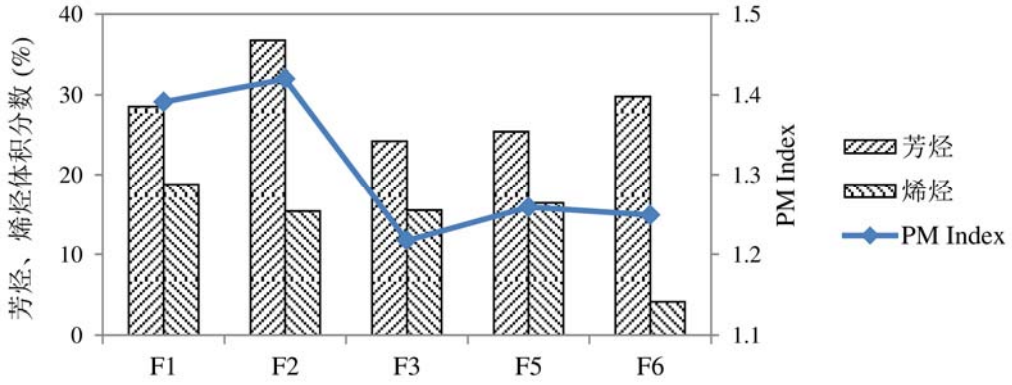


图 2.12　试验用油的 PM Index 分析

Aikawa 等人[26]和 Khalek 等人[27]的关于 PM Index 研究结果，也曾指出，由于芳烃的分子结构更为紧密，C/H 比较高，具有比烷烃、烯烃高很多的 DBE 双键当量，蒸气压较高，因此芳烃含量会明显增加汽油机颗粒物排放水平。

综上所述，本研究实测的燃油对颗粒物排放影响的趋势与颗粒物质量指数模型预测的一致，高芳烃、高烯烃燃油会产生更多的颗粒物排放。用 PM Index 估算中国市场汽油的颗粒物排放水平是可行的，前提是各种汽油的硫含量在同一水平。

2.4.4　EPAct 模型分析

美国环境保护署开发的 EPAct 排放模型，可根据乙醇含量、芳烃含量、T50、T90 和 RVP 等，估算油品对汽油车颗粒物质量等 14 种污染物排放水平的影响。本研究采用 EPAct 模型[55]对试验用油的颗粒物排放进行分析，模型估算结果与图 2.4 中的 PM 实测结果对比，如图 2.13 所示。可见，实测结果与 EPAct 模型估算趋势一致。EPAct 模型认为，FTP 循环中冷启动（第一阶段）的颗粒物排放主要受芳烃含量影响，其次是 T90 和乙醇含量影响[56]，与图 2.7 结果一致。另外，如果没有油品的详细组分分析数据，用 EPAct 模型粗略估算油品对一次颗粒物排放的影响，也是可行的。

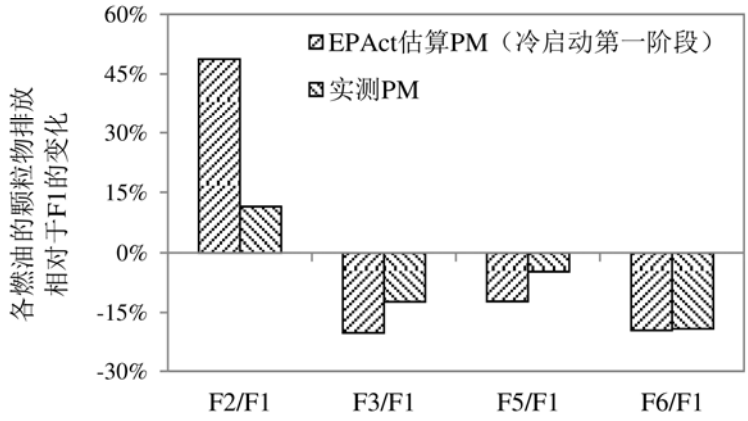


图 2.13 试验用油的 EPAct 模型估算结果

综上所述，中国市场汽油中芳烃含量高，导致颗粒物排放显著增加。但是，无论是颗粒物质量指数模型和 EPAct 模型，还是关于芳烃含量增加颗粒物排放的已有文献，都没有从颗粒物生成机理上研究汽油组分影响颗粒物生成的原因。燃油中芳烃含量增加会使 PAH 生成机理中哪些反应途径凸显贡献？如果能分析出 PAH 生成机理中的小分子碳氢、单环芳烃和 PAH 等成分在发动机排放中的浓度，将有助于理解汽油组分对 PAH 生成机理的影响。因此，本章后续内容将重点关注颗粒物成分、PAH 和 VOC 成分分析。

2.5　汽油组分对一次颗粒物成分及 PAH 的影响

本研究通过分析 Teflon 膜采集的颗粒物得到了无机离子成分，通过分析石英膜采集的颗粒物得到了有机碳（OC）与元素碳（EC）含量，再通过“有机物（Organic Matter，OM）=1.2 倍 OC”换算关系，计算得到颗粒物中的有机物含量，然后通过有机溶剂对石英膜上的有机物进行提取后，使用 GCMS 分析得到颗粒物中的 PAH 等有机物成分，共分析得到 31 种颗粒态 PAH 成分的浓度。

GDI 汽油机在 2000r/min、50%负荷工况下三效催化器前的颗粒物化学组成及质量平衡如图 2.14 所示。可见，GDI 汽油机 TWC 前颗粒物中一次有机物（POM）占近 60%，EC 近 40%，只有很少量的离子和金属。其中通过本研究的分析方法，可解析的一次有机物（Q-POM）约为总 POM 的 55%左右，主要是 PAH、芳香酸、二羧酸、脂肪酸，正构烷烃、正构烷酸、霍烷和甾烷等有机物含量较少。下文将重点分析 EC、总 OM 和 PAH。

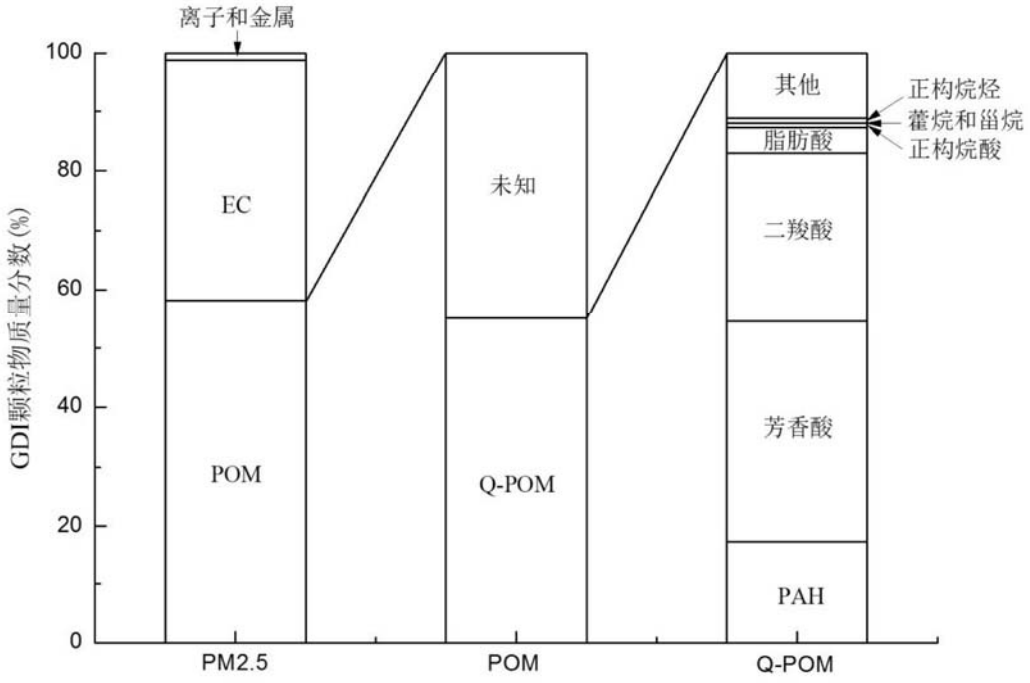


图 2.14 GDI 汽油机 TWC 前颗粒物质量平衡
（2000r/min、50%负荷工况）

2.5.1　颗粒物成分分析

图 2.15 为 GDI 汽油机在 2000r/min、50%负荷下 TWC 前后的颗粒物成分构成。由图可见，GDI 汽油机 TWC 后采集到的颗粒物成分，以元素碳（EC）与有机物（OM）为主，还有少量的 NO_3^-、SO_4^{2-}、Na^+、NH_4^+、K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Cl^-等无机离子组分。其中 EC 的成分含量最高，颗粒物质量的 64.1%～71.9%为元素碳成

分，24.3%～33.9%为有机物成分，约 7%为无机离子成分。无机离子成分中，其中 NH_4^+、NO_3^-主要源自 NO_x 的转化等，SO_4^{2-}主要源自燃油，Mg^{2+}、Ca^{2+}、K^+、Na^+ 等金属离子主要源自机油或发动机磨损。

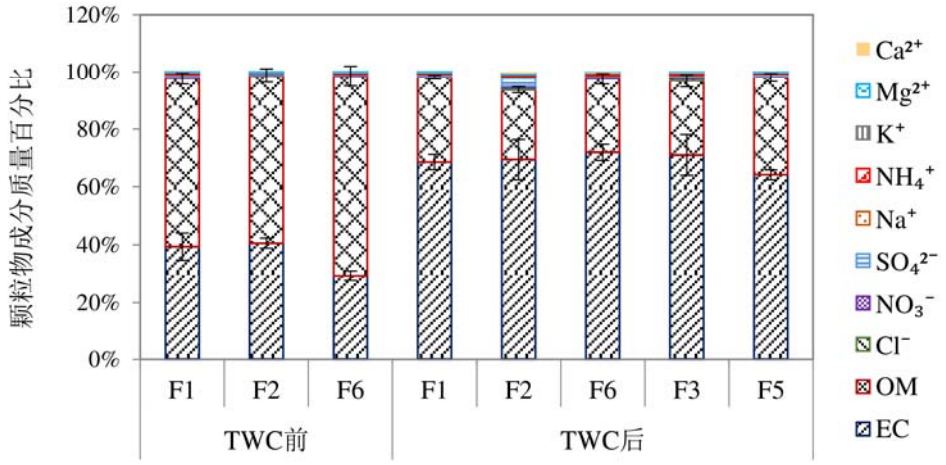


图 2.15 不同燃油对 GDI 汽油机 TWC 前后颗粒物成分构成的影响
（2000r/min、50%负荷）

不同燃油对 TWC 前后颗粒物成分构成比例没有明显影响，仅 F5 乙醇汽油的 TWC 前颗粒有机物成分含量比其他燃油稍高，究其原因，由于乙醇是含氧组分，在 50%负荷工况条件下能促进燃烧，相对来说不容易生成碳烟。

不过，燃油对发动机 TWC 前的颗粒物成分排放因子却有显著影响，如图 2.16 所示，F2 燃油因芳烃含量高，其 TWC 前的 EC 和 OM 排放因子均比 F1 增加 67%和 62%，F6 因烯烃含量低，其 TWC 前的 EC 排放因子比 F1 降低 18%、OM 排放因子比 F1 增加 32%。

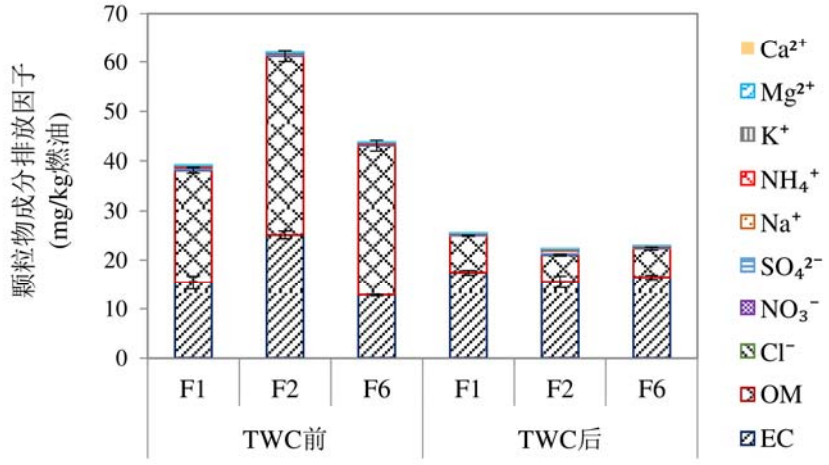


图 2.16 油品对 GDI 汽油机 TWC 前后颗粒物成分排放因子的影响
（2000r/min，50%负荷）

图 2.17 为 GDI 与 PFI 汽油机使用 F1 和 F2 燃油的 TWC 后颗粒物成分构成的对比。同样，油品对 PFI 汽油机 TWC 后的颗粒物成分构成没有明显影响。不过，PFI 的颗粒物成分构成与 GDI 明显不同，PFI 的 TWC 后颗粒物中 OM 占颗粒物质量的 90%～92%，无机离子占 5.7%～6.5%，EC 仅占 2%～3%。另外，GDI 汽油机 TWC 后的 EC 排放因子是 PFI 的 117～141 倍，各成分总和的排放因子是 PFI 的 5～6 倍，该数量级与前文所述的 GDI 颗粒物排放比 PFI 高 1～2 个数量级的结果一致。

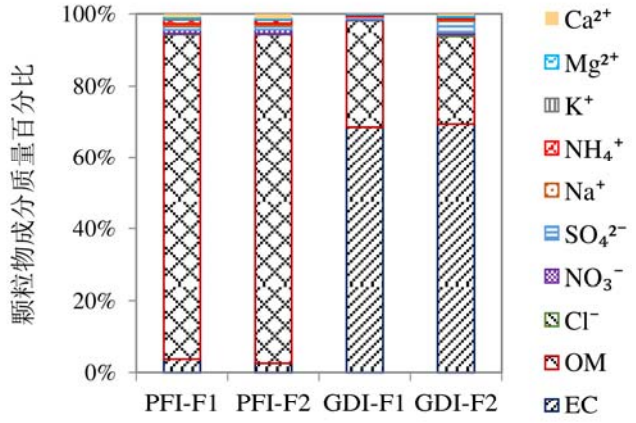


图 2.17　油品对 GDI 与 PFI 的 TWC 后颗粒物成分构成影响的对比

与油品对颗粒物成分的影响相比，三元催化剂（TWC）的影响程度较大。如图 2.15 所示，有机物为 TWC 前颗粒物的主要成分，占比为 58.2%～69.3%，EC 占比仅为 29.3%～40.6%。TWC 后（尾气）的颗粒物成分占比明显变化，元素碳含量显著增加，有机物含量明显减少。核态颗粒物主要由未燃碳氢组成，凝聚态颗粒物表面易吸附这些未燃碳氢和有机物，当发动机排气流经三效催化剂时，催化剂使这些未燃碳氢和有机物发生氧化，因此 EC 占比增加。这与 Whelan 等人[192]研究结果一致，Whelan 等人[192]研究发现，TWC 使核态颗粒物数量显著降低。另

低 GDI 汽油机 TWC 前的 EC 和 OM 排放因子。

2.5.2　PAH 成分分析

汽油车排放的颗粒物中含有上百种有机物，成分极为复杂，其中含有两个或以上苯环结构的 PAH 对人体健康危害较大。PAH 容易导致癌症、畸变与突变等，国际癌症研究中心（IARC）列出了 94 种强致癌物，其中有 15 种是多环芳烃，美

国环境保护署列出的优先监测的污染物名单中有 16 种是 PAH[193,194]。

PAH 化学反应机理是碳烟生成机理的核心，对颗粒物成分中的 PAH 进行定量分析很有必要。已有文献中研究汽油机排放 PAH 成分的不多，很少有文献报道不同汽油组分对 GDI 汽油机一次颗粒物 PAH 成分的影响。

本研究中共分析得到 33 种颗粒态 PAH 在 TWC 前后的浓度。图 2.18 为不同燃

可以发现，燃用芳烃含量较高的 F2 燃油所排放的总 PAH 浓度相对 F1 上升了 75.4%。由此可见，燃油中的芳烃含量对 PAH 排放的影响显著。

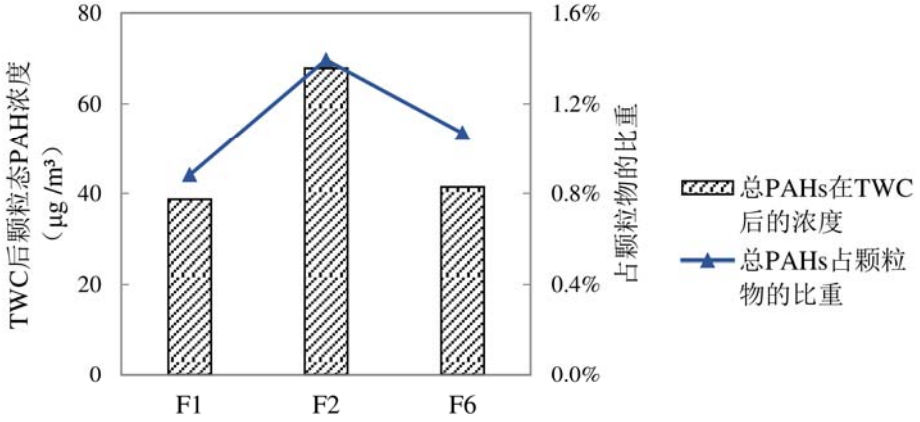


图 2.18 不同燃油对 GDI 汽油机 TWC 后颗粒态 PAH 浓度及其占总 PM 比例的影响

不同油品在 2000r/min、50%负荷工况下对 GDI 汽油机 TWC 前颗粒态 PAH 成分的影响如图 2.19 和 2.20 所示，其中，A2 表示两个环的 PAH 物种，按物种分子量排序，A3～A6 同理。

使用高芳烃含量的 F2 燃油，GDI 汽油机 TWC 前 A2～A6 的 PAH 成分浓度都显著高于 F1 和 F6。F2 的颗粒态 PAH 成分中，A2、A3、A4、A5、A6 的含量分别比 F1 增长 116%、55%、90%、90%、25%；其中，三个苯环（A3）的苯并[a]蒽、四个苯环（A4）的荧蒽、芘、甲基荧蒽、屈、五个苯环（A5）的苯并[ghi]荧蒽等的浓度比 F1 燃油增长 82%～106%。F6 与 F1 相比，A2～A6 的 PAH 各成分的排放浓度无一致规律。

另外，颗粒态 A2 和 A3 的排放浓度明显低于 A4 和 A5，与 An 等人[120]、滕升平等人[195]和张铁臣[196]的试验结果一致。文献[120,195,196]用滤膜采集颗粒相 PAH，用吸附柱采集气相 PAH，研究发现，滤膜上几乎没有 A2（萘），A3（苊烯和菲）很

少，因为 A2 和 A3 在滤膜采集颗粒物的过程中几乎全以气态存在，很难被滤膜收集；气相 PAH 中主要有萘（A2）、苊烯和菲（A3），气相 PAH 的浓度远高于颗粒相。将 An 等人[120]研究结果中的气相和颗粒相 PAH 累加，发现总 A2 浓度比总 A3 高一个数量级，总 A3 比总 A4 高一个数量级，总 A4～A6 在一个数量级。

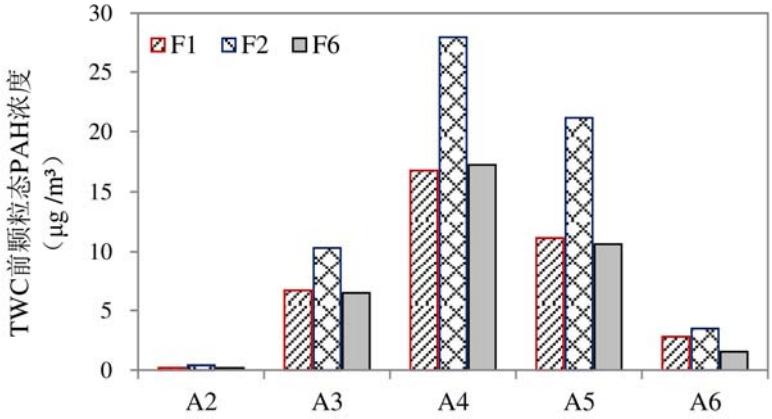


图 2.19 不同燃油对 GDI 汽油机 TWC 前颗粒态 PAH 浓度的影响

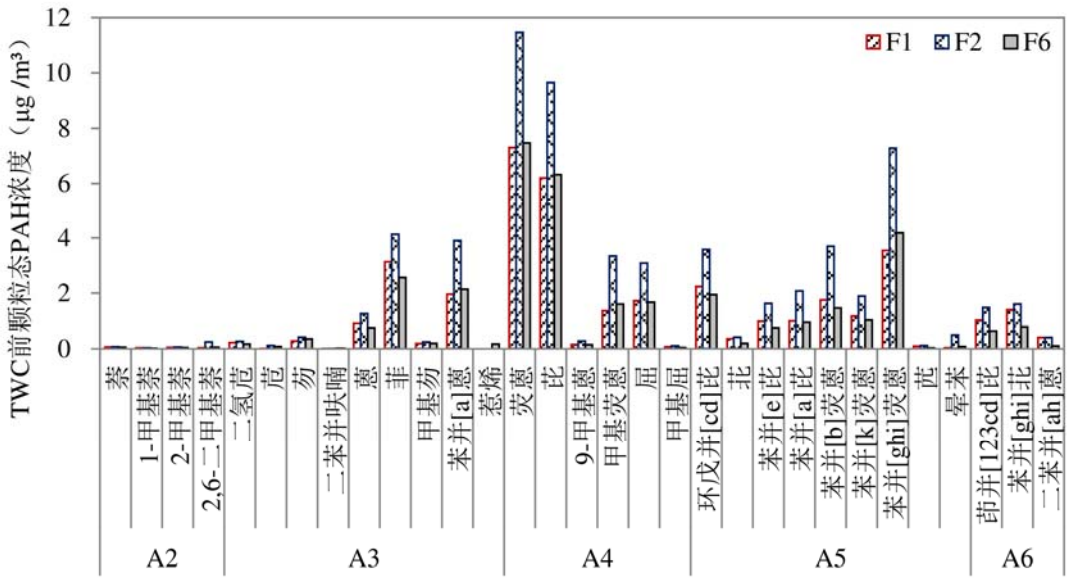


图 2.20 不同燃油对 GDI 汽油机 TWC 前颗粒态 PAH 浓度的影响

不同油品的 PAH 化学反应机理进行模拟计算验证。

2.6　汽油组分对 VOC 排放的影响

汽油机排放的可挥发性有机物（VOC）主要由非甲烷碳氢（Non-Methane Hydrocarbon，NMHC）与含氧挥发性有机物（Oxygenated Volatile Organic Compound，OVOC）等组成，其中非甲烷碳氢主要由烷烃、烯烃和芳香烃碳氢组成，来源于燃油的不完全燃烧等。NO_x 与具有较大光化学活性的非甲烷碳氢都是形成 PM2.5 的重要前驱物。分析汽油机的常规气体排放和 VOC 成分，尤其是烯烃、芳香烃和炔烃等 VOC，不仅是研究油品对 PAH 化学反应机理影响的基础，也是研究油品对汽油机尾气二次颗粒物生成影响的必要条件。

2.6.1　常规气体排放

与燃油对 GDI 汽油机颗粒物排放的影响相比，燃油对常规气体排放的影响程度较小。不同工况下燃油对 GDI 汽油机原排（TWC 前）常规气体污染物浓度的影响，如图 2.21 所示，较高芳烃含量的 F2 燃油，THC 排放最高；芳烃和烯烃含量都较低的 F6 燃油，THC 排放最低。

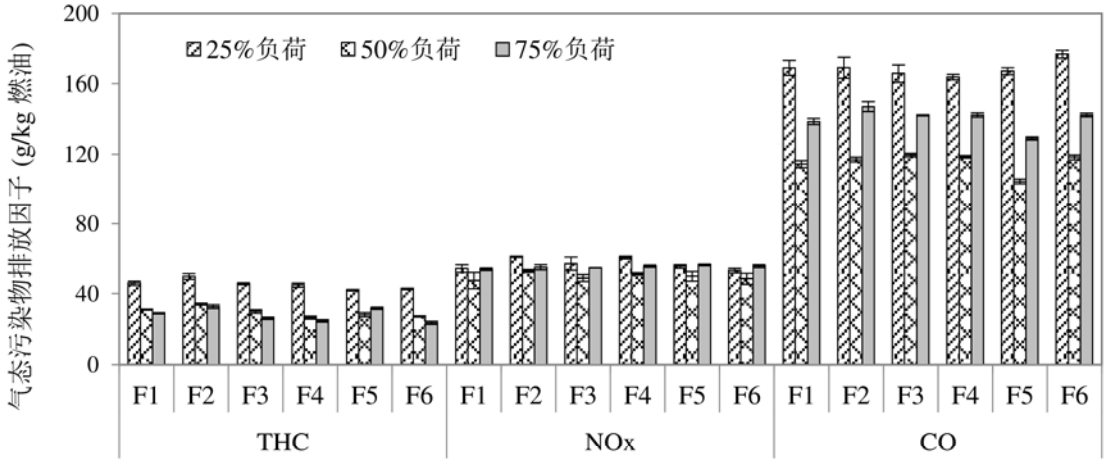


图 2.21 燃油和工况对 GDI 汽油机 TWC 前常规气体污染物浓度的影响

2.6.2　VOC 成分分析

不同燃油对 2000r/min、50%负荷工况下 PFI 和 GDI 汽油机 TWC 后的 VOC 成分影响如图 2.22 所示。PFI 汽油机 TWC 后的可解析总 VOC 排放比 GDI 汽油机高约 100 倍。不论是 PFI 汽油机，还是 GDI 汽油机，使用 F2 燃油的 TWC 后总 VOC 排放都明显高于 F1。PFI 使用 F2 燃油的总 VOC 排放比 F1 增长约 5%，其中烷烃和芳香烃类 VOC 排放比 F1 分别增长 18%和 23%，烯烃类 VOC 排放比 F1 降低 28%。这一变化趋势和两种燃油的烯烃和芳香烃组分变化趋势一致。

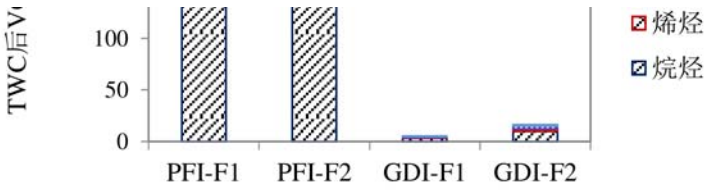


图 2.22　不同燃油对 PFI 和 GDI 的 TWC 后 VOC 成分浓度的影响

本研究解析 VOC 成分共 66 种，其中含有 16 种芳香烃，11 种烯烃，28 种烷烃，14 种含氧有机物和 1 种炔烃。将除含氧化合物外的 52 种 VOC 按链烷烃、环烷烃、烯烃、芳香烃、乙炔分类，并按碳原子数量汇总，方法与图 2.11 相同。

由于研究汽油组分对 GDI 汽油机 PAH 生成机理的影响需要发动机原排（TWC 前）的数据，下文将重点分析 TWC 前的 VOC 成分。2000r/min、50%负荷工况下，GDI 汽油机 TWC 前 VOC 成分浓度如图 2.23 所示。由图可见，TWC 前 VOC 的成分主要是 C2～C4 的烯烃、C6～C9 的芳香烃、乙炔，和少部分 C2～C10 的烷烃。其中，芳香烃类 VOC 主要是苯、甲苯、乙苯、乙基甲苯和丙苯，烯烃类主要是乙烯、丙烯和丁烯。

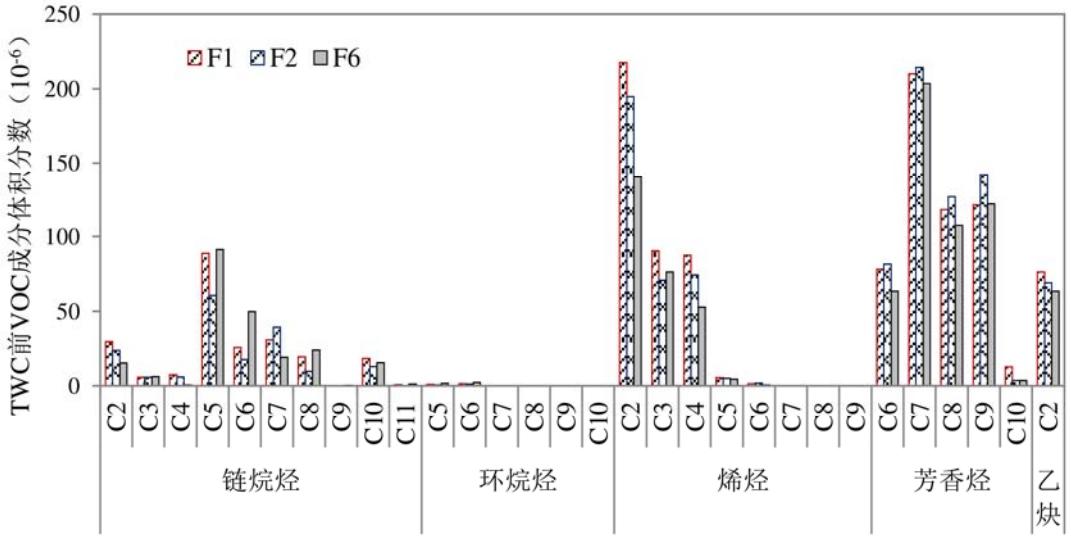


图 2.23　不同燃油对 GDI 汽油机 TWC 前 VOC 排放成分的影响

F2 燃油芳烃含量高，TWC 前 VOC 中芳香烃含量最高，而乙炔、烯烃和烷烃

含量都明显低于 F1。燃油中的芳烃组分，分子结构紧密，较难分解，易导致不完全燃烧，是影响汽油机 VOC 排放的关键因素。汽油中芳烃含量增加，则 VOC 中的单环芳香烃增加，该结论与 Karavalakis 等人[53]和 Short 等人[54]的研究结果一致。

烯烃含量最低的 F6 燃油，TWC 前 VOC 中芳香烃、烯烃和乙炔含量都是三种燃油中最低的。

与图 2.11 的汽油烃组分对比，发现 TWC 前 VOC 成分中，除 C4 烯烃和 C7～C9 芳香烃外，其他 VOC 成分分布与汽油并无一致趋势。可见，1.2.3 小节中介绍的文献[150-152]，用汽油蒸气代替机动车尾气 VOC 研究二次颗粒物生成有较大局限性。VOC 主要来源于汽油分子的高温裂解与不完全燃烧，但汽油组分和 VOC 成分之间的机理关系并不清楚，需要通过模拟计算进行深入研究。

本研究分析得到的 VOC 中芳香烃均为单环芳烃（A1），该结果可作为第 3 章汽油燃料生成 PAH 化学反应机理模拟计算的研究基础。但由于本研究的分析方法局限，尚未能分析 VOC 中 A2 及以上的 PAH 物种，还需在未来研究中改进。气相 PAH 的采集和分析方法可参考滕升平等人[195]和张铁臣[196]的研究。

不过，从 VOC 中 A1 和颗粒态 PAH 的结果来看，可以得出定性结论，燃油中芳烃含量增加（F2 与 F1 相比），可挥发性有机物中的 A1 和颗粒态的 A2～A6 都显著增加。

2.7　小结

本章构建了直喷汽油机一次颗粒物排放测试系统，重点关注从汽油组分到发动机 TWC 前后 VOC 成分和颗粒态 PAH 成分的详细组分化学分析，研究了不同油品对直喷汽油机颗粒物质量、数量、粒径分布、颗粒物成分、PAH 及 VOC 成分的影响，主要结论如下。

（1）汽油中芳烃和烯烃含量增加，可显著增加直喷汽油机 TWC 后颗粒物质量和数量排放。进气道喷射汽油机的 TWC 后 VOC 排放比直喷汽油机高两个数量级，但 TWC 后 PM 排放比直喷汽油机低一个数量级。

（2）汽油中芳烃含量增加，导致直喷汽油机 TWC 前的 EC 和 OM 排放因子显著增加，A2～A6 颗粒态 PAH 增加，VOC 中的 A1 芳香烃增加，但 VOC 中的乙炔和烯烃等小分子碳氢均减少。

（3）汽油中烯烃含量减少，可降低直喷汽油机 TWC 后 EC 和 OM 排放因子，使 A2～A6 颗粒态 PAH 排放略微减少，VOC 中芳香烃、烯烃和乙炔含量均降低。

（4）高芳烃含量汽油不仅增加直喷汽油机一次颗粒物排放，也增加 THC 排放，但 THC 增加幅度远不及颗粒物排放。

第3章　汽油燃料生成 PAH 的化学反应动力学解析

内燃机燃烧和排放模拟计算一般基于单组分或多组分替代燃料模型开展，不过文献发表的替代燃料模型的代表组分及体积比例与中国市场情况差别较大，不能真实反映中国市场汽油组分对汽油车燃烧和排放性能的影响。关于油品对直喷汽油机 PAH 生成和颗粒物排放的研究，一般为单组分燃料，或者基于欧洲或美国的某一种市售汽油构建的多组分替代燃料模型。而针对复杂的汽油组分构成情况和中国炼油工艺特点，构建针对中国市场汽油的替代燃料模型，研究不同组分构成汽油燃料的 PAH 化学反应动力学机理，尚未见文献报道。

本章针对第 2 章中代表不同炼油工艺的国 V 汽油，合理选择汽油代表组分，构建了针对中国市场汽油的正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇等五组分替代燃料模型；采用 CHEMKIN 软件的一维层流预混火焰模型、以及 Zhong 等人[110]发展的包含 105 种组分和 395 个反应的五组分替代燃料模型的 PAH 化学反应动力学机理，对不同汽油燃料燃烧过程中 PAH 及其前驱物生成进行模拟计算和分析，研究汽油组分对 PAH 生成机理的影响。

3.1　针对中国市场汽油的替代燃料模型

根据 2014 年夏季 SGS 公司中国市场燃油调查结果，烷烃、烯烃、芳烃和含氧组分等主要组分的平均含量如表 3.1 所示，组分含量随汽油标准等级和类别有较大差异。其中，国 V 普通汽油的芳烃体积分数最高（34%左右），比国 IV 普通汽油芳烃含量高 12%，比国 IV 乙醇汽油高 24%。国 V 普通汽油的烯烃体积分数最低（约 12%），比国 IV 普通汽油低 21%，比国 IV 乙醇汽油低 30%。环烷烃含量较少，仅为链烷烃含量的不到五分之一，因此选择替代燃料模型的烷烃组分时，重点研究链烷烃，不考虑以甲基环己烷为代表的环烷烃。

表 3.1 2014 年中国市场汽油的主要成分平均含量

国 IV 乙醇汽油	38.3	7.8	17.2	26.4	10.4

第 2 章中代表不同炼油工艺的四种国 V 汽油组分构成如表 3.2 所示，其他理化特性参数如表 2.1 所示。可见，炼油工艺不同，汽油组分分布有较大差别，其中 F2 燃油中芳烃含量较多，F6 中烯烃含量较少，F5 中含有 10%（体积分数）乙醇。

表 3.2 不同炼油工艺汽油的主要成分

燃油类型	烷烃体积分数(%)	烯烃体积分数(%)	芳烃体积分数(%)	乙醇体积分数(%)	其它组分体积分数（%）
F1	51.7	18.8	28.5	0.12	0.88
F2	47.1	15.4	36.7	0.01	0.79
F5	47.4	16.4	25.4	9.86	0.94
F6	64.9	4.1	29.8	0.10	1.10

因此构建多组分汽油替代燃料模型，应根据实际油品中不同烃组分含量进行替代燃料组分的选取和配比，得到与市场油品理化特性相近的替代燃料模型。选择代表组分有三个基本原则：一是选取各种烃类别中含量较高的成分；二是该代表组分能够综合反映该类别烃组分的平均特性；三是其物理化学特性与汽油相近。

根据第 2 章结论，汽油芳烃含量对燃烧过程中多环芳烃和颗粒物生成有重要影响，因此芳烃代表组分的选择很关键，一般都选用甲苯。烷烃类成分一般选取正庚烷和异辛烷作为替代燃料组分，也是汽油研究法辛烷值（RON）和马达法辛烷值（MON）测量的参比燃料。烯烃类成分一般选用二异丁烯（Diisobutylene，DIB）作为替代组分[89,90]。因此，根据第 2 章试验汽油的组分构成情况和文献[91,197]，本研究选用正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇作为代表组分来构建中国汽油替代燃料模型。

为了描述不同油品的物理和化学特性，需要一系列目标函数对替代燃料配比进行优化，比如密度是影响燃油蒸发特性的重要参数，RON 和 MON 是评估燃油着火特性的参数。各代表组分的密度、RON、MON、分子量参数如表 3.3 所示，其中甲苯、二异丁烯和乙醇的 RON 和 MON 分别来自文献[198-200]。

根据实际燃油中不同组分的含量（表 3.2），选取密度、RON 和 MON 作为优化参数来确定替代燃料中不同组分的含量，得到与实际燃料 F1、F2、F5、F6 理化特性参数相近的替代燃料 S1、S2、S5、S6。替代燃料与试验汽油的技术参数如表 3.4 所示。

为研究芳烃、烯烃及乙醇含量的影响，使 S1 中甲苯和二异丁烯体积分数分别为 25%和 20%，S2 中甲苯体积分数比 S1 增加 15%，S2 中二异丁烯含量与 S1 相同，两者都不含乙醇；S5 中甲苯和二异丁烯含量与 S1 相同，但增加了 10%的乙

醇；S6 中甲苯和乙醇与 S1 一致，但二异丁烯含量减少至 5%（体积分数）。

表 3.3 单组分燃料理化特性参数

	密度（g/cm^3, 20°C）	RON	MON	分子量 (g/mol)
正庚烷	0.683	0	0	100.2
异辛烷	0.691	100	100	114.2
甲苯	0.866	120	109	92.1
二异丁烯	0.716	104	86	112.2
乙醇	0.789	109	90	46.1

表 3.4 替代燃料及实际汽油燃料参数对比

	F1	S1	F2	S2	F5	S5	F6	S6
RON	93.6	93.1	93.0	93.5	93.3	93.3	93.1	93.3
总芳烃/甲苯体积分数(%)	28.5	25.0	36.7	40.0	25.4	25.0	29.8	25.0
总烯烃/二异丁烯体积分数(%)	18.8	20.0	15.4	20.0	16.4	20.0	4.1	5.0
乙醇体积分数(%)	0.12	0.00	0.01	0.00	9.86	10.0	0.1	0.0
C 质量分数（%）	86.24	86.04	86.84	87.01	82.64	82.86	86.12	85.80
H 质量分数（%）	13.69	13.96	13.14	12.99	13.66	13.33	13.87	14.20
O 质量分数（%）	0.06	0.00	0.02	0.00	3.70	3.81	0.01	0.00
热值(MJ/kg)	43.44	43.84	43.07	43.30	42.17	42.17	43.58	43.78

以 RON 为主要目标参数，通过调整正庚烷和异辛烷比例使替代燃料 RON 与实际燃料保持基本一致。对单组分燃料摩尔分数进行加权平均，计算替代燃料的密度（ρ）、RON（A）与 MON（B），计算公式分别如式（3-1）、式（3-2）和式（3-3）所示[201]。

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i M_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i M_i / \rho_i} \tag{3-1}$$

$$A = \sum_{i=1}^{n} x_i A_i \tag{3-2}$$

$$B = \sum_{i=1}^{n} x_i B_i \tag{3-3}$$

其中，x_i代表组分i的摩尔分数，M_i代表组分i的相对分子量，ρ_i代表组分i的密度，A_i代表组分i的研究法辛烷值，B_i代表组分i的马达法辛烷值。

3.2　汽油替代燃料化学反应动力学建模

3.2.1　零维均质反应器模型

零维均质反应器模型来自 CHEMKIN 中的 SENKIN 程序[202]，主要用于无流动状态下的气相化学反应动力学研究。该模型假设反应器中燃料空气均匀混合，无空间分布，控制方程如下：

组分质量守恒方程：

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{W_i \dot{w}_i}{\rho} \tag{3-4}$$

能量守恒方程：

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\rho \bar{c}_v} \sum_{i=1}^{n} h_i W_i \dot{w}_i \tag{3-5}$$

状态方程：

$$\rho = \frac{p\bar{W}}{RT} \tag{3-6}$$

其中Y_i、W_i、$\dot{w}_i$、h_i分别代表第i个组分质量分数、摩尔质量、摩尔生成速率和比焓，此外，ρ代表密度，T代表温度，$\bar{c}_v$代表平均定容比热容，$\bar{W}$代表平均分子量，p 代表压力，R 代表气体常数。

3.2.2　一维层流预混火焰模型

一维层流预混火焰模型来自 CHEMKIN 中的 PREMIX 程序[203]，主要用于研究一维稳态层流预混火焰结构。控制方程如下：

连续方程：

$$\dot{M} = \rho u A \tag{3-7}$$

组分质量守恒方程：

$$\dot{M}\frac{dY_i}{dx}+\frac{d}{dx}(\rho AY_iV_i)=AW_i\dot{w}_i \tag{3-8}$$

能量守恒方程：

$$\dot{M}\frac{dT}{dx}-\frac{1}{c_p}\frac{d}{dx}\left(\lambda A\frac{dT}{dx}\right)+\frac{A}{c_p}\sum_{i=1}^{n}\rho Y_iV_ic_{pi}\frac{dT}{dx}+\frac{A}{c_p}\sum_{i=1}^{n}W_i\dot{w}_ih_i=0 \tag{3-9}$$

状态方程：

$$\rho=\frac{p\bar{W}}{RT} \tag{3-10}$$

其中Y_i、W_i、$\dot{w}_i$、h_i、c_{pi}、V_i分别代表第i个组分的质量分数、摩尔质量、摩尔生成速率、比焓、定压比热和组分扩散速率，$\dot{M}$代表质量流量，ρ代表密度，u代表速度，A 代表火焰传播横截面积，T代表温度，λ 代表热传导系数，p 代表压力，$\bar{W}$代表平均分子量，R 代表气体常数。

3.2.3　化学反应机理模型

本研究中的化学反应动力学机理模型采用 Zhong 等人[110]发展的包含 105 种组分和 395 个反应的汽油五组分替代燃料及 PAH 生成机理，热力学和输运参数来自文献[110]。该机理中包含了正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇五种汽油替代组分，经过广泛的验证，能够在相对较宽的温度、压力、燃空化学当量比范围内较准确的描述汽油替代燃料着火和燃烧特性，同时包含了生成多环芳烃（PAH）的化学动力学机理，能够较好的描述汽油燃烧过程中 PAH 以及前驱物的生成和组分分布[197]。

描述汽油替代燃料着火和燃烧过程的机理，由 C0～C3 核心机理以及描述五种燃料大分子向小分子转化过程的子机理组成，如图 3.1 所示：



图 3.1 汽油替代燃料的着火和燃烧机理[197]

（1）C0～C3 核心机理

汽油烃组分从大分子氧化、裂解成 C3 及以下的小分子，并进一步发生氧化裂解反应最终生成燃烧产物的化学反应过程，主要由 C0～C3 核心机理描述。Zheng 等人[109]在 Ra 等人[204]发展的 PRF 机理研究基础上，修正和完善了 C0～C3 核心机理，含 31 种组分和 121 个反应。主要如 R3.1～R3.11 所示，其中包括对 C_2H_2 消耗影响重要的 R3.1 反应，对 C_2H_2 生成有重要影响的 R3.2 和 R3.3 反应，丙烯（C_3H_6）和乙烯（C_2H_4）脱氢生成 C_2H_2 的重要中间反应 R3.11、以及其他 C3 分子生成 C_2H_2 的中间反应 R3.4～R3.9 等。详细机理参见文献[197]。

$$C_2H_2 + O = CH_2 + CO \quad \text{R3.1}$$

$$C_2H_3 = C_2H_2 + H \quad \text{R3.2}$$

$$C_2H_3 + H = H_2 + C_2H_2 \quad \text{R3.3}$$

$$C_3H_7 = C_3H_6 + H \quad \text{R3.4}$$

$$C_3H_6 + CH_3 = C_3H_5 + CH_4 \quad \text{R3.5}$$

$$C_3H_5 + O_2 = C_3H_4 + HO_2 \quad \text{R3.6}$$

$$C_3H_4 + OH = C_2H_3 + CH_2O \quad \text{R3.7}$$

$$C_3H_4 + OH = C_2H_4 + HCO \quad \text{R3.8}$$

$$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + H_2O \quad \text{R3.9}$$

$$C_3H_6 = C_2H_3 + CH_3 \quad \text{R3.10}$$

$$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O \quad \text{R3.11}$$

（2）正庚烷和异辛烷子机理

正庚烷（NC_7H_{16}）和异辛烷（iC_8H_{18}）子机理包含 11 种组分和 20 个反应。正庚烷发生反应的机理主要有两条路径：一条是正庚烷分子与自由基或 O_2 发生脱氢反应，生成正庚烷基，如 R3.12；另一条路径是正庚烷裂解生成小分子烯烃和自由基，如 R3.13。异辛烷的反应机理与正庚烷类似，如 R3.14 和 R3.15 所示。其中小分子烯烃 C_2H_4 脱氢生成 C_2H_2 的反应路径如 R3.11 和 R3.2 所示，C_2H_5、C_3H_6 和 C_3H_7 氧化裂解生成 C_2H_2 的中间路径如 R3.4～R3.10 所示。详细的正庚烷和异辛烷子机理参见文献[197]。

$$NC_7H_{16} + R/O_2 = C_7H_{15} + RH/HO_2 \quad \text{R3.12}$$

$$C_7H_{15} = C_2H_5 + C_2H_4 + C_3H_6 \quad \text{R3.13}$$

$$iC_8H_{18} + R/O_2 = C_8H_{17} + RH/HO_2 \quad \text{R3.14}$$

$$C_8H_{17} = C_3H_7 + C_2H_4 + C_3H_6 \quad \text{R3.15}$$

（3）二异丁烯子机理

二异丁烯子机理包含 11 种组分和 28 个反应，其中二异丁烯（JC_8H_{16}）的初级

反应路径是直接裂解反应，如 R3.16 直接生成异丁烯（IC_4H_8），或 R3.17 生成异丁烯基（IC_4H_7）和异丁烷基（TC_4H_9），再通过脱氢反应 R3.18 形成 C=C 键，生成异丁烯。异丁烯通过 R3.19～R3.21 生成异丁烯基，也可以通过 R3.22 和 R3.23 直接氧化裂解成小分子碳氢。异丁烯基通过 R3.24～R3.26 生成小分子丙炔基。二异丁烯的主要氧化反应路径图如图 3.2 所示。详细的二异丁烯子机理参见文献[197]。

$$JC_8H_{16} = IC_4H_8 + IC_4H_8 \quad \text{R3.16}$$

$$JC_8H_{16} = TC_4H_9 + IC_4H_7 \quad \text{R3.17}$$

$$TC_4H_9 = H + IC_4H_8 \quad \text{R3.18}$$

$$IC_4H_8 + H = IC_4H_7 + H_2 \quad \text{R3.19}$$

$$IC_4H_8 + OH = IC_4H_7 + H_2O \quad \text{R3.20}$$

$$IC_4H_8 = IC_4H_7 + H \quad \text{R3.21}$$

$$IC_4H_8 + O = CH_2CO + 2CH_3 \quad \text{R3.22}$$

$$IC_4H_8 + H = C_3H_6 + CH_3 \quad \text{R3.23}$$

$$IC_4H_7 = C_3H_4\text{-}A + CH_3 \quad \text{R3.24}$$

$$C_3H_4\text{-}A + OH = C_3H_3 + H_2O \quad \text{R3.25}$$

$$C_3H_4\text{-}A + H = C_3H_3 + H_2 \quad \text{R3.26}$$

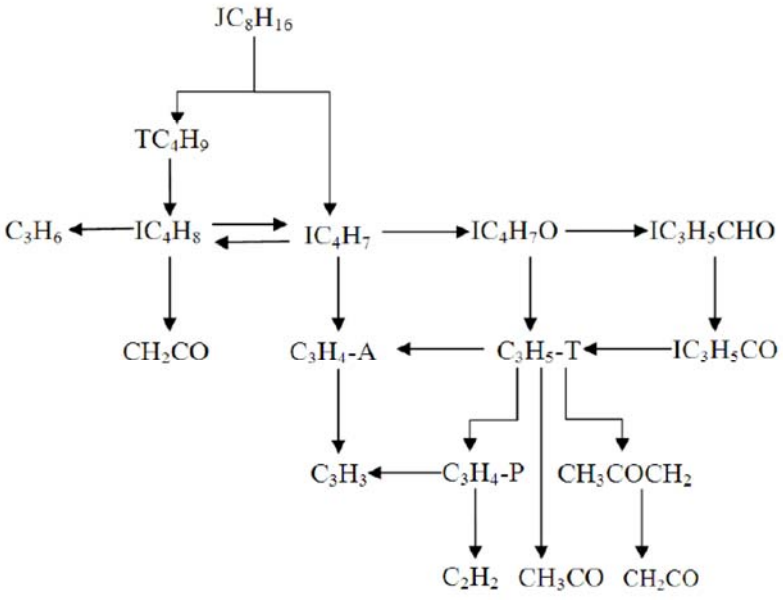


图 3.2 二异丁烯主要氧化反应路径[197]

（4）乙醇子机理

简化后的乙醇子机理包含 8 种组分 63 个反应，如 R3.27～R3.31 所示 C_2H_5OH 通过脱氢反应生成 C_2H_4OH，进而生成 C_2H_4，或者通过 R3.32 直接生成 C_2H_4。乙烯 C_2H_4 进一步脱氢生成 C_2H_2 的反应路径如 R3.11 和 R3.2 所示。乙醇主要氧化反

应路径如图 3.3 所示。详细的乙醇子机理参见文献[197]。

$C_2H_5OH + OH = C_2H_4OH + H_2O$　　R3.27

$C_2H_5OH + H = C_2H_4OH + H_2$　　R3.28

$C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + OH$　　R3.29

$C_2H_5OH + CH_3 = C_2H_4OH + CH_4$　　R3.30

$C_2H_4OH + H = C_2H_4 + H_2O$　　R3.31

$C_2H_5OH\ (+M) = C_2H_4 + H_2O(+M)$　　R3.32

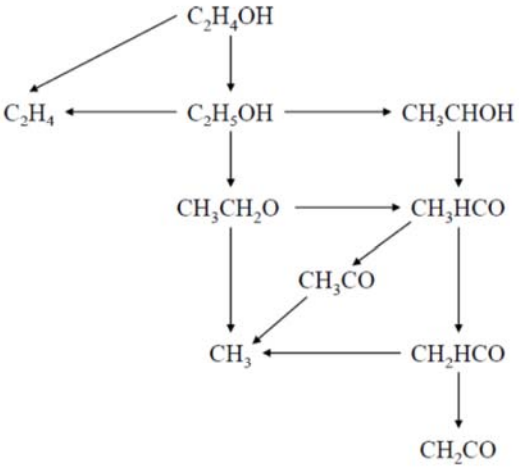


图 3.3　乙醇主要氧化反应路径[197]

（5）甲苯子机理

甲苯子机理包含 28 种组分 123 个反应，主要氧化反应路径如图 3.4 所示。可见，甲苯的初始反应路径有三条，R3.33 所示的甲苯与自由基或 O_2 反应，脱去苯环上的 H 生成甲苯苯基，R3.34 所示的脱去甲基上的 H 生成苄基，R3.35 所示的甲苯与 O 自由基反应，脱去苯环的 H 并加上 O。接着 $C_6H_5CH_2$、$C_6H_4CH_3$ 和 $OC_6H_4CH_3$ 等通过一系列氧化反应生成 C_6H_6 和 C_6H_5 等苯类中间产物，其中 R3.37 为 $OC_6H_4CH_3$ 生成 C_6H_6（A1）反应路径示例，R3.38 和 R3.39 为 A1 脱氢生成 C_6H_5 反应路径示例，R3.40 和 R3.41 为 $C_6H_5CH_2$ 生成苯基 C_6H_5 的反应路径。另外，甲苯也可以如 R3.36 反应路径生成 A1。这些中间产物若进一步氧化裂解，将生成各种小分子碳氢。详细的甲苯子机理参见文献[197]。

$C_6H_5CH_3 + R = C_6H_4CH_3 + HR$　　R3.33

$C_6H_5CH_3 + R = C_6H_5CH_2 + HR$　　R3.34

$C_6H_5CH_3 + O = OC_6H_4CH_3 + H$　　R3.35

$C_6H_5CH_3 + H = C_6H_6 + CH_3$　　R3.36

$OC_6H_4CH_3 = H + C_6H_6 + CO$　　R3.37

$$C_6H_6 + O = C_6H_5 + OH \quad \text{R3.38}$$

$$C_6H_6 + OH = C_6H_5 + H_2O \quad \text{R3.39}$$

$$C_6H_5CH_2 + O_2 = C_6H_5CH_2O + O \quad \text{R3.40}$$

$$C_6H_5CH_2O = C_6H_5 + CH_2O \quad \text{R3.41}$$

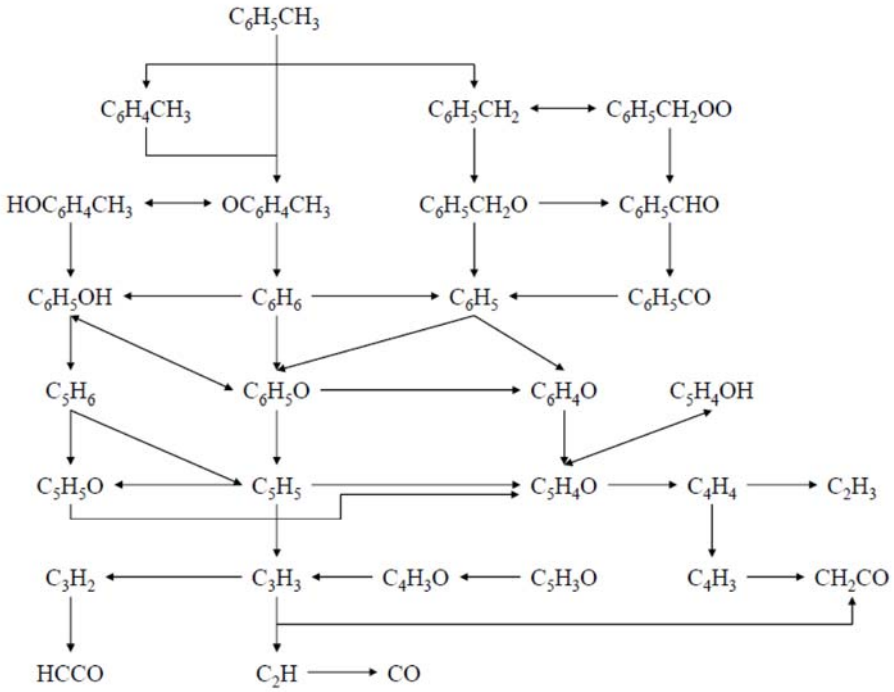


图 3.4 甲苯主要氧化反应路径[197]

（6）A1 生成机理

根据 Zheng 等人的研究[108]及 Wang 等人[105]提出的脱氢加乙炔（HACA）机理，第一个苯环的形成，除了上述甲苯子机理中形成苯 A1（C_6H_6）和苯基 A1-（C_6H_5）的路径外，还可以由 PAH 前驱物 C_2H_2、C_3H_3 等小分子碳氢加成生成 A1。比如，首先通过 R3.42～R3.47 生成丙炔基（C_3H_3）和 n-C_4H_3 自由基，接着根据 Wang 等人[105]提出的 HACA 机理，如 R3.48 和 R3.49 所示 n-C_4H_3 通过与 C_2H_2 的反应生成苯环结构的 c-C_6H_4，再进一步生成苯基（A1-），或者如 R3.50 所示 n-C_4H_3 脱氢加 C_2H_2 生成苯基（A1-）。第一个苯环的形成还可以通过 R3.51 两个 C_3H_3 的复合反应，或者通过 R3.52 环戊二烯基（C_5H_5）和甲基（CH_3）生成苯（A1）。

$$C_2H_2+C_2H_3=C_4H_4+H \quad \text{R3.42}$$

$$C_2H_2+C_2H=C_4H_2+H \quad \text{R3.43}$$

$$2C_2H_2=C_4H_2+H_2 \quad \text{R3.44}$$

$$C_4H_2+H_2=C_4H_4 \quad \text{R3.45}$$

$$C_4H_4+H=n\text{-}C_4H_3+H_2 \quad \text{R3.46}$$

$C_2H_2+C_2H=n\text{-}C_4H_3$　　R3.47

$n\text{-}C_4H_3+C_2H_2=c\text{-}C_6H_4+H$　　R3.48

$c\text{-}C_6H_4+H=A1\text{-}$　　R3.49

$n\text{-}C_4H_3+C_2H_2=A1\text{-}$　　R3.50

$C_3H_3+C_3H_3=A1$　　R3.51

$C_5H_5+CH_3=A1+2H$　　R3.52

（7）A2 生成机理

上述反应生成苯（A1）和苯基（A1-）后，通过 Wang 等人[106]提出的 HACA 机理，与 C_2H_2 等加成，不断长大生成萘（A2），反应路径如图 3.5 所示。另外，苯基也可以通过与乙烯基乙炔（C_4H_4）反应，再异构化生成萘，反应路径如图 3.6 所示。由 A2 生成 A3 以及 A3 生成 A4 的反应过程同理，不再赘述。

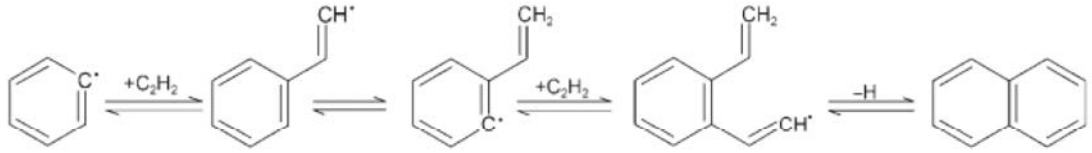


图 3.5 通过 HACA 机理由 A1-生成 A2 的路径[108]

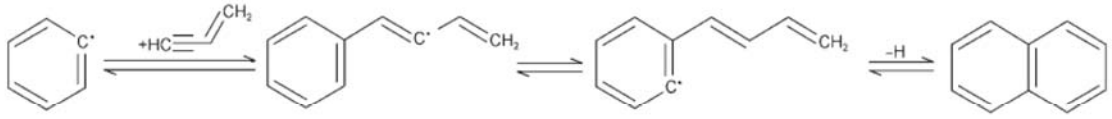


图 3.6 通过 A1-加成 C_4H_4 生成 A2 的路径[108]

3.3　替代燃料模型着火过程验证分析

采用零维均质反应器模型，初始着火温度 T=1000K、压力 p=2MPa，燃空化学当量比ϕ=1.0，对四种替代燃料着火过程中的着火延迟时间和温度分布进行数值模拟计算，以验证不同替代燃料模型的合理性。计算结果如图 3.7 所示。

由于燃料在激波管中的着火过程可以认为是一维均匀流动条件下的预混燃烧，所以常用激波管试验进行替代燃料化学反应机理验证。激波经过后到压力变化率达到最大值所经历的时间就是着火延迟期。Fikri 等人[89]采用激波管试验测量了不同替代燃料在理论空燃比条件下着火延迟时间与温度、压力的关系，其中有一种替代燃料的 RON 为 94.6，MON 为 85，正庚烷体积分数为 20%，异辛烷为 25%，甲苯为 45%，二异丁烯为 10%，不含乙醇，其辛烷值和组分构成与本研究的 S2 接近。该替代燃料在理论空燃比、压力分别为 1MPa 和 3MPa、不同温度下激波管中的着火延迟时间试验结果如图 3.8 所示，可见在相同条件下（燃空化学当量比ϕ=1.0、

初始着火温度 T=1000K、压力 p=2MPa）该替代燃料的着火延迟时间，与图 3.7 所示的 S2 着火延迟时间较为接近。因此 Fikri 等人[89]的试验结果可以验证本研究 S2 替代燃料着火延迟时间的合理性。

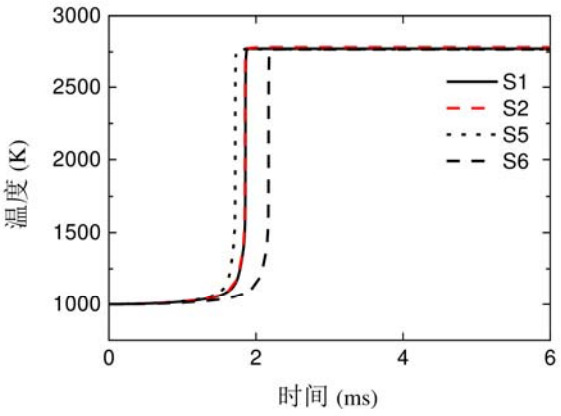


图 3.7 四种替代燃料着火过程模拟计算

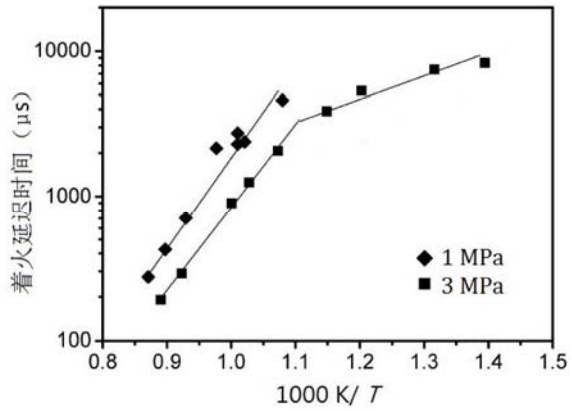


图 3.8 着火延迟时间与温度关系的实验结果[89]

RON 和 MON 是表征汽油着火特性的重要参数。由于四种市售汽油的 RON 非常接近，在替代燃料模型构建过程中，也相应确保四种替代燃料 RON 与四种试验燃油基本一致。该构建原则也相应导致了四种替代燃料的 MON 不一样。MON 越大，着火延迟时间越长。S1 和 S2 的 MON 基本一致，所以着火延迟时间也基本一致。S5 的 MON 最小，S5 中含有 10%乙醇，乙醇本身含氧，因此 S5 的着火延迟时间最短。S6 的 MON 最大，S6 相对 S1 和 S2 烯烃减少，而烯烃本身有助于着火，因此 S6 着火最慢。

另外，由于零维均质反应器模型是定容绝热燃烧，四种替代燃料的热值相近，因此绝热温度基本一致。四种替代燃料着火过程中温度的预测较为一致，最高温

度吻合。综上所述，本文构建的替代燃料模型比较合理，能够较为准确地模拟着火延迟时间和温度分布。

3.4　燃料组分对 PAH 生成影响的化学反应动力学分析

目前，大部分 PAH 实验测量采用低压或常压条件下的燃料与空气混合物预混火焰，发动机实际高温高压燃烧条件下的 PAH 生成分析较少。为研究发动机实际工况条件下不同汽油燃料对 PAH 生成的影响，采用 CHEMKIN 的一维层流预混火焰 PREMIX 模型，对四种替代燃料的燃烧过程和 PAH 生成进行数值模拟。

对于均质充量缸内直喷汽油机来说，汽油直接喷入燃烧室中，燃油和空气混合时间非常短，燃油和空气在点火时无法达到充分混合的状态，混合物的化学当量比非均匀度较大，这也是 GDI 汽油机比 PFI 汽油机颗粒物排放显著增加的主要原因之一[14,205]。选取燃空化学当量比ϕ为 1.0、2.0、3.0 的典型工况，进行不同替代燃料 PAH 生成特性的数值模拟计算。为了与第 2 章 GDI 汽油机在 2000r/min、50%负荷下的实验结果进行对比，将燃烧室内可燃混合气在点火时刻的初始条件选定为：初始平均温度 T=700K，初始压力 p=2MPa。数值模拟初始条件如表 3.5 所示，组分的比例根据表 3.4 中各组分体积分数折算为气体摩尔分数，可燃混合气入口流速为 25cm/s。

表 3.5 不同替代燃料绝热燃烧初始条件

	初始温度 T_0（K）	初始压力 p_0（MPa）	正庚烷	异辛烷	甲苯	二异丁烯	乙醇	化学当量比
S1	700	2	14.46	32.23	33.25	18.05	0.00	1.0-3.0
S2	700	2	17.03	16.71	49.47	16.79	0.00	1.0-3.0
S5	700	2	14.96	19.93	28.67	15.57	20.87	1.0-3.0
S6	700	2	13.61	48.32	33.52	4.55	0.00	1.0-3.0

由于高当量比下的一维火焰模拟计算难以收敛，本研究采用给定温度分布。通过参考文献中的数据[206]并结合本研究试验情况，给出火焰面后的温度分布如图 3.9 所示，横坐标为与火焰面的距离。初始温度 T=700 K，为未燃混合气温度。未燃混合气在经过火焰面以后温度急剧上升并转化为已燃气体产物，最高燃烧温度为 T=1600K，由于散热作用，已燃气体温度略有下降。

本文旨在研究替代燃料在实际直喷汽油机燃烧条件下的 PAH 生成，计算条件的入口温度较高，因此一维火焰厚度与文献[197]相比较小。不过，层流火焰厚度对火焰结构和组分分布没有影响。

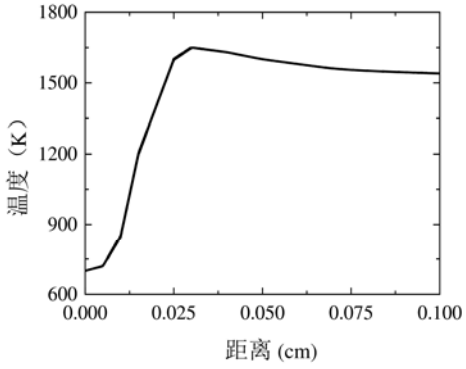
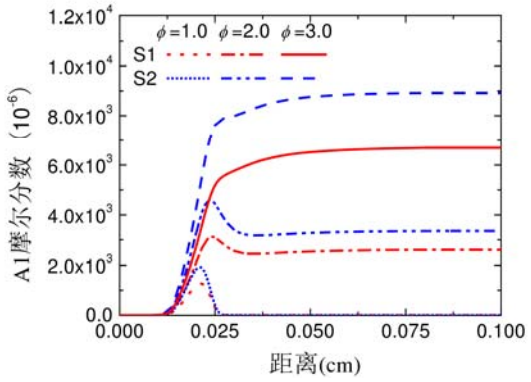


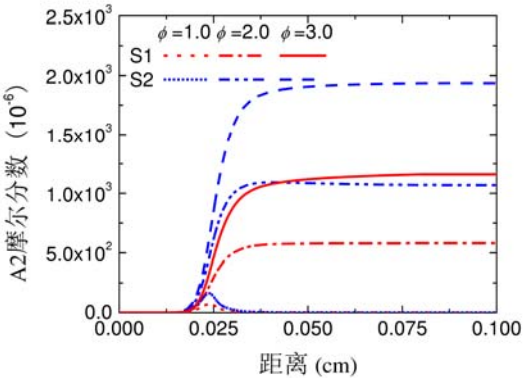
图 3.9　一维预混火焰数值模拟温度分布

3.4.1　甲苯含量

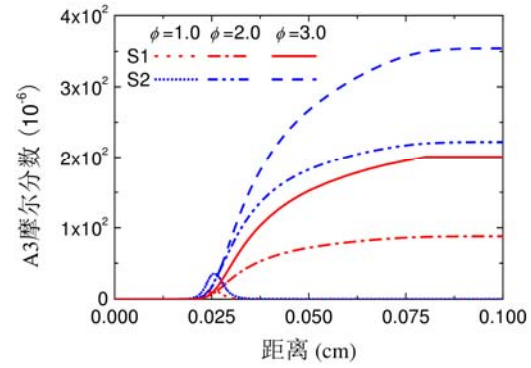
图 3.10 给出了不同燃空化学当量比（ϕ）的条件下，两种替代燃料 S1 和 S2 在一维层流预混火焰中单个苯环（A1）、两个环（A2）、三个环（A3）和四个环（A4）等组分的浓度分布，横坐标“距离”为均为距火焰面的高度。由图可见，S1 和 S2 各 PAH 组分的浓度均有较大差别，说明燃料中芳烃含量增加对燃烧过程中 PAH 的增加有较大影响。



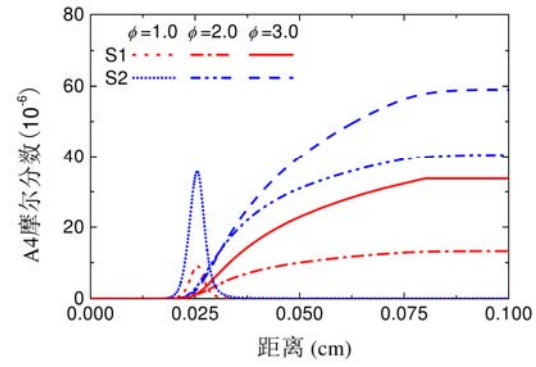
（a）A1 浓度分布



（b）A2 浓度分布



（c）A3 浓度分布



（d）A4 浓度分布

图 3.10 S1 和 S2 生成的 A1～A4 浓度分布

燃空化学当量比的变化对于燃料 PAH 的生成也有重要影响。如图 3.10（a）所示，当ϕ=1.0 时，S1 和 S2 两种燃料生成的 A1 浓度较小，并且在经过火焰面后被彻底消耗掉，这是由于在氧气充足和温度较高的情况下，A1 会发生氧化和分解反应，氧化剂是 O_2，反应路径是小分子如 C_2H_4 生成 A1 的逆反应，即 A1 生成后又发生逆反应分解为小分子，小分子进一步氧化为最终产物 CO，CO_2 等。

然而燃空化学当量比大于 1.0 的条件下 A1 浓度分布则明显不同。如图 3.10（a）所示，ϕ=2.0 时，A1 在经过火焰面后浓度虽有所降低，但会稳定在某一个浓度水平上。随着燃空化学当量比继续增加至ϕ=3.0，A1 的浓度进一步增加。图 3.10（b）～（d）中 A2、A3 和 A4 在不同燃空化学当量比下的变化趋势基本一致。另外，由于ϕ的变化对于 PAH 的生成有很大影响，确保燃油与空气充分混合，避免燃烧室内出现较大化学当量比的局部富油情况，是控制 PAH 及碳烟生成的有效措施。

当燃空化学当量比为 ϕ=2.0 时，S1 和 S2 燃料燃烧在火焰面后 0.1cm 处生成的 PAH 成分摩尔分数如图 3.11 所示，可见，由于替代燃料 S2 中芳烃含量的增加，S2 燃料生成的 A1～A4 浓度比 S1 显著增加，趋势与图 2.19、图 2.23 中 F1 和 F2 的相应结果完全一致。

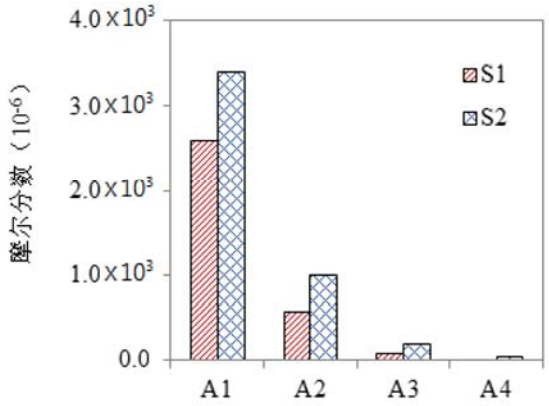


图 3.11 甲苯含量（S1 和 S2）对 PAH 生成的影响（ϕ=2.0）

另外，比较同种替代燃料的 A1～A4 的模拟结果发现，A1 比 A2 高一个数量级，A2 比 A3 高一个数量级，A3 比 A4 高约一个数量级。其中 A2～A4 的数量级关系与 An 等人[120]的研究结果一致。An 等对 GDI 汽油机的颗粒相和气相 PAH 试验分析发现，总 A2 浓度比总 A3 高一个数量级，总 A3 比总 A4 高一个数量级，总 A4～A6 在一个数量级。

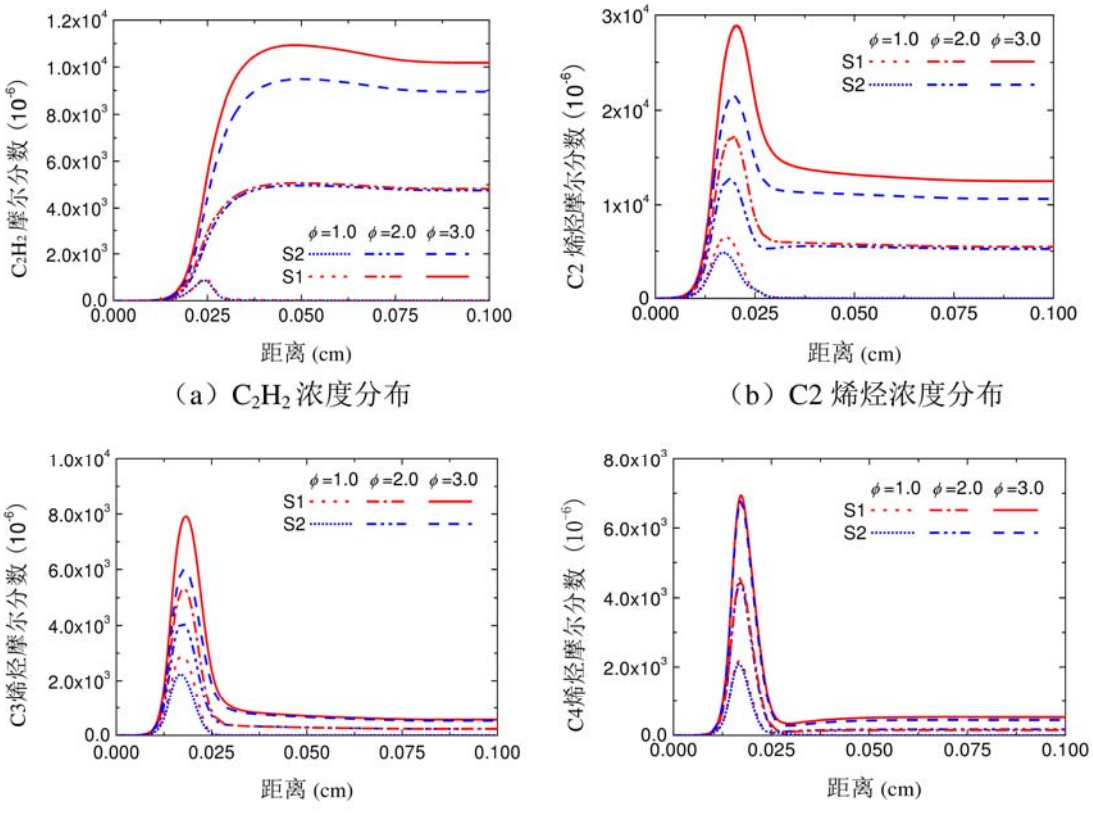
因此，可以得出结论，本研究的模拟计算与 GDI 汽油机试验结果一致。

根据 HACA 机理，乙炔是 PAH 生成过程中的重要前驱物。替代燃料 S1 和 S2 在不同化学当量比下的乙炔分布如图 3.12（a）所示，可见 S1 的 C_2H_2 浓度要高于

S2。替代燃料 S2 中组分与 S1 相比，甲苯含量增加了 15%，异辛烷含量减少了 18%，其它组分含量基本相当。而乙炔等小分子生成的主要途径是燃料裂解产生，由于异辛烷与甲苯相比，更容易发生裂解反应生成乙炔，因此不难理解，S1 燃烧过程中乙炔浓度比 S2 高，尤其是高当量比情况下，链烷烃更容易发生裂解反应生成大量乙炔。在燃空化学当量比ϕ=1.0 的情况下，生成的乙炔在高温和氧气充足条件下被进一步氧化成最终产物 CO 和 CO_2，因此乙炔在经过火焰面后被彻底消耗掉。

图 3.12（b）～（d）分别给出了 C2 烯烃（C_2H_4）、C3 烯烃（C_3H_6，为方便比较将 C_3H_3 和 C_3H_4 也统计在内）、C4 烯烃（C_4H_4, C_4H_6, IC_4H_8, C_4H_8）的浓度分布，这些小分子碳氢也是 PAH 生成机理中 A1 的重要前驱物。

由图可见，在燃空化学当量比ϕ=1.0 时，小分子烯烃与乙炔一样在火焰面后被迅速消耗掉，PAH 前驱物浓度很低，这与均质预混理论空燃比条件下基本不产生碳烟的理论一致。在燃空化学当量比ϕ=2.0 和 3.0 时，小分子烯烃在经过火焰面后浓度有所降低，但都会稳定在某一个浓度水平上。总体而言，S1 燃烧过程中生成的小分子 C2～C4 的烯烃浓度比 S2 高，原因与 S1 乙炔浓度高于 S2 的趋势一致。



（a）C_2H_2 浓度分布　　（b）C2 烯烃浓度分布

（c）C3 烯烃浓度分布　　（d）C4 烯烃浓度分布

图 3.12 S1 和 S2 生成小分子碳氢等前驱物的浓度分布

当燃空化学当量比为 ϕ=3.0 时，S1 和 S2 燃料燃烧在火焰面后 0.1cm 处生成的

乙炔以及 C2～C4 烯烃等的浓度如图 3.13 所示，显而易见，S2 生成的小分子乙炔和不饱和烯烃显著低于 S1，这与图 3.14 中直喷汽油机使用 F1 和 F2 燃油的 TWC 前 VOC 中乙炔和不饱和烯烃实际测量结果一致。

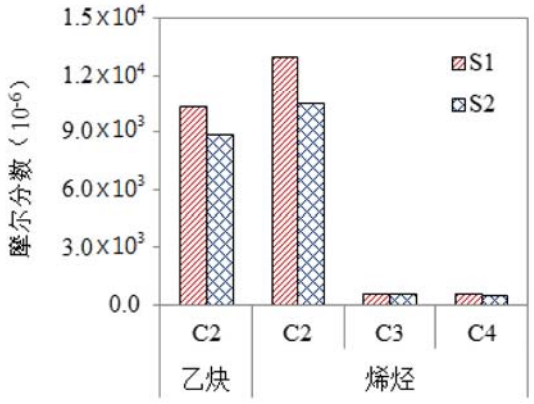


图 3.13 甲苯含量（S1 和 S2）对小分子碳氢生成的影响（ϕ=3.0）

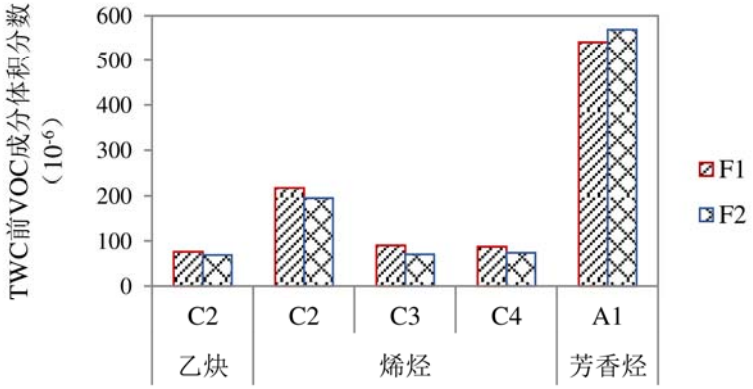


图 3.14 F1 和 F2 的 TWC 前 VOC 实测结果对比

对 S1 和 S2 替代燃料生成第一个苯环（A1）的反应途径进行分析发现，重要反应途径之一是从小分子碳氢如乙炔、丙炔基等通过加成反应生成 A1，如 A1 生成机理的 R3.42～R3.52 中 C_2H_2、C_3H_3、C_4H_4 和其他小分子烯烃通过一系列加成反应生成 A1。另一条重要途径是直接通过甲苯的氧化裂解反应生成 A1，如甲苯子机理的 R3.33～R3.37 中甲苯生成 A1 的反应路径，如 R3.53 和 R3.54 所示。

$$C_6H_5CH_3+H=A1+CH_3 \qquad R3.53$$

$$OC_6H_4CH_3=A1+H+CO \qquad R3.54$$

由于 S2 中较高的甲苯浓度，S2 燃烧过程中生成的乙炔和 C2～C4 烯烃浓度比 S1 低，A1 浓度比 S1 高，与图 3.14 中 F2 和 F1 的 VOC 结果完全吻合。而且 S2 的 A2～A4 浓度也比 S1 高，模拟计算结果趋势与图 2.19 也一致。

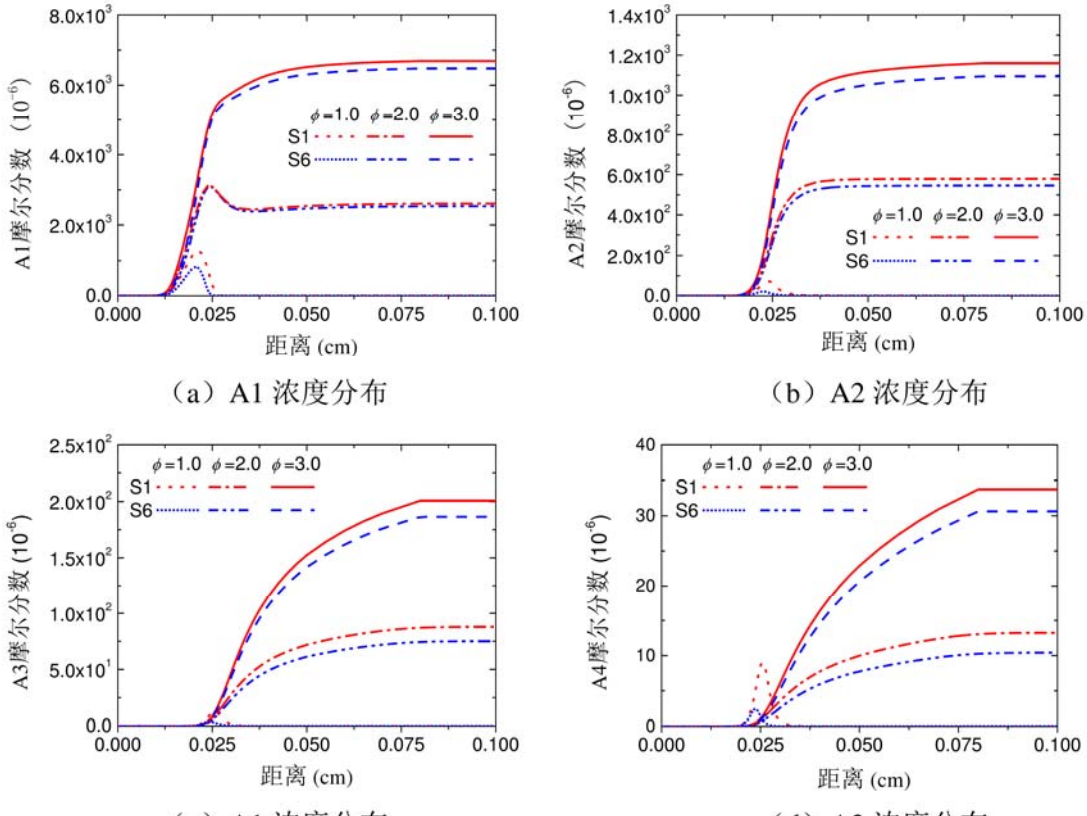
郑东[197]根据不同单组分燃料生成 A1 的模拟计算结果指出，在甲苯预混火焰

中反应 R3.53 和 R3.54 对 A1 的生成贡献较大，而在异辛烷、正庚烷、二异丁烯、乙醇预混火焰中反应 R3.51 对 A1 的生成贡献较大。本研究的模拟计算和试验结果验证了郑东[197]的推论。汽油燃料中含有较高的甲苯浓度，使得甲苯通过氧化裂解生成 A1 的反应路径得到加强；甲苯先裂解成小分子碳氢、再通过加成反应生成 A1 的反应路径则相对减弱。对于烷烃和烯烃而言，需要先裂解生成小分子自由基，然后通过加成反应生成 A1，相比较而言甲苯直接氧化裂解生成 A1 的途径相对容易，因此甲苯是 S1 和 S2 的 PAH 生成量显著区别的主要影响因素。

综上所述，汽油中芳烃含量增加，使 PAH 生成机理中的甲苯通过氧化裂解生成 A1 的反应路径得到加强，同时各种烃组分裂解生成小分子自由基、然后通过加成反应生成 A1 的反应路径相对较弱，从而导致 GDI 汽油机燃烧产生的 PAH 显著增加，颗粒物排放增加。验证了第 2 章对芳烃影响 PAH 生成机理的推测。

3.4.2　烯烃含量

图 3.15 给出了两种替代燃料 S1 和 S6 在不同燃空化学当量比条件下一维层流预混火焰中 A1、A2、A3、A4 的浓度分布。在ϕ=1.0 时，A1～A4 生成量较少，并且在火焰面后被快速消耗掉，与 S1 和 S2 一致，不再赘述。



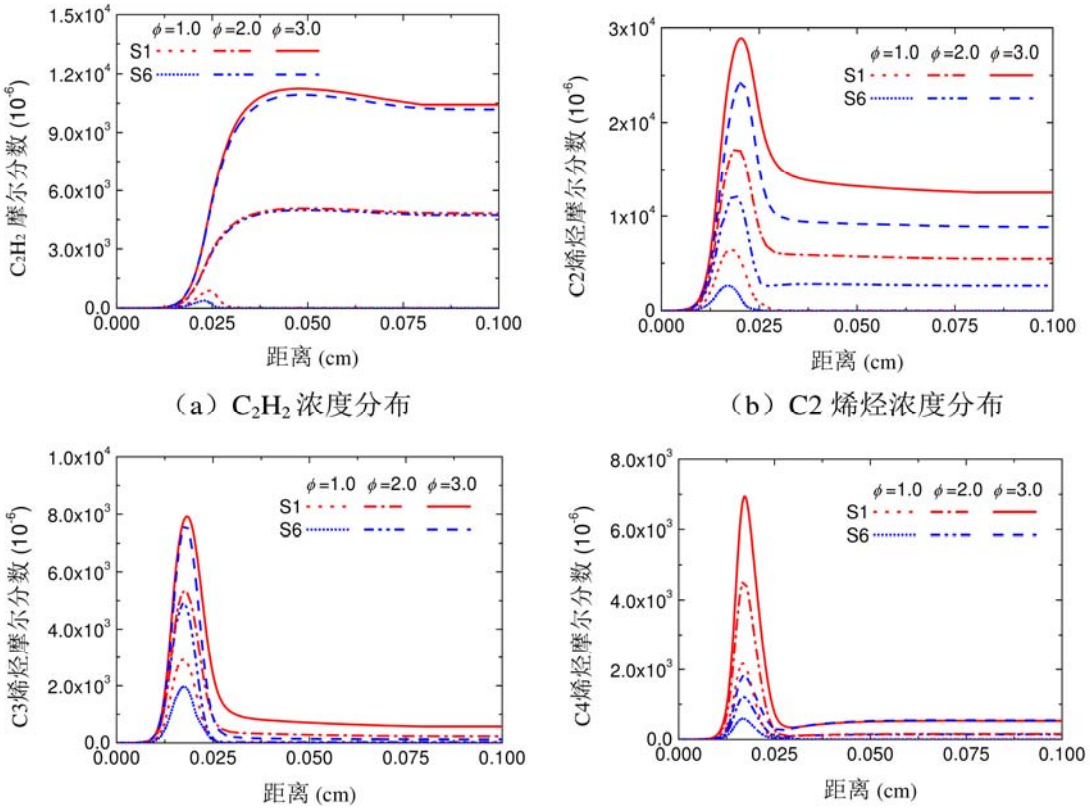
（a）A1 浓度分布　　（b）A2 浓度分布

（c）A1 浓度分布　　（d）A2 浓度分布

图 3.15 S1 和 S6 生成的 A1～A4 浓度分布

S6 中二异丁烯含量较 S1 减少了 10%，模拟计算得到的 A1 生成量与 S1 相比减少，与实测结果吻合。同时，S6 燃烧过程中生成的 A2、A3、A4 与 S1 相比减少了 20%，说明燃料中烯烃含量降低，能够有效减少燃烧过程中的 PAH 生成量。

为研究两种燃料 PAH 生成特性的差异，对 S1 和 S6 燃烧过程中小分子碳氢等 PAH 前驱物的浓度变化进行分析，如图 3.16 所示，S6 与 S1 相比，生成的乙炔和 C2～C4 烯烃等 PAH 前驱物浓度降低，尤其在高当量比情况下，差异更明显。



（a）C_2H_2 浓度分布　　（b）C2 烯烃浓度分布

（c）C3 烯烃浓度分布　　（d）C4 烯烃浓度分布

图 3.16 S1 和 S6 生成小分子碳氢等前驱物的浓度分布

二异丁烯（JC_8H_{16}）燃烧过程中首先发生碳碳键断裂反应，通过反应途径 $JC_8H_{16}\rightarrow C_4H_7\rightarrow C_3H_4\rightarrow C_3H_3/C_2H_2$ 迅速转化生成 PAH 的重要前驱物 C_3H_3 和 C_2H_2。由于二异丁烯本身的不饱和特性，因此与正庚烷、异辛烷等饱和烷烃相比，更容易形成不饱和烯烃和炔烃等 PAH 前驱物，并进一步通过加成反应生成 PAH。因此，S6 中烯烃减少，相应的小分子 PAH 前驱物浓度降低，导致 PAH 生成量相应减少。

比较 S6 和 S1，S6 裂解生成的不饱和烯烃和炔烃等 PAH 前驱物浓度明显降低，结果与图 3.17 所示的直喷汽油机使用 F6 和 F1 燃油的 TWC 前 VOC 试验结果一致。S6 生成的 A1～A4 浓度与 S1 相比也有不同程度的降低，该变化趋势与图 3.17 中 A1 的试验结果和图 2.19 中的 F1 和 F6 的颗粒态 PAH 成分的实测结果也完全一致。

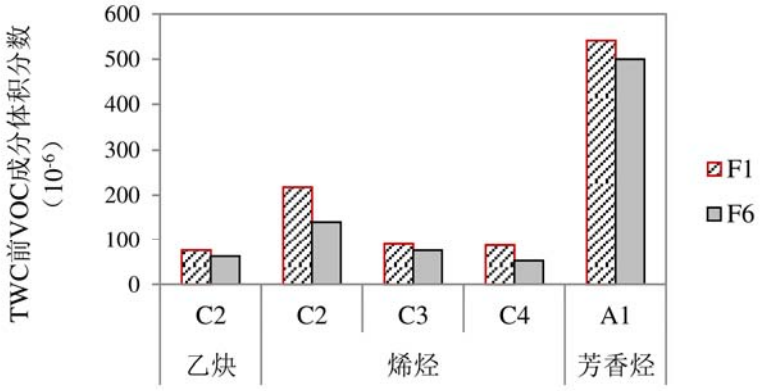
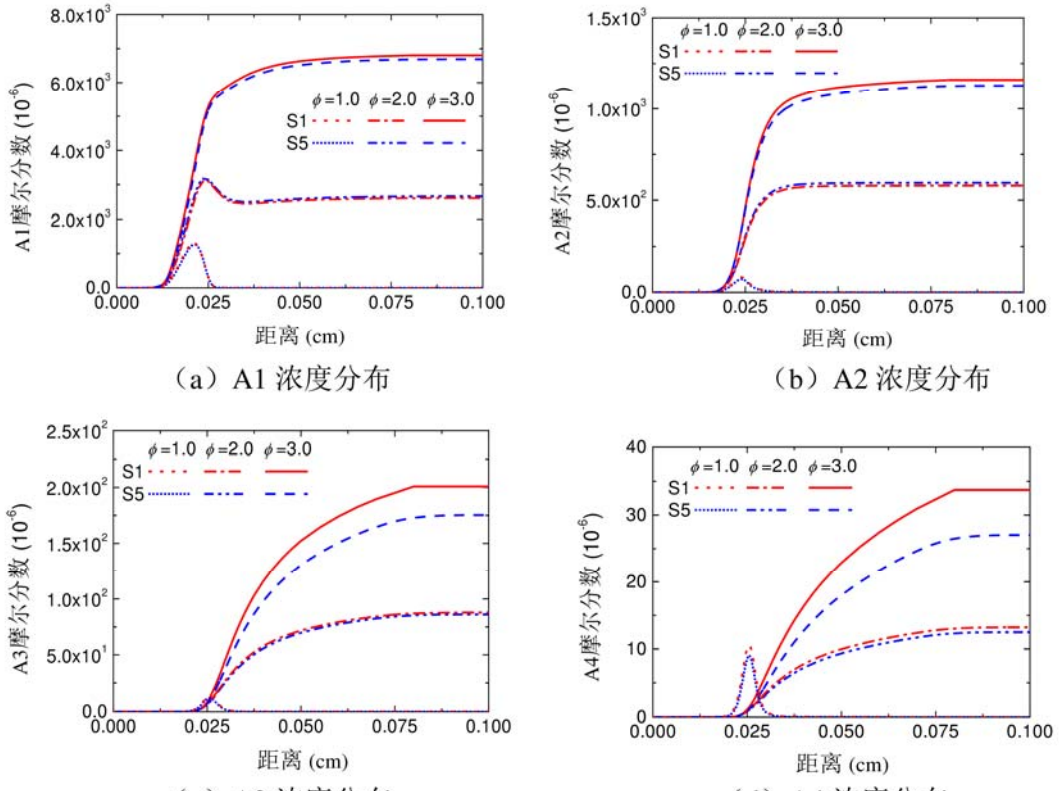


图 3.17 F1 和 F6 的 TWC 前 VOC 实测结果对比

因此，烯烃使颗粒排放增加的机理，是因为烯烃本身含有双键，更容易裂解生成乙炔、丙炔基等小分子前驱物，而较高浓度的乙炔、丙炔基使其通过加成反应生成 A1 的反应路径得到加强，并进一步通过 HACA 机理生成更多的 PAH。

3.4.3　乙醇含量

图 3.18 显示了 S1 和 S5 两种替代燃料在不同当量比条件下燃烧生成的 A1～A4 在火焰中的分布情况。



（a）A1 浓度分布　　（b）A2 浓度分布

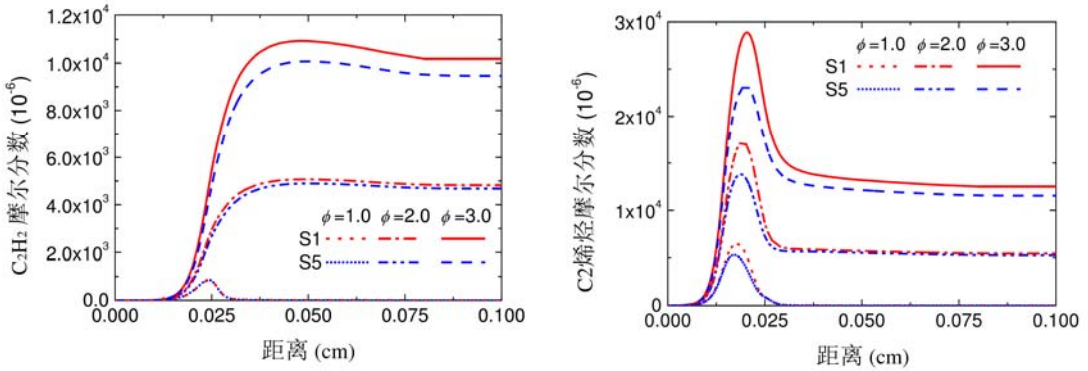
（c）A3 浓度分布　　（d）A4 浓度分布

图 3.18 S1 和 S5 生成的 A3 浓度分布

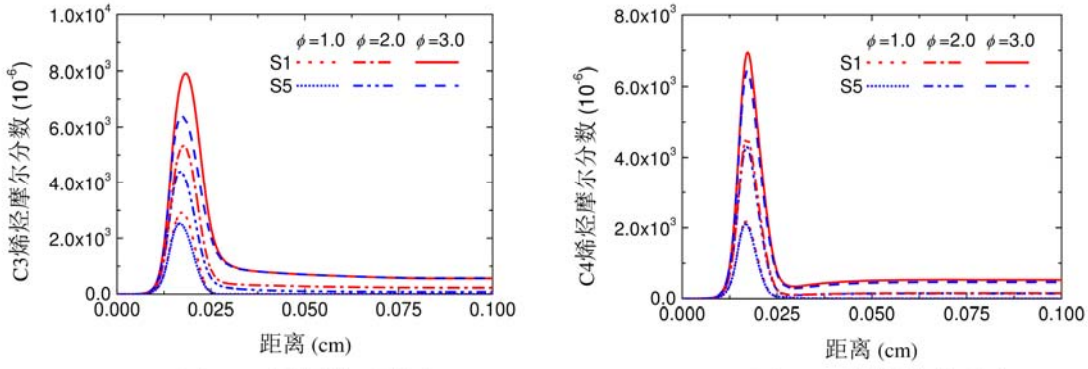
从图 3.18（a）可以看出，S5 和 S1 生成的 A1 随着当量比的增加而增加，同时两种燃料 A1 生成量较为接近。从图 3.18（b）～（d）可以看出，两种燃料燃烧过程中 A2～A4 生成量有较为明显的区别，S5 的 A2～A4 显著低于 S1。

由于 S5 中含有 10%乙醇，乙醇本身是含氧物质，在燃烧过程中会产生较多的含氧自由基对 PAH 起到氧化所用，同时，乙醇产生的含氧自由基也会对乙炔等小分子碳氢的 PAH 前驱物浓度产生影响，导致 PAH 生成减少[116,207,208]。模拟计算结果与文献[75]的研究结论一致，含氧燃料可减少 GDI 汽油机 PAH 排放。

图 3.19（a）给出了小分子物质 C_2H_2 的分布，可见，在高当量比条件下，S1 生成的 C_2H_2 浓度与 S5 相比增加了 10%。图 3.19（b）～（d）分别给出了 C2、C3 和 C4 的小分子烯烃的浓度分布，可见，S5 中加入乙醇对于 PAH 前驱物小分子碳氢消耗有重要作用。



（a）C_2H_2 浓度分布　　（b）C2 烯烃浓度分布



（c）C3 烯烃浓度分布　　（d）C4 烯烃浓度分布

图 3.19 S1 和 S5 生成小分子碳氢等前驱物的浓度分布

根据反应路径分析结果，乙醇燃烧过程中氧原子转移路径包括：$C_2H_5OH \rightarrow CH_3HCO/HOC_2/H_4O_2 \rightarrow CH_2HCO/OH \rightarrow CH_2CO/CH_2O/HO_2 \rightarrow HCO$[209]，因此 S5 中添加乙醇，使燃烧过程中的含氧活性自由基如 OH、HO_2 等增加，也相应增加了对 C_2H_2 等小分子 PAH 前驱物的消耗，导致 PAH 生成量有所降低。尽管本研究缺

少 F5 的 PAH 和 VOC 成分分析结果，但图 2.4 中 F5 比 F1 的颗粒物质量排放因子相对降低，也是对这一解释的支持。

3.5　汽油典型组分燃料的 PAH 生成特性

为了更全面地了解采用不同组分调和而成的市售汽油 PAH 生成特性，并研究不同类型烃组分（链烷烃、芳烃、烯烃）或含氧醇类燃料的 PAH 生成特性，对相同初始温度、压力和当量比条件下各代表性单组分燃料正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇的一维层流预混火焰 PAH 生成进行了数值模拟研究。其中初始温度 T=700K，初始压力 p=2MPa，当量比ϕ=3.0。

数值模拟结果如图 3.20 所示。由图可见，甲苯生成的 PAH 浓度显著高于其他燃料，A1 浓度（摩尔分数）为 10^{-2} 量级。因为相比其他燃料需首先裂解生成小分子物质和自由基，再进一步通过加成反应生成苯环，甲苯可以直接裂解生成 A1。二异丁烯生成的 PAH 浓度略低于甲苯，二异丁烯燃烧过程中生成的 A1 浓度（摩尔分数）为 5×10^{-3} 量级，根据前文分析，二异丁烯本身带有双键，裂解过程中更容易生成 PAH 前驱物小分子碳氢。正庚烷和异辛烷生成的 A1 浓度（摩尔分数）相当，为 10^{-3} 量级。乙醇生成的 A1 浓度（摩尔分数）明显低于其他燃料，为 10^{-4} 量级，主要是由于含氧醇类物质燃烧过程中产生大量含氧自由基，对 PAH 前驱物起到了消耗作用。

在 A1 的基础上生成 A2 的过程中，几种单组分燃料没有延续与 A1 相同的数量级趋势。正庚烷、异辛烷和二异丁烯生成的 A2 比 A1 低一个数量级，然而甲苯生成的 A2 与 A1 基本处于同一量级，说明甲苯通过自身苯环的相互作用更容易生成 A2。乙醇的 A2 生成量比 A1 低两个数量级，说明含氧醇类的不容易生成大分子 PAH。可以利用醇类这一特性，在汽油掺混乙醇，抑制汽油机碳烟排放。

几种单组分燃料的 A3 和 A4 生成量与 A2 具有类似规律，其中乙醇 A4 生成量非常小，未在图中显示。

因此，汽油代表性单组分燃料的 PAH 生成的规律，即汽油组分生成 PAH 的影响程度是：甲苯>二异丁烯>异辛烷和正庚烷>乙醇，与前文汽油替代燃料的 PAH 生成规律相吻合。综上所述，可得出通过中国油品质量改善排放的指导性意见，减少汽油机一次颗粒物排放，重点是控制汽油中的芳烃含量，其次是烯烃含量；通过在汽油中调入一定比例的烷基化组分和乙醇，可以明显改善 GDI 汽油机一次颗粒物排放。

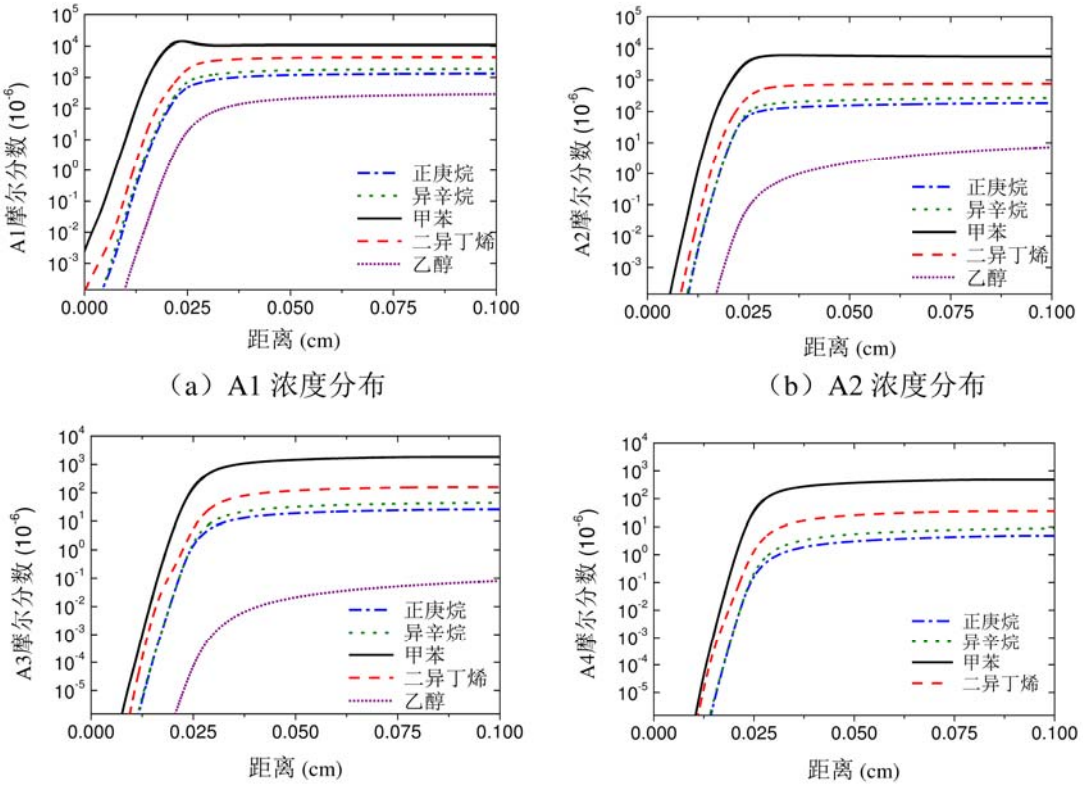
针对不同单组分燃料生成 A1 的反应路径分析结果表明，甲苯火焰中 R3.55 和 R3.56 反应对 A1 生成的贡献较大，而异辛烷、正庚烷、二异丁烯、乙醇预混火

焰中 R3.57 反应对 A1 生成的贡献较大。甲苯在氧化裂解过程中可以直接通过 R3.55 和 R3.56 反应生成 A1，而其它四种燃料则需要生成丙炔基（C_3H_3），然后通过 C_3H_3 环化反应生成 A1。因此，相同条件下甲苯更容易生成碳烟。

$$OC_6H_4CH_3 = A1 + H + CO \qquad R3.55$$

$$C_6H_5CH_3 + H = A1 + CH_3 \qquad R3.56$$

$$C_3H_3 + C_3H_3 = A1 \qquad R3.57$$



（a）A1 浓度分布　　（b）A2 浓度分布

（c）A3 浓度分布　　（d）A4 浓度分布

图 3.20 代表组分燃料的 A1～A4 浓度分布

基于上述分析，对异辛烷、正庚烷、二异丁烯、乙醇需要进一步分析其 C_3H_3 反应途径。由于二异丁烯本来存在 C=C 双键，二异丁烯预混火焰中燃料直接通过三个裂解反应（R3.58）生成 C_3H_3，而异辛烷、正庚烷、乙醇则需生成具有 C=C 双键的乙烯（C_2H_4），然后 C_2H_4 通过多步反应 R3.59 生成 C_3H_3。由此可见，烯烃比烷烃更容易生成碳烟。

$$JC_8H_{16} \rightarrow IC_4H_7 \rightarrow C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 \qquad R3.58$$

$$C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_3H_4 \rightarrow C_3H_3 \qquad R3.59$$

从图 3.21 可以看出正庚烷、异辛烷、乙醇、二异丁烯四种单组分燃料生成 PAH 前驱物 C_3H_3 的规律为：二异丁烯>异辛烷>正庚烷>乙醇，与四种单组分燃料 A1～

A4 生成量规律一致。

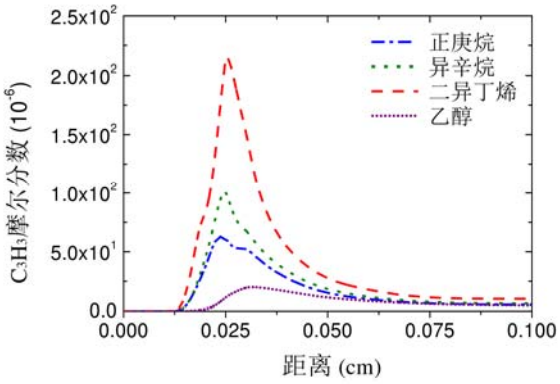


图 3.21 汽油代表性单组分燃料的 C_3H_3 浓度分布

3.6 小结

本章针对中国市场汽油构建了对应的替代燃料模型，并采用五组分替代燃料的 PAH 生成化学反应动力学机理对 S1、S2、S5、S6 四种替代燃料燃烧过程中 PAH 生成特性进行解析，得到以下几点结论。

（1）由于 S2 中甲苯含量较高，与 S1 相比，虽然在燃烧过程中生成的 C_2H_2 等小分子前驱物减少，但是 S2 的 PAH 生成浓度明显升高。这主要是由于 PAH 生成过程中，小分子前驱物通过加成反应生成 A1 与甲苯直接生成 A1 相比，后者的反应途径在汽油芳烃含量高的情况下得到加强。因此，汽油中芳烃含量增加，导致颗粒物排放增加的影响机理是：汽油中芳烃含量增加，使芳烃通过氧化裂解生成 A1 的反应路径得到加强，同时各种烃组分裂解生成小分子自由基、然后通过加成反应生成 A1 的反应路径相对减弱，从而导致直喷汽油机生成的 PAH 显著增加，颗粒物排放增加。

（2）S1、S5 和 S6 三种燃料的甲苯含量相同，因此小分子前驱物的加成反应是三种燃料燃烧过程中生成不同浓度 PAH 的主要影响因素。S6 的烯烃含量比 S1 降低，由于烯烃的双键结构更容易生成乙炔、丙炔基等小分子前驱物，因此随着汽油中烯烃含量降低，S6 燃烧过程中生成的 C_2H_2 等小分子碳氢 PAH 前驱物减少，导致 PAH 生成减少。

（3）S5 比 S1 增加了 10%的乙醇，由于乙醇燃烧过程中产生了更多的含氧自由基，对 PAH 及前驱物的消耗有重要作用，因此 S5 燃烧过程中生成的 PAH 较少。

（5）通过研究代表性单组分燃料正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇的燃烧过程中 PAH 的浓度分布，发现汽油代表性单组分燃料的 PAH 生成规律，即汽油组分生成 PAH 的影响程度是：甲苯>二异丁烯>异辛烷和正庚烷>乙醇。

第4章　汽油组分对二次颗粒物生成影响的研究

研究汽油组分对机动车尾气（TWC 后）二次颗粒物生成的影响，既需要具备石油化工技术背景和不同油品的设计调配能力，又需要具备发动机台架或转毂试验的机动车排放控制和测试能力，还需要具备采用烟雾箱实验对机动车尾气二次颗粒物生成进行模拟和测定能力，因此需要综合石油化工、车辆工程和大气环境化学的跨学科研究。目前汽油组分对 PFI 和 GDI 汽油车尾气二次颗粒物生成影响的研究还很薄弱，缺乏采用烟雾箱实验考查汽油组分对汽油车一次和二次颗粒物生成的系统性研究。

本章构建了汽油车转毂排放与烟雾箱实验相结合的机动车尾气一次和二次颗粒物测试系统，在实际大气浓度水平和大城市实际道路驾驶工况类似的条件下，研究不同芳烃含量汽油对 PFI 和 GDI 汽油车尾气的一次排放特性和二次颗粒物生成的影响，对汽油车尾气二次颗粒物生成进行估算，以评估在长时间静稳气团的控制下汽油车排放对环境大气 PM2.5 的影响，并为从源头控制改善大城市 PM2.5 污染提供数据支持和参考意见。

4.1　试验条件

本研究构建了研究汽油机尾气二次颗粒物生成的试验系统，如图 4.1 所示。该试验系统主要包括三部分：（1）试验车辆以及整车转毂试验系统，主要用于产生机动车尾气并测量其一次排放；（2）室外烟雾箱及二次颗粒物试验系统，可模拟汽油车尾气在环境大气中转化生成二次颗粒物的过程，并对试验过程中烟雾箱里面的气态污染物和颗粒物浓度进行实时测量。

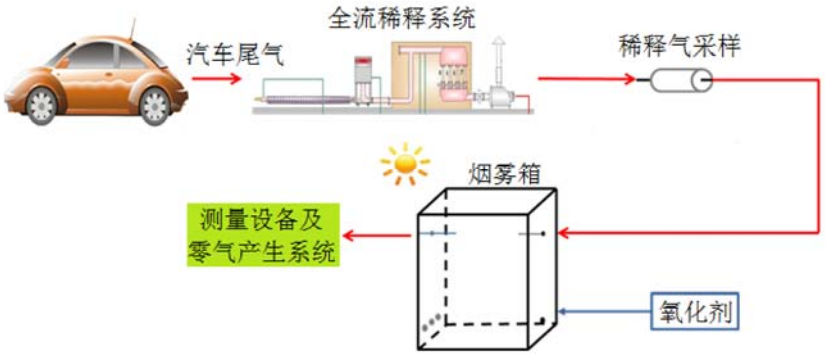


图 4.1 汽油车尾气二次颗粒物生成趋势研究的试验系统示意图

4.1.1　试验车辆

本研究选取了一辆 GDI 汽油车和一辆 PFI 汽油车进行试验。两辆试验车均为合资品牌汽车，在中国汽车市场保有量较高，代表当前中国大城市在用汽车的典型技术水平。均安装有三效催化器，其中，GDI 汽油车满足国 5 排放标准，PFI 汽油车满足国 4 排放标准。发动机主要技术参数如表 4.1 所示。选用不同芳烃含量的两种汽油（F1 和 F2）作为试验燃油，基本参数如表 2.3 所示。其中，PFI 车辆使用 F1 和 F2 汽油的烟雾箱实验全部完成，由于试验资源限制，GDI 车辆仅完成了使用 F2 油品的烟雾箱实验。

表 4.1　试验车辆的主要技术参数

参数	PFI 发动机	GDI 发动机
型式	直列四缸	直列四缸
缸径（mm）	81.0	74.5
冲程（mm）	87.3	80.0
排量（L）	1.799	1.395
压缩比	10.5:1	10.5:1
喷油形式	进气道喷射	缸内直喷
进气方式	自然吸气	涡轮增压
额定功率(kW)/转速（r/min）	103/6300	110/5000~6000
最大转矩(N•m)/转速(r/min)	174/4300	250/1750~3000
燃油标号	93#及以上	92#及以上
排放标准	国 4	国 5

4.1.2　试验系统

一次和二次排放测试系统如图 4.2 所示。转毂由美国宝克公司制造，直径 1.2m，测功机功率 149kW，最高车速可达 200km/h。机动车尾气经环境空气全流稀释后，由定容采样系统（Constant Volumne Sampling，CVS）和排气分析仪进行采样测量，并根据车辆运行工况条件分析得到尾气污染物的一次排放因子。全流稀释系统由日本 Horiba 制造，共有 3、4、6、7m^3/min 四个流量计，最大流量 20m^3/min。CVS 由日本 Horiba 制造，共有 3 对 6 个气袋，每个气袋容积 90L，1、2、3 为背景环境气袋，4、5、6 为稀释混合气采样气袋。排气分析仪也是日本 Horiba 制造，可检

另外通过 AVL SPC472 微粒采集系统，分别采用 Teflon 滤膜与石英滤膜对 CVS 稀释后的尾气进行颗粒物采样，SPC472 的稀释倍数是 2 倍。对滤膜进行分析得到一次颗粒物质量（PM）、有机碳（OC）和元素碳（EC）、无机离子、有机组分（OM）和多环芳烃（PAH）成分等。同时采用 Cambustion 公司生产的 DMS500 快速微粒分析仪对汽油机的颗粒物数量（PN）排放和粒径分布进行测量。颗粒物测量分析方法和设备如 2.1.1 小节所述，不再赘述。

同时将 CVS 一级稀释后的尾气注入烟雾箱，然后将烟雾箱置于集装箱顶部。集装箱内部是二次颗粒物测量系统。烟雾箱及集装箱外观实物如图 4.3 所示。

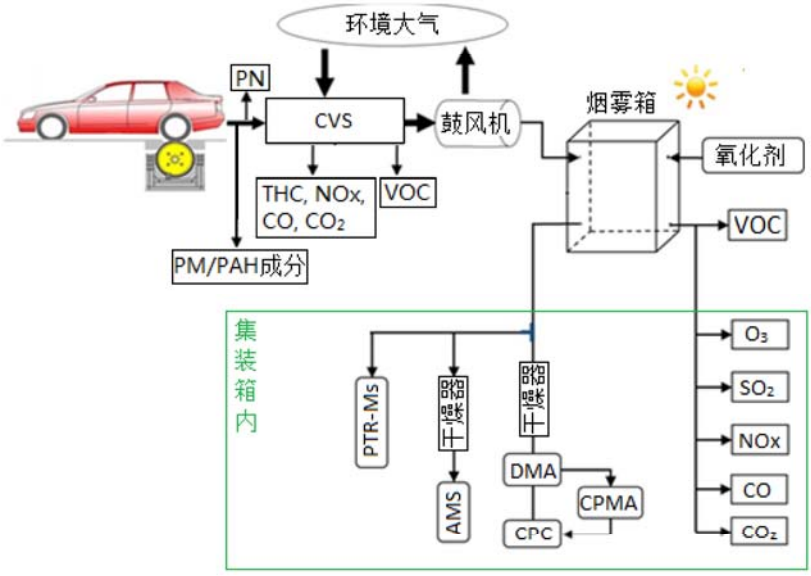


图 4.2　一次和二次排放测量系统



图 4.3　烟雾箱及集装箱照片

烟雾箱设计目的，是为了研究与实际环境大气光照强度、温湿度等相同或相似实验条件下，排放源的颗粒物老化及二次颗粒物生成过程。本研究采用太阳光

作为光化学反应的光源，采用的烟雾箱由美国德州农机大学设计，容积约为 1.2m^3。烟雾箱由两层材料组成，材料具有良好的高紫外光穿透性，外层是 5.6mm 厚度的聚丙烯支架，用于支撑整个烟雾箱；内层为 Teflon 材料，厚度 0.13mm，该材料惰性强，基本不会摄取气态物质[210]，是大多数烟雾箱的首选壁面材料。两层材料之间有一定的间隙，用于烟雾箱实验过程中通入离子化空气，中和 Teflon 壁面上产生的静电，减少由于静电作用导致的颗粒物壁面效应影响。

本研究采用二次颗粒物测量系统对试验过程中烟雾箱内气态污染物以及颗粒物的浓度变化进行实时测量。这些实时测量仪器设备均置于集装箱内，如图 4.2 所示。采用由颗粒物计数器（Condensation Particle Counter，CPC）和差分电迁移粒径筛分仪（Differential Mobility Analyzer，DMA）组成的扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪（Scan Mobility Particle Sizer，SMPS）以及颗粒物质量分析仪（Centifugal Particle Mass Analyzer，CPMA）可测定颗粒物的粒径和质量[39]。采用气溶胶质谱仪（Aerosol Mass Spectrometer，AMS）测量颗粒物化学组成，采用质子转移反应质谱仪（Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry，PTR-Ms）在线测量烟雾箱内 VOC 成分及浓度，采用气体污染物测试仪器实时测量 NO_x、O_3、CO、SO_2、CO_2 等。

另外，本研究还采用了 2.1.2 小节所述的 VOC 采样系统及分析方法，对稀释尾气及烟雾箱实验过程中不同时刻的烟雾箱内气体进行在线采样，对 VOC 成分进行离线分析。

4.1.3　测量分析仪器

该研究中使用的使用仪器及测量参数指标如表 4.2 所示。其中 Horiba 气体分析仪、AVL SPC472 颗粒物采样及 OC/EC、ICS-2000 离子色谱仪、气相色谱质谱仪（GCMS）分析颗粒物成分及 PAH 成分，GCMS/FID 分析 VOC 成分等，都已在 2.1.2 小节中介绍。下文仅介绍烟雾箱中颗粒物数谱、质谱及化学组成分析设备。

（1）颗粒物数谱分析

本研究采用扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪（SMPS）实时测量烟雾箱中颗粒物的数浓度粒径谱分布[39]。SMPS 系统主体由差分电迁移粒径筛分仪（DMA）和颗粒物计数器（CPC）组成。荷电的气溶胶粒子进入 DMA 后，根据不同电迁移率分离颗粒物，然后进入 CPC 计数。该 SMPS 系统测定颗粒物的托克斯粒径，粒径范围为 15～600nm，时间分辨率为 5 分钟。在每次测量前后，用澡膜流量计校正 DMA 的鞘气流量和 CPC 流量，并用不同大小的聚苯乙烯小球确认 DMA 粒径筛选准确度。

表 4.2 测量仪器技术参数

仪器	观测参数	时间分辨率	仪器公司
Horiba 排放分析仪	SO2/NO_x/CO/THC/CO_2	1 秒	Horiba
DMS500	PN 及粒径分布	0.1 秒	Cambustion
AVL SPC472 颗粒物膜采样	PM	离线分析	AVL
OC/EC 分析仪	OC/EC	离线分析	Sunset Lab.
ICS-2000 离子色谱仪	无机离子	离线分析	Dionex
GCMS	PAH	离线分析	安捷伦
AMS	颗粒物化学组分	5 分钟	Aerodyne
SMPS	颗粒物数谱分布	5 分钟	TSI
CPMA	颗粒物质量	10 分钟	-
PTR-Ms	VOC 浓度	1 分钟	Ionicon Analytik
GCMS/FID	VOC 成分	离线分析	-

轴心旋转，而旋转所导致的向心力与电场力反向。当向心力与电场力达到平衡时，带电颗粒物可被计数器 CPC 检测到。电压 V 越大，颗粒物的质量也越大。

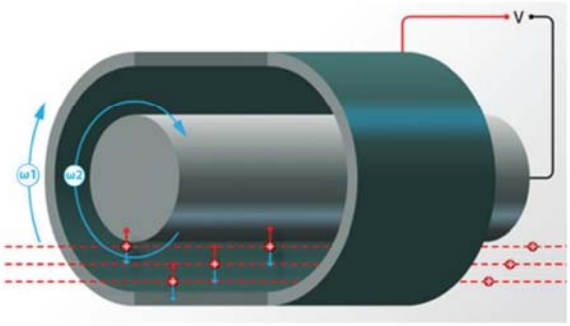


图 4.4 CPMA 内部结构示意图

（3）颗粒物化学组成分析

本研究采用高分辨率飞行时间气溶胶质谱（AMS）测定烟雾箱中颗粒物化学组成。该仪器由美国 Aerodyne 公司研制，能快速、实时、准确地分析和测量真空动力学粒径介于 60～600nm 之间的气溶胶化学组分，包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐、氯离子和有机物等。气溶胶飞行时间质谱仪常用于大气环境、生物、化工等领域研究，较少用于汽油车尾气颗粒物成分的实时分析。

AMS 测量原理如图 4.5 所示。在进样口处，颗粒物首先要通过限流孔和真空动力学透镜。真空动力学透镜由 6 个机械限流镜片组成，用于聚焦和使颗粒物加速达到在真空飞行区域所需要的飞行速度，然后进入 AMS 的颗粒物飞行区域。颗

真空动力粒径。



真空环境下，颗粒物中的可挥发性组分在撞击到蒸发器上后会快速蒸发，并被电子轰击电离形成离子碎片，最终被质谱检测得到化学组成信息。本研究使用的高分辨率飞行时间质谱仪对质荷比（m/z）的分辨率可以高达 3000～5000。

测量时需要对 AMS 进行气密性检查、流量校正、电离效率校正、粒径校正等。另外，由于气态 CO_2 浓度对 AMS 中 m/z 44 的峰影响很大，需要输入不同时间的尾气 CO_2 的浓度，去除 CO_2 的影响。

4.2　试验方法及步骤

本研究的整车测试循环工况，采用中国环境保护部机动车排污监控中心 2013

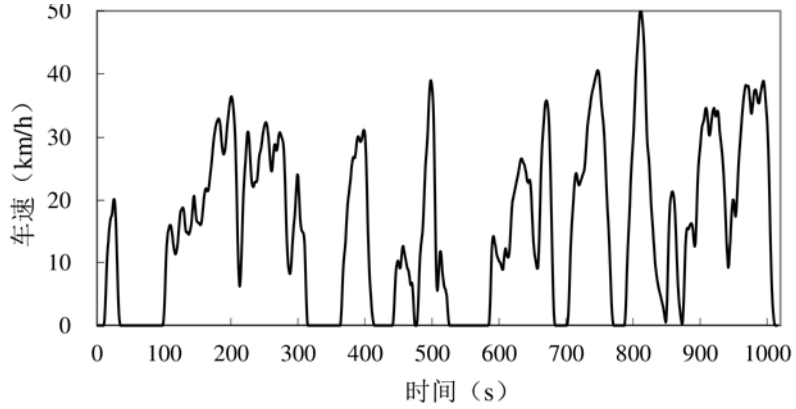


图 4.6 北京城市循环

试验前先将车静置至少 10 小时，在浸车及整车转毂试验期间，保持测试间的温度为 20~30°C，保持空气绝对湿度 $H_{(水/干空气)}$（g/kg）为 5.5~12.2。

本研究烟雾箱实验只对试验车辆在冷启动北京城市循环下的尾气排放进行研究，每天进行一次。本研究所用烟雾箱便于移动，先将遮光的烟雾箱置于 CVS 后

烟雾箱内的 VOC、NO_x、SO_2 等气态污染物。使用零气清洗烟雾箱的清洗时间至少为 12 小时。

2）实验开始前，将烟雾箱搬运到整车转毂试验台旁边。在整个北京城市循环试验过程中（约 17 分钟），持续在 CVS 后将一级稀释后的机动车尾气以 5.5 L/min

持烟雾箱内的气压与外界大气压平衡。

6）实验结束后，断开所有仪器，将遮光罩盖上，通入零气冲洗烟雾箱，准备下次实验。

每次烟雾箱实验的整个过程持续约 6 小时。烟雾箱实验的具体流程，如表 4.3

测量	集装箱顶	否	间断	部分间断	4~5
清洗	集装箱顶	否	是	否	>12

4.3　汽油组分对一次和二次颗粒物生成的影响

经过两年夏天多次烟雾箱实验方法摸索，成功确定了汽油车尾气的烟雾箱实验方法[211]，完成了本研究相关的 5 次有效汽油车尾气烟雾箱实验，其中 PFI 汽油车使用 F1 和 F2 燃油各两次烟雾箱实验，GDI 汽油车使用 F2 燃油一次烟雾箱实验。

表 4.4 给出了 5 次有效烟雾箱实验的实验条件及主要技术参数。烟雾箱实验的暴露时间一般为 4～5 个小时，相当于北京实际大气中约 4 天左右的时间尺度，表明本研究所得到的 SOA 生成潜势可以表征在长时间静稳气团控制下汽油车对环境 PM2.5 的贡献。

4.3.1　汽油组分对一次排放特性的影响

汽油车一次排放中，除一次颗粒物排放外，NO_x 与有较大光化学活性的非甲

烷碳氢（如 PAH 等半挥发性 VOC 和单环芳香烃类 VOC 等）都是形成 PM2.5 的重要前驱物。本章重点研究汽油车尾气 VOC 的 SOA 生成，不关注尾气 NO_x 二次转化生成硝酸盐等二次颗粒物。因此，本小节将着重分析试验车辆尾气排放（TWC 后）的一次颗粒物质量、数量、PAH、常规气体污染物和 VOC。

表 4.4　汽油车尾气烟雾箱实验条件及技术参数

实验条件及参数	PFI-F1-1	PFI-F1-2	PFI-F2-1	PFI-F2-2	GDI-F2-1
车型	PFI	PFI	PFI	PFI	GDI
油品	F1	F1	F2	F2	F2
试验日期	2015.08.26	2015.08.27	2015.08.29	2015.09.02	2015.08.04
实验室温度(°C)	24.3	22.7	24.0	23.4	28.8
实验室绝对湿度 (g/kg)	9.6	8.3	8.8	7.1	11.5
THC/NO_x	9.2	10.2	7.5	7.2	12.4
氧化剂	H_2O_2	H_2O_2	H_2O_2	H_2O_2	O_3
尾气在烟雾箱内稀释倍数	15.73	14.52	15.3	15.05	14.00

PFI 和 GDI 汽油车使用 F1 和 F2 燃油的一次颗粒物排放因子如图 4.7 所示。由于不同汽油车使用不同燃油在北京城市循环下的油耗有较大区别，PFI 使用 F1 的冷启动循环平均油耗是 11.24 L/100km，使用 F2 的平均油耗是 11.47 L/100km，GDI 使用 F2 汽油的平均油耗是 8.26 L/100km，因此将排放结果用循环平均油耗进行归一化处理，得到排放因子。

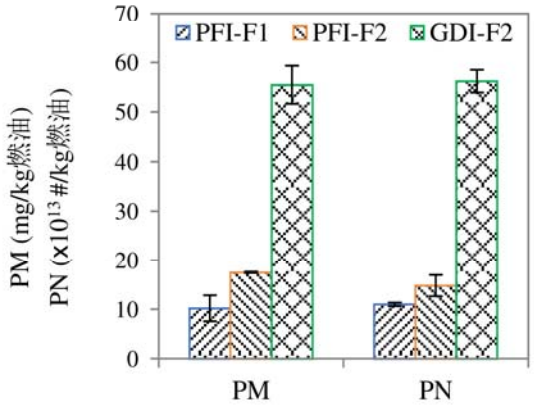


图 4.7 PFI 和 GDI 汽油车的 TWC 后一次颗粒物质量和数量排放因子

F2 燃油比 F1 的芳烃含量上升 8.2%（体积分数），使 PFI 汽油车在冷启动北

京城市循环下的一次颗粒物质量排放因子比 F1 增加 71%，颗粒物数量排放因子增加 35%。在使用相同汽油（F2）的条件下，GDI 汽油车的一次颗粒物质量排放因子是 PFI 汽油车的 3.2 倍，PN 排放因子是 PFI 汽油车的 3.8 倍。试验结果与 2.4 小节的结论一致：高芳烃含量的 F2 汽油，显著增加汽油车的一次颗粒物质量和数量排放；GDI 汽油车的颗粒物质量和数量排放显著高于 PFI 汽油车。

PFI 和 GDI 汽油车使用 F2 燃油在冷启动北京城市循环工况下的尾气排放（三效催化器后）颗粒物化学组成及质量平衡，如图 4.8 和图 4.9 所示。可见，在冷启动北京城市循环工况下，PFI 汽油车的一次有机物（POM）占 TWC 后一次颗粒物约 70%，元素碳（EC）约 4%；其中可解析有机物（Q-POM）约为总 POM 的 10%，主要是正构烷烃、正构烷酸和芳香酸等。

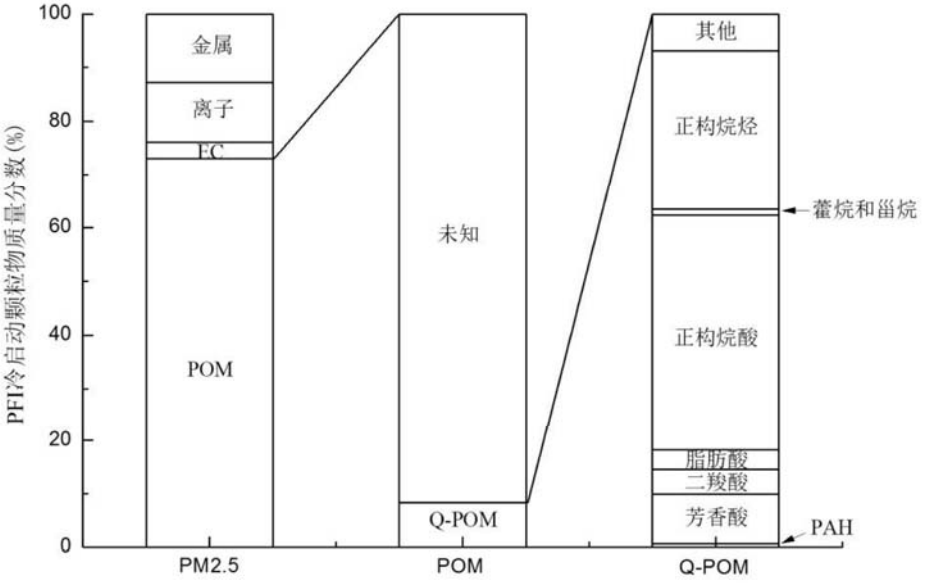


图 4.8 PFI 使用 F2 燃油的 TWC 后一次颗粒物质量平衡

GDI 汽油车的 POM 占 TWC 后一次颗粒物的约 58%，EC 约 40%，只有少量的离子和金属；其中可解析有机物约为总 POM 的 10%，主要是多环芳烃（PAH）、芳香酸和二羧酸等。GDI 汽油车的化学组成和质量平衡与图 2.14 的发动机台架试验结果基本一致，不过，GDI 汽油车在冷启动北京城市循环下的可解析有机物比例，远低于图 2.14 在 2000r/min、50%负荷稳态工况下的有机物可解析比例，可能是因为发动机型不同、以及热机稳态和冷启动瞬态循环工况的差异。

对比 PFI 和 GDI 汽油机的一次颗粒物化学组成，两者明显不同，GDI 的 EC 和 PAH 比例显著高于 PFI，GDI 的 EC 百分比是 PFI 的约 10 倍，颗粒态 PAH 排放总浓度是 PFI 的 16 倍。

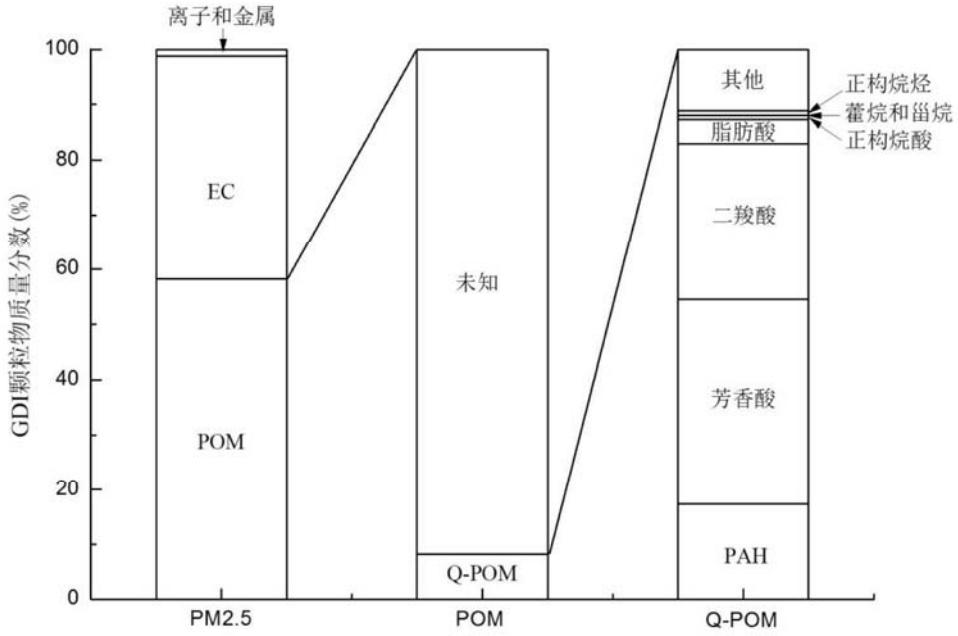


图 4.9 GDI 使用 F2 燃油的 TWC 后一次颗粒物质量平衡

GDI 和 PFI 汽油机的 TWC 后颗粒态 PAH 浓度如图 4.10 和 4.11 所示。显而易见，GDI 汽油机 TWC 后的颗粒态 PAH 各成分浓度高于 PFI，与骆路胜等人[98]的研究结论一致。GDI 的颗粒态 PAH 以三个环（A3）和四个环（A4）为主，主要是菲、荧蒽、蒽、芴、芘、二苯并呋喃等。基于滤膜采样分析 GDI 汽油车 TWC 后颗粒态 PAH 成分分布与图 2.19 发动机 TWC 前的大体一致，但各 PAH 组分浓度比图 2.19 低 1 个数量级。究其原因有两个方面。主要原因是三效催化器对 PAH 有转化效果，排气经过三效催化器后 PAH 浓度降低。另一方面原因是，稀释倍数对 PAH 热力学相平衡的影响。2.5 小节中颗粒物滤膜采样的稀释倍数是 5 倍。本章整车转毂试验尾气经 CVS 稀释（平均稀释倍数约为 20 倍）后、再经 AVL 472 稀释 2 倍进行颗粒物膜采样，因此转毂实验的稀释倍数约为 40 倍。这些 PAH 属于半挥发态颗粒物，稀释倍数越大，半挥发态颗粒物蒸发越多，气固两相平衡越偏向气相[212]，PAH 以气态存在越多，用滤膜收集到的颗粒态 PAH 就较少。

PFI 和 GDI 汽油车在冷启动北京城市循环工况下的 TWC 后常规气态污染物排放因子如图 4.12 所示。PFI 汽油车使用高芳烃含量 F2 燃油的 CO 和 THC 循环排放因子比 F1 分别增长 46%和 56%，NO_x 排放因子比 F1 减少 22%，CO_2 排放因子比 F1 略有下降。在使用相同汽油（F2）的条件下，PFI 的 CO 和 THC 排放因子分别比 GDI 高 15%和 48%。

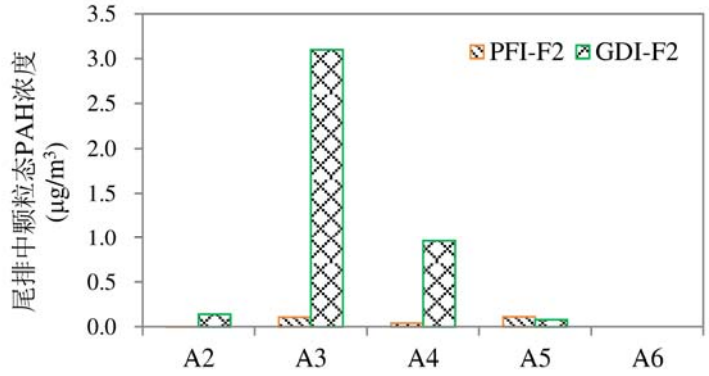


图 4.10 PFI 和 GDI 使用 F2 燃油的 TWC 后颗粒态 PAH 排放浓度

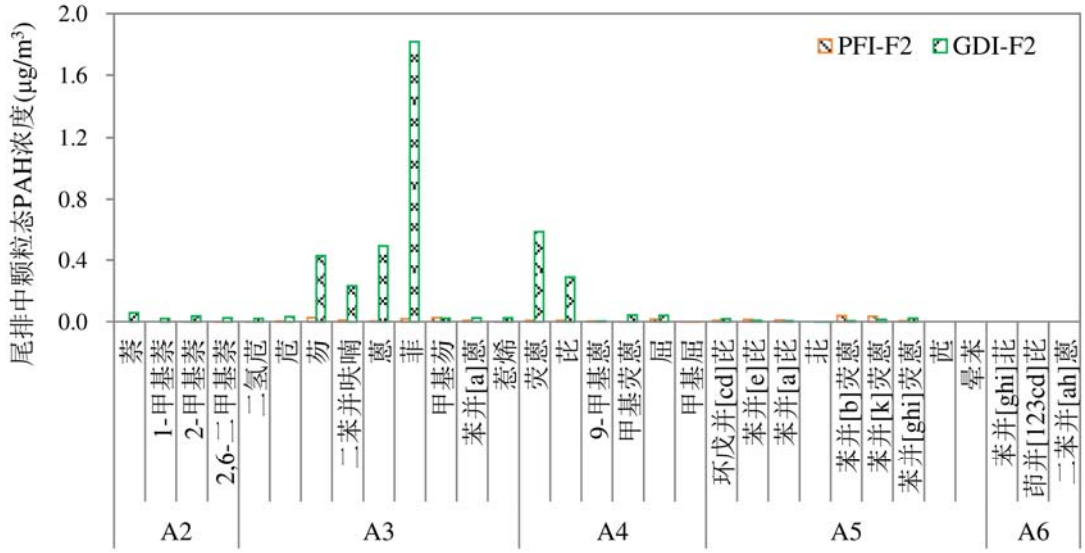


图 4.11 PFI 和 GDI 使用 F2 燃油的 TWC 后颗粒态 PAH 成分浓度

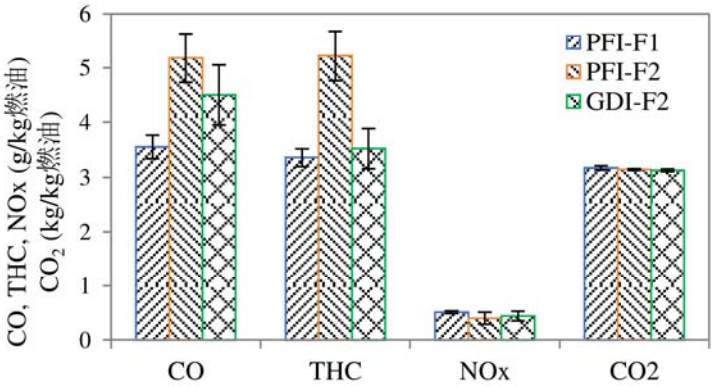


图 4.12 PFI 和 GDI 汽油车的 TWC 后气态污染物排放因子

采用 VOC 气罐采样及 GCMS/FID 分析方法，得到的 PFI 和 GDI 汽油车尾气

3.2 倍。PFI 汽油车使用 F2 燃油的总 VOC 浓度比 F1 高 46%，其中芳香烃和烯烃类 VOC 的排放比 F1 分别高 43%和 143%。油品和车型对 VOC 影响趋势与 2.6.2 小节一致，汽油中芳烃含量高，显著增加汽油车 VOC 排放；PFI 汽油车的 VOC 排放显著高于 GDI 汽油车，影响程度因车型和测试循环而异。汽油中的芳烃含量增加，芳烃组分分子结构紧密，较难分解，容易导致不完全燃烧，是影响汽油机 VOC 排放的关键因素。

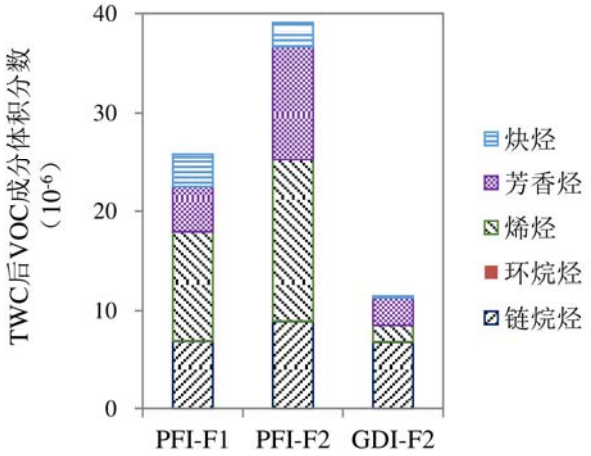


图 4.13 PFI 和 GDI 汽油车 TWC 后的 VOC 浓度

本研究对汽油车尾气 VOC 进行分析得到 66 种 VOC 成分，按烃类和碳原子数进行归类，如图 4.14 所示。可见，尾气中 VOC 的成分主要是 C2～C4 烯烃、C6～C9 芳香烃、乙炔和少量 C2～C8 烷烃。使用相同燃油（F2）时，GDI 汽油车的 VOC 排放各物种浓度基本都显著低于 PFI 汽油车。

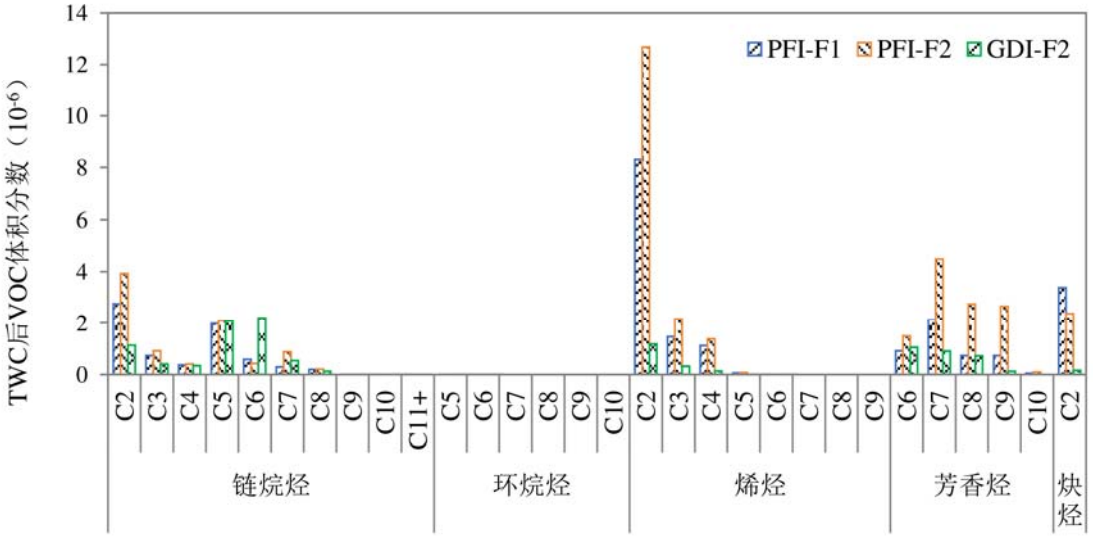


图 4.14 PFI 和 GDI 的 TWC 后 VOC 浓度

PFI 汽油车使用高芳烃含量 F2 燃油的 VOC 排放中，芳香烃、烯烃和烷烃的浓度都明显高于 F1，但乙炔含量明显低于 F1。这与第 2 章和第 3 章结论中高芳烃含量汽油对直喷汽油机 VOC 的影响不完全一致，高芳烃含量汽油使直喷汽油机 VOC 排放中的芳香烃增加，但小分子烯烃、乙炔、烷烃都减少。分析有两个方面原因。主要原因也是发动机排放在 TWC 前和 TWC 后的区别，三效催化器对 VOC 成分有转化作用。另一方面，PFI 汽油机在进气道喷油，基本可视为预混燃烧，不能完全照搬直喷汽油机 PAH 生成的化学反应动力学机理。建议在未来工作中开展汽油组分对 PFI 汽油机 VOC 生成影响的研究。

总体而言，本章中汽油组分对转毂试验条件下汽油车尾气一次排放特性影响与第 2 章汽油机台架试验的结论一致。高芳烃含量汽油，使汽油车一次颗粒物的质量、数量、THC 和 NO_x 排放因子显著增加，使 VOC 排放尤其是单环芳香烃类 VOC 排放显著增加。在相同试验条件下，GDI 汽油机的一次颗粒物质量、数量和 PAH 排放显著高于 PFI，常规气态污染物和 VOC 排放显著低于 PFI。

4.3.2　汽油组分对二次颗粒物生成的影响

本研究完成了 5 次有效汽油车尾气烟雾箱实验，其中 PFI 汽油车使用 F1 和 F2 燃油各两次烟雾箱实验，直喷汽油车使用 F2 燃油一次烟雾箱实验。烟雾箱内二次颗粒物质量浓度，经过壁面损失校正和稀释校正后（校正方法详见文献[211]），用循环油耗进行归一化处理，得到二次有机气溶胶（SOA）生成因子。5 次试验的 SOA 生成因子随暴露时间的变化如图 4.15 所示，蓝色分别代表 PFI 汽油车使用 F1 燃油的两次烟雾箱实验（PFI-F1-1 和 PFI-F1-2），橙色分别代表 PFI 汽油使用 F2 燃油的两次烟雾箱实验（PFI-F2-1 和 PFI-F2-2），绿色代表 GDI 汽油车使用 F2 燃油的 SOA 生成因子（GDI-F2）。显而易见，不同烟雾箱实验的 SOA 最大生成因子为：GDI-F2 > PFI-F2 > PFI-F1。

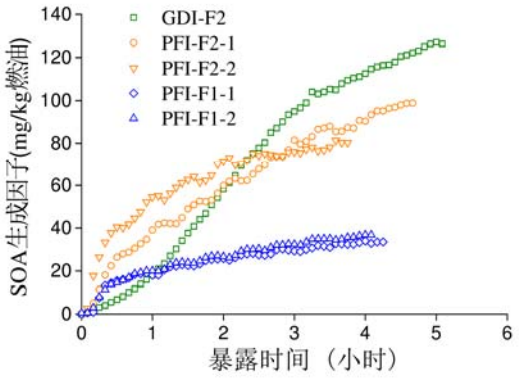
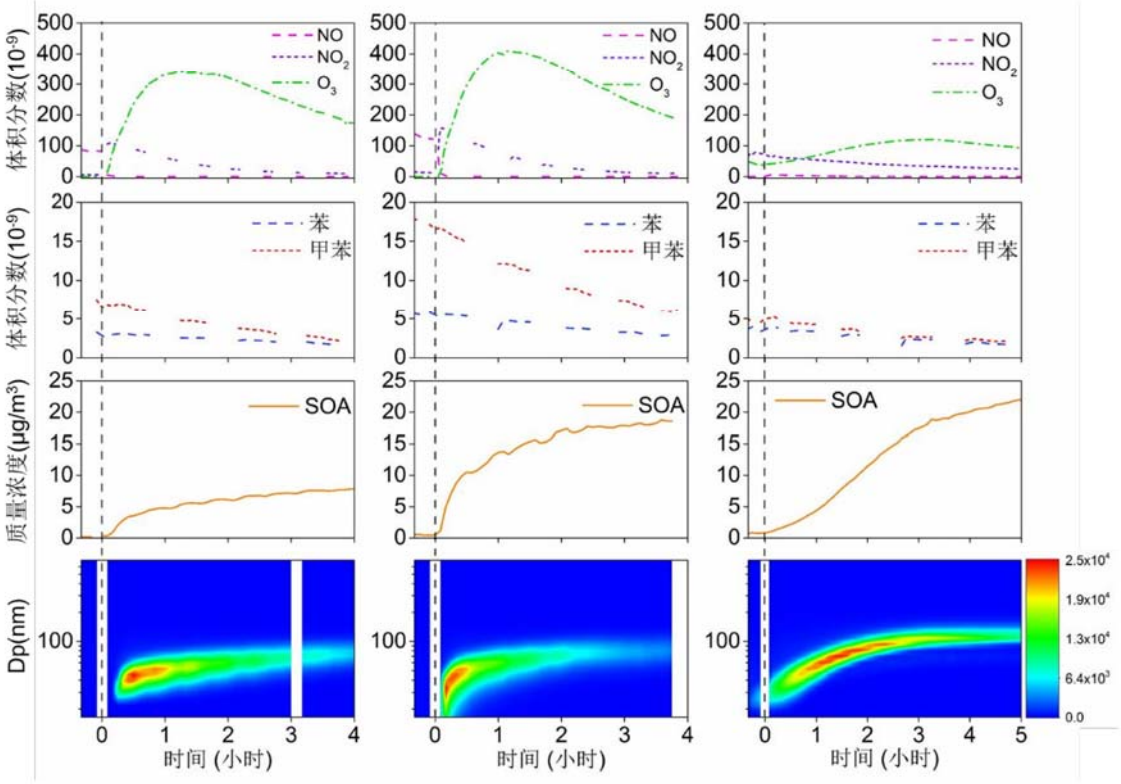


图 4.15 SOA 生成因子随暴露时间的变化

PFI 汽油车的油品对比试验均有两次重复性试验，SOA 生成情况表现出较好的一致性，不同实验之间的差别不超过 20%，表明烟雾箱实验重复性较好，实验结果可靠。

不同实验的 SOA 生成情况，可以通过尾气中的气态污染物和颗粒物在烟雾箱中的变化情况解释，如图 4.16 所示。O_3、NO 和 NO_2 与大气中产生光化学烟雾的光化学反应密切相关，是大气中 VOC 转化到 SOA 过程中的主要氧化剂[213]。苯和甲苯是 SOA 的重要前驱物[153,154]，由 PTR-Ms 测量得到。SMPS 实时测量得到的二次颗粒物数谱，并经过烟雾箱壁面损失修正和稀释修正得到 SOA 生成量。



（a）PFI-F1　　（b）PFI-F2　　（c）GDI-F2

图 4.16 PFI 和 GDI 汽油车尾气在烟雾箱中的变化情况

其中，t=0 是烟雾箱实验开始时间，即将烟雾箱的遮光罩移开的时间。PFI 汽油车的烟雾箱实验，加入了 H_2O_2 增强氧化氛围。H_2O_2 在太阳光下暴露时可光解生成大量的 OH 自由基，造就了较强的氧化气氛，OH 自由基可与 O_2 反应生成 O_3 和 H_2O[214]。机动车尾气中的 NO 被初始生成的 O_3 迅速氧化为 NO_2，O_3 浓度在 NO 全部被氧化为 NO_2 后迅速上升。NO_2 逐渐被氧化掉，生成 NO_3、HNO_3 等[214]，或者经过一系列光化学反应最终生成了过氧乙酰硝酸酯（PAN）等。

GDI 汽油车烟雾箱实验，加入 O_3 增强氧化氛围。由于 OH 自由基对 VOC 氧化的贡献高于 O_3[215]，因此，GDI 汽油车烟雾箱实验的尾气老化速度比 PFI 相对缓

慢一些。

以 PFI 汽油车使用 F1 燃油的烟雾箱实验为例，尾气注入烟雾箱后，烟雾箱中的 NO 和 NO_2 的浓度分别为 1.05×10^{-7} 和 6×10^{-9}（体积分数），与环境大气中重污染情况下的浓度相近。烟雾箱开罩后，NO 迅速被氧化为 NO_2，O_3 浓度在 NO 消耗殆尽后迅速上升，最高至接近 3.20×10^{-7}（体积分数），稍高于实际大气的峰值浓度。烟雾箱中初始状态下苯和甲苯的浓度分别为 3.3×10^{-9} 和 7.5×10^{-9}（体积分数），与实际大气浓度基本一致。在强氧化氛围下，苯和甲苯被迅速转化生成 SOA。因此，汽油车在冷启动北京城市循环下烟雾箱实验的气态污染物条件与环境大气比较相似，实验模拟得到的 SOA 生成能够基本反应机动车尾气在高污染条件下环境大气中的变化情况。

PFI 和 GDI 汽油车一次颗粒物质量（PM）和二次有机气溶胶（SOA）生成量对比如图 4.17 所示。PFI 汽油车使用 F2 燃油的一次 PM 相比 F1 增加 71%，SOA 生成量 155%。F2 燃油的一次 PM 显著高于 F1 的原因在前两章已经阐述。F2 燃油的 SOA 生成量显著高于 F1 燃油，主要由于汽油车使用 F2 燃油排放尾气 VOC 中的苯和甲苯分别是 F1 的 1.8 倍和 2.5 倍，苯和甲苯等单环芳香烃 VOC 是 SOA 生成的重要前驱物[139,153,154]，在强氧化氛围下被迅速转化生成 SOA，因此导致 PFI 汽油车使用 F2 燃油的 SOA 生成量显著高于 F1。

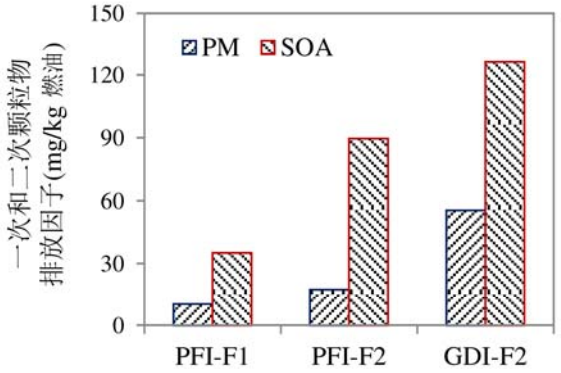


图 4.17 汽油车一次 PM 和 SOA 生成量比较

使用相同燃油（F2）的条件下，GDI 汽油车的一次 PM 是 PFI 的约 3.2 倍，SOA 生成量比 PFI 增长 41%。但是 GDI 汽油车一次 VOC 排放中苯和甲苯仅为 PFI 汽油车的约 60%和 30%，说明直喷汽油车的 SOA 前驱物除苯和甲苯等单环芳香烃 VOC 外，还有其他重要生成机制。根据第 3 章对直喷汽油机 PAH 生成化学反应动力学模拟计算结果，直喷汽油机使用高芳烃含量的 F2 汽油，会产生大量的 A2～A4 多环芳烃，其中 A2 多环芳烃生成量和 A1 单环芳烃是一个数量级。Chan 等人对低挥发性有机物等 SOA 前驱物研究发现，与单环芳香烃 VOC 相比， PAH 的 SOA 产

率是单环芳香烃 VOC 的 3～5 倍[137,155]。因此，推测 GDI 汽油车尾气的 SOA 生成机制，除单环芳香烃 VOC 等前驱物外，尾气中含量较高的半挥发性有机物（A2～A4 的多环芳烃）也是重要的 SOA 前驱物。

汽油车的 SOA 生成量显著高于一次颗粒物，这与 Huang 等人研究结论（中国重雾霾污染情况下二次颗粒物占 PM2.5 比例，显著高于一次颗粒物）一致[10]。PFI 汽油车的 SOA 生成量是一次 PM 的 3.4～5.1 倍，GDI 汽油车的 SOA 生成量是一次 PM 的 2.3 倍。SOA 生成与一次颗粒物不同，一次颗粒物主要受油品和发动机工况影响，SOA 则主要受尾气中前驱物影响，但影响程度的不确定性大，因太阳辐射和气象条件等环境因素而异。

如图 4.17 所示，GDI 汽油车无论是一次 PM 还是 SOA 生成量都显著高于 PFI 汽油车，也就是说直喷汽油车对 PM2.5 的贡献显著高于 PFI 汽油车，因此研究 PM2.5 需重点关注 GDI 汽油机的一次和二次颗粒物的影响，其次是 PFI 汽油车二次颗粒物的影响。

本研究利用高分辨率气溶胶质谱仪（AMS）测定了烟雾箱中二次颗粒物的化学组成。GDI 汽油车尾气在烟雾箱实验中生成的二次颗粒物化学组成如图 4.18 所示。可见，二次颗粒物主要以二次有机气溶胶（SOA）为主，占二次颗粒物总质量约 95%，硝酸盐仅占 4%左右，硫酸盐和铵盐都相对很少，可忽略不计。本研究中使用的汽油都满足国 V 汽油标准，硫含量小于 10mg/kg，汽油车尾气中的二氧化硫浓度低，烟雾箱实验初始时刻的二氧化硫浓度约为 1.6×10^{-9}（体积分数）。Huang 等[10]研究指出北京、上海、西安等城市环境大气中硫酸盐浓度为 10.8～26.2 $\times10^{-9}$（体积分数），相比而言本研究的烟雾箱试验中硫酸盐生成量低，远低于环境大气浓度。后续讨论中，将把烟雾箱中的二次颗粒物视做全部是 SOA。

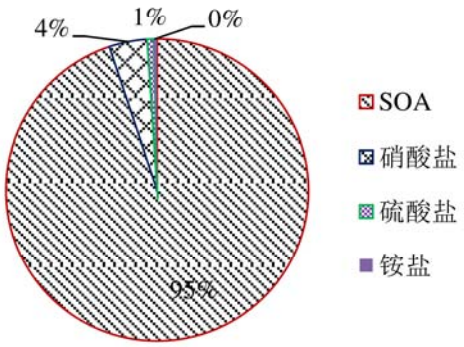


图 4.18 GDI 汽油车尾气的二次颗粒物化学组成

4.4　汽油车尾气的 SOA 生成估算

为了研究 PFI 和 GDI 汽油车尾气的 SOA 生成机制区别，同时弥补 GDI 汽油车缺少使用 F1 燃油烟雾箱实验的遗憾，本研究接下来探讨汽油车尾气 SOA 最大生成量估算方法。

烟雾箱中的 SOA 生成量估算方法如下：

$$S_{max} = \sum_{i} (C_{i,\ t=0} \times Y_i) \tag{4-1}$$

其中，S_{max} 是估算得到的 SOA 最大生成量，$C_{i,\ t=0}$ 是 VOC 物种的初始浓度，Y_i 是该 VOC 物种的 SOA 产率，即烟雾箱实验中的 SOA 生成量与 VOC 消耗量的比值[150,216]。各 VOC 物种的 SOA 产率数据引用已有文献数据[153]。

本研究采用 GCMS/FID 分析得到烟雾箱中 VOC 成分浓度，其中 C10 及以下的单环芳香烃，包括苯，甲苯，乙苯和二甲苯等 C8，丙苯和三甲基苯等 C9，间、对二乙基苯等 C10 芳香烃。本研究还不具备测量 VOC 中多环芳烃的条件。因此本研究仅根据单环芳香烃 VOC 等 SOA 前驱物进行 SOA 生成量估算。

此外，由于 VOC 氧化生成 SOA 产率对 NO_x 浓度非常敏感[154,217]，一些研究将 VOC 的氧化过程分为高 NO_x 环境（$VOC/NO_x = 0.3$）和低 NO_x 环境（$VOC/NO_x > 6$）两种情况进行讨论[135,218,219]。本研究中，VOC 与 NO_x 浓度比值约为 0.5，更接近于高 NO_x 情况，因此采用高 NO_x 条件下各物种 SOA 产率进行 SOA 生成量估算。

4.4.1　烟雾箱实验的 SOA 生成估算

直喷汽油车使用 F2 燃油烟雾箱实验中的 16 种单环芳香烃类 VOC 的初始浓度、SOA 产率以及据此估算的 SOA 生成量，如表 4.5 所示。苯、甲苯、二甲苯在高 NO_x 环境下的 SOA 产率数据来自于文献[153]，而其他 VOC 物种的 SOA 产率来自于文献[135]。考虑到烷烃和烯烃类 VOC 在气相氧化条件下的 SOA 产率要远低于单环芳香烃 VOC，因此本研究 SOA 生成估算没有考虑烷烃和烯烃类 VOC 的影响。

估算得到直喷汽油车使用 F2 燃油的 SOA 最大生成量是 6.3μg/m^3，是烟雾箱实验 SOA 实际生成量的 23%。采用相同方法得到 PFI 汽油车使用 F1 和 F2 燃油的 SOA 估算结果，分别是实测结果的 39%和 47%，与文献数据比较如图 4.19 所示。

本研究估算得到的 SOA 最大生成量与实测 SOA 的比例，显著低于 Nordin 等人[137]]和 Liu 等人[147]的研究结果。可能有以下几方面的原因。

（1）Nordin 等人[137]和 Liu 等人[147]的研究都是针对长时间怠速运转工况下的汽油车尾气。怠速工况下，汽油机不是理论空燃比燃烧，混合气偏浓，燃烧不完全，尾气排放中 HC 等气态污染物浓度显著高于理论空燃比工况，那么 VOC 各物

种的浓度也相对要高。

表 4.5　直喷汽油车 SOA 生成量估算

	VOC 成分	VOC 成分初始浓度 ($\times 10^{-9}$ 体积分数)	SOA 产率	SOA 生成量估算值($\mu g/m^3$)
C6	苯	3.762	0.28	3.668
C7	甲苯	3.283	0.11	1.423
C8	乙苯	0.919	0.08	0.348
	邻二甲苯	0.345	0.08	0.131
	间/对二甲苯	1.187	0.08	0.449
	苯乙烯	0.100	0.08	0.037
C9	1,3,5-三甲基苯	0.086	0.08	0.037
	1,2,4-三甲基苯	0.028	0.08	0.012
	1,2,3-三甲基苯	0	0.08	0
	邻乙基甲苯	0.042	0.08	0.018
	间乙基甲苯	0.139	0.08	0.060
	对乙基甲苯	0.061	0.08	0.026
	正丙苯	0.047	0.08	0.020
	异丙苯	0.032	0.08	0.014
C10	邻二乙苯	0	0.08	0
	间二乙苯	0	0.08	0

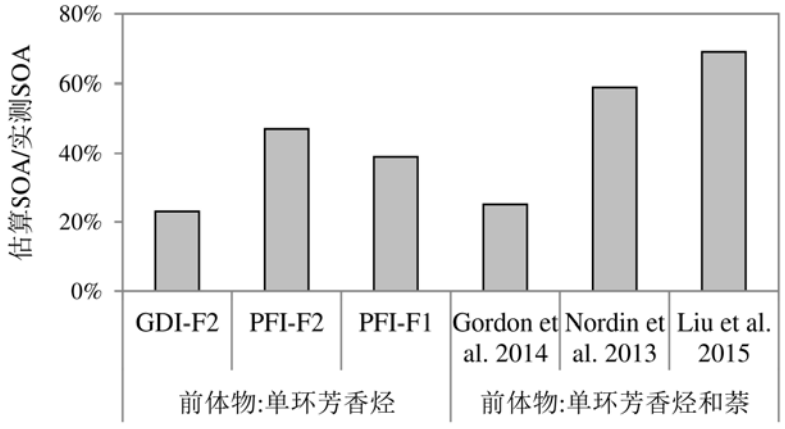


图 4.19 本研究估算 SOA 与实测 SOA 生成量的比值及与文献中数据的比较

（2）本研究没有测量 VOC 中萘的浓度。Nordin 等人的研究认为萘的 SOA 产率是乙苯的三倍[137]，Chan 和 Odum 等人的研究也认为萘是重要的 SOA 前驱物，且前驱物浓度和 SOA 产率可能很高[152,155]。根据 Nordin 等人和 Liu 等人的研究，5%～52%的 SOA 生成量可能源自萘的贡献[137,147]。由于本研究缺少了萘等 PAH 的 SOA 生成估算，所以 SOA 估算量所占比例相对较低。

（3）本研究的烟雾箱实验在夏季太阳光照强的大气环境下开展，同时加入臭氧或双氧水作为氧化剂，烟雾箱中氧化气氛更强，VOC 发生光化学反应生成 SOA 更加彻底。

不过，本研究与 Gordon 等人的研究结果相差不大。Gordon 等人[139]的研究试验方法与本研究大体类似，也是基于汽油车转毂排放循环试验，非怠速稳态工况，大部分试验车是 PFI 汽油车，仅有一辆试验车是 GDI 汽油车。由于 Gordon 等人[139]采用的测试汽油仅含有 23.8%体积分数的芳烃，而本研究的 F1 和 F2 燃油的芳香烃体积分数分别为 28.5%和 36.7%，根据前两章的研究结论，汽油芳烃含量增加会导致汽油车尾气的芳香烃类 VOC 浓度增加，那么根据单环芳香烃 VOC 估算得到的 SOA 生成量也会相应增加。所以对于使用 F1 和 F2 燃油的 PFI 汽油车来说，SOA 估算量与实测 SOA 生成量的比值比 Gordon 等人[139]的研究结果高，是合理的。

GDI 汽油机使用 F2 燃油的 SOA 估算结果与实测 SOA 的比值略低于 Gordon 等人[139]的研究结果，也是因为本研究缺少 VOC 中萘的分析数据，SOA 估算未考虑 PAH 半挥发性有机物。而萘是 GDI 汽油机尾气 PAH 的最主要成分，其次是 A3 和 A4 多环芳烃[123]。不过，本研究直喷汽油车使用的 F2 燃油芳烃含量高，比 Gordon 等人[139]使用的汽油芳烃含量高 13%（体积分数），生成单环芳香烃类 VOC 更多。因此，GDI 汽油机使用 F2 燃油的 SOA 估算结果与实测 SOA 的比值与文献[139]相差并不悬殊。

综上所述，本研究采用单环芳香烃类 VOC 进行 SOA 生成估算还是比较合理的。不过，由于本研究缺少半挥发性有机物（SVOC）的分析，如多环芳烃和长链烷烃等，这些 SVOC 的分子量更高、极性更强，普通气相色谱质谱仪（GCMS）难以检测到。本研究的 VOC 成分和总碳氢（THC）结果也显示，分析到的 VOC 成分总浓度只占汽油车尾气 THC 排放的 20%左右。长链烷烃和多环芳烃等 SVOC 也是 SOA 生成的重要前驱物[132,155]。因此，在后续研究中应增加汽油车尾气 SVOC 的分析研究。

结合烟雾箱试验和 SOA 生成估算，在使用相同燃油（F2）的条件下，GDI 汽油机尾气生成 SOA 的实测量是 PFI 的 1.41 倍，但采用单环芳香烃类 VOC 可解释 SOA 不到 PFI 的 50%，而且 GDI 汽油机的 PAH 排放显著高于 PFI；由此推测，PFI

和 GDI 的 SOA 生成机制存在区别，PFI 汽油机的 SOA 生成主要与单环芳香烃类 VOC 有关，而 GDI 汽油机的 SOA 生成主要与 PAH 等半挥发性有机物有关。

Jathar 等人[157]把汽油和柴油蒸汽分别充入烟雾箱，研究发现，柴油的 SOA 产率高于汽油，柴油组分的 SOA 生成主要受长链烷烃和 PAH 等低挥发性组分影响，而汽油的 SOA 生成则主要受单环芳烃类组分影响。本研究结果中，GDI 汽油机尾气中 PAH 浓度显著高于 PFI 汽油机，但 VOC 浓度显著低于 PFI 汽油机，GDI 与 PFI 尾气的这种区别，可类比为柴油与汽油蒸气的区别。与汽油相比，柴油的 C/H 比较大，挥发性较差。柴油含有少量的 PAH 组分，汽油中则基本不含 PAH。因此，Jathar 等人[157]的研究可以佐证，本研究对 PFI 和 GDI 汽油机尾气 SOA 生成机制的推论是合理的。

4.4.2　汽油组分对尾气 SOA 生成影响的估算

同样采用单环芳香烃类 VOC 的 SOA 产率估算 SOA 最大生成量的方法，对第 2 章中 GDI 汽油机使用 F1 和 F2 燃油在 2000r/min、50%负荷下的尾气排放 VOC 试验数据进行 SOA 最大生成量估算，分析汽油组分对直喷汽油机尾气二次颗粒物生成的影响。

由于 F2 燃油比 F1 的芳烃含量高 8.2%（体积分数），GDI 汽油机使用 F2 燃油的尾气 VOC 中的单环芳香烃浓度是 F1 的 2.49 倍（如图 4.20 所示），估算的 SOA 最大生成量是 F1 的 2.54 倍（如图 4.21 所示）。

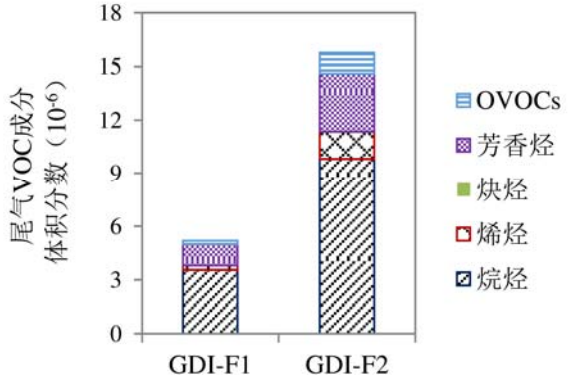


图 4.20 汽油组分对 GDI 尾气 VOC 的影响

根据本章中 PFI 汽油车使用 F1 和 F2 燃油在北京城市循环下的烟雾箱实验数据，PFI 汽油车使用 F2 燃油排放的单环芳香烃 VOC 浓度是 F1 的 2.43 倍（如图 4.13），实测 SOA 生成量是 F1 的 2.55 倍（如图 4.17），估算 SOA 生成量是 F1 的 2.58 倍。可见，汽油中芳烃含量增加，对 GDI 汽油机台架试验和 PFI 汽油车转毂试验的影

响趋势基本一致，增长倍数相近。因此，根据 GDI 汽油机台架试验的尾气中单环芳香烃 VOC 浓度，估算汽油中芳烃含量对 GDI 汽油机尾气 SOA 生成的影响，方法是合理的。

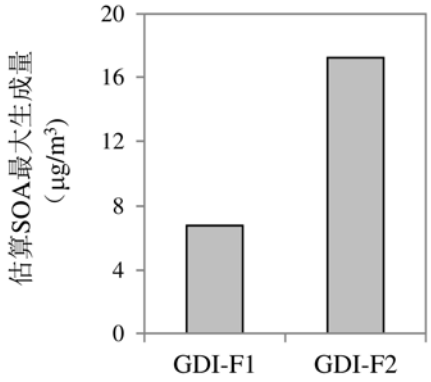


图 4.21 汽油组分对 GDI 尾气 SOA 生成的影响

根据图 2.4 中 GDI 汽油机使用 F2 燃油的一次颗粒物质量（PM）是 F1 的 1.12 倍，以及图 4.19 中 GDI 使用 F2 的 SOA 最大生成量是 F1 的 2.54 倍，并结合图 4.7 中 GDI 汽油车使用 F2 汽油的一次 PM 排放因子和图 4.17 中的实测 SOA 生成量，估算得到不同芳烃含量汽油（F1 和 F2）对 GDI 汽油车一次和二次颗粒物生成的影响，如图 4.22 所示。汽油中芳烃含量增加，会导致 GDI 汽油车尾气的 SOA 生成量显著增长。

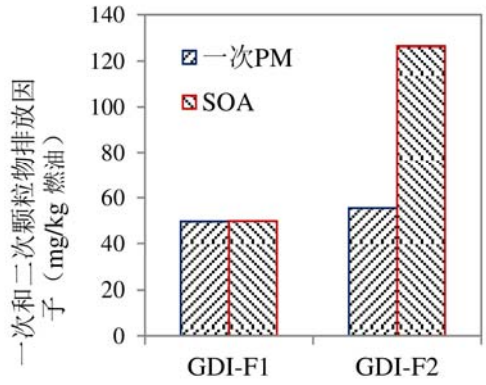


图 4.22 汽油组分对直喷汽油车一次和二次颗粒物生成的影响

4.5 小结

本章基于汽油车转毂排放与烟雾箱实验相结合的一次和二次颗粒物生成研究的测试系统，研究了不同芳烃含量汽油对 PFI 和 GDI 汽油车在北京城市循环工况

下的一次颗粒物排放特性及二次颗粒物生成的影响（如图 4.23 所示，结合图 4.17、4.19、4.22 和利用气溶胶质谱仪测定的二次颗粒物化学组成，得到该图），探讨了 GDI 和 PFI 汽油车尾气二次有机气溶胶（SOA）生成机制，结论如下。

（1）汽油中芳烃含量增加，使 PFI 和 GDI 汽油车的一次颗粒物质量和可挥发性有机物浓度都显著增加，还导致尾气 SOA 生成量增加。

（2）相同试验条件下，GDI 汽油车尾气的一次颗粒物质量是 PFI 汽油车的 3.2 倍，SOA 生成量是 PFI 汽油车的 1.4 倍。

（3）PFI 汽油车尾气生成的 SOA 有 39～47%可以用单环芳香烃类可挥发性有机物解释，而直喷汽油机尾气生成的 SOA 仅有 23%可以解释。

（4）推论进气道喷射汽油车尾气的二次有机气溶胶生成主要与单环芳香烃类可挥发性有机物有关，而直喷汽油机尾气的二次有机气溶胶生成主要与多环芳烃等半挥发性有机物（SVOC）有关。建议在后续研究中分析汽油车尾气中的 SVOC 成分，研究 SVOC 对汽油车 SOA 生成的影响。

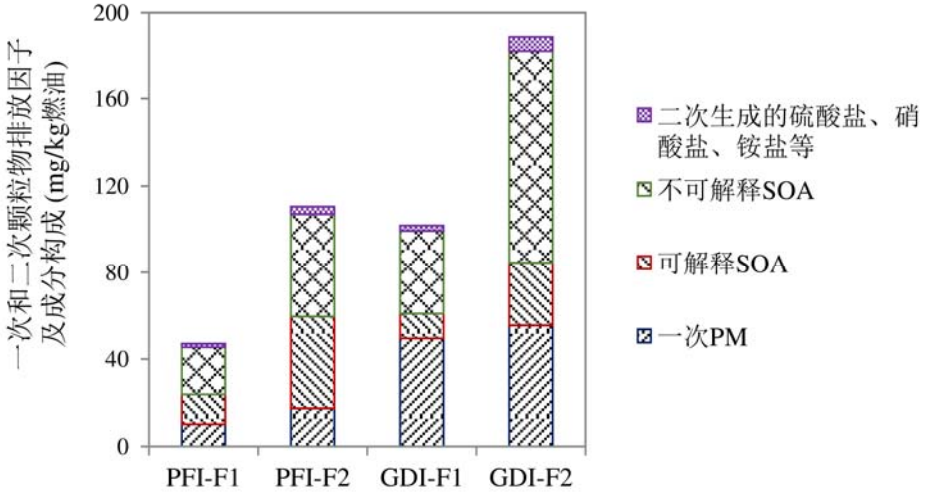


图 4.23 汽油组分对汽油车尾气一次和二次颗粒物生成的影响

第5章　清净剂和喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响

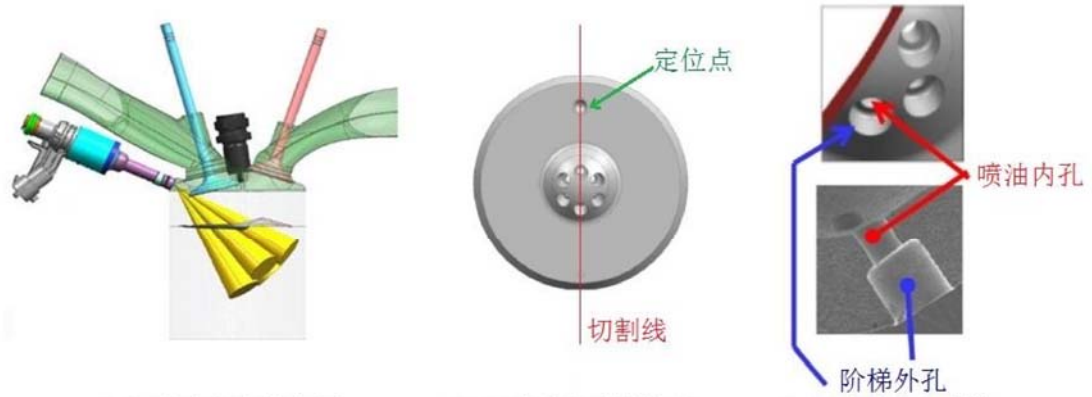
由于中国市场燃油芳烃、烯烃含量较高，不含清净剂，且燃油质量问题较多（如胶质和苯胺等），易导致直喷汽油机喷嘴沉积物问题。喷嘴沉积物会导致直喷汽油机颗粒物排放增加，但在中国油品和工况条件下的影响程度以及喷嘴沉积物对颗粒物生成的影响机理尚不完全清楚。缺乏对直喷汽油机喷嘴沉积物生成形貌、喷雾特性、对排放影响、以及清净剂改善直喷汽油机颗粒物排放等的系统性研究。

本章构建了汽油清净剂和喷嘴沉积物对直喷汽油机颗粒物排放影响的系统研究方法，采用宏观喷雾、近场喷雾和 PDPA 等喷雾可视化方法，并结合沉积物形貌分析和整车耐久排放试验，研究了喷嘴沉积物对喷雾特性和直喷汽油机颗粒物排放的影响，提出了使用汽油清净剂去除喷嘴沉积物和降低颗粒物排放的解决方案。

5.1　试验条件与方法

5.1.1　试验车辆

本研究采用一辆国产品牌直喷汽油车进行了喷嘴沉积物和清净剂研究。试验车辆装有三效催化器，满足国 5 排放标准，主要技术参数如表 5.1 所示。试验车辆的喷油器结构如图 5.1 所示，侧置喷嘴，定位点在图 5.1（a）所示安装位置的正上方，六个喷油孔与喷油器轴线呈非对称布置。喷孔采用阶梯设计，分为阶梯外孔和喷油内孔，阶梯外孔可以有效减少喷孔沉积物生成[220]。



（a）喷油器安装位置　（b）喷油器顶端外观及线切割位置　（c）喷孔内部结构

图 5.1 喷油器结构示意图

表 5.1 试验用直喷汽油车的主要技术参数

参数	GDI 汽油车
型式	直列四缸
总排量（L）	1.598
缸径（mm）	78.0
冲程（mm）	83.6
压缩比	11.8:1
进气形式	自然吸气
喷油形式	缸内直喷
喷油器参数	侧置，六孔
最大功率（kW）/转速（r/min）	82/5700～6200
最大转矩（N•m）/转速（r/min）	157/4000～5000
燃油标号	92#及以上
排放标准	国 5

5.1.2 试验方法及步骤

本研究针对直喷汽油车开展喷嘴沉积物研究，试验步骤如下。

（1） 首先在轻型车转毂上对行驶里程为 3000 公里的试验车辆进行冷启动 NEDC 循环排放试验。NEDC 为轻型车国 5 排放法规的测试循环工况，共 1180 秒，平均车速 33.6km/h。

（2） 采用表 5.2 所示的高转速低负荷稳态试验工况，在转毂上累积 1 万公里，加速形成喷嘴沉积物。

（3） 再次进行 NEDC 循环排放试验。

（4） 将已有 1.3 万公里行驶里程的四个积碳喷油器全部更换为新喷油器，重新做 NEDC 循环排放试验。

（5） 对更换下来的四个积碳喷油器进行形貌和喷雾特性分析，研究喷嘴沉积物使颗粒物排放显著增加的原因。其中 1 缸和 3 缸两个喷油器用于形貌分析，先把喷油嘴头部切开，取出针阀，然后按图 5.1（b）的切割线进行线切割，再采用扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscopy，SEM）对喷油孔外部、内部、针阀座和针阀表面的沉积物进行形貌分析。第 2 缸喷油器先做宏观喷雾、近场喷雾和相位多普勒粒子分析仪（Phase Doppler Particle Analyser，PDPA）分析，然后用超声波清洗机（溶液为正庚烷）对喷油器清洗半小时，再对清洗后的喷油器重做

宏观喷雾、近场喷雾和 PDPA 分析。

（6） 对里程分别为 2 万公里和 15 万公里的测试车辆（喷嘴已形成一定量的沉积物），先做 NEDC 循环排放试验，再用表 5.2 所示工况分别在耐久转毂上累积 9 千公里，然后使用添加清净剂的汽油（清净剂加剂量为 0.15%体积分数）和相同工况再运转 1 千公里，对喷嘴沉积物进行清洗，最后重新做 NEDC 循环排放试验，研究使用含清净剂汽油去除喷嘴沉积物和改善颗粒物排放的作用。

表 5.2 加速形成喷嘴沉积物的试验工况

参数	工况
试验设备	整车转毂
转速（r/min）	3650
负荷（N•m）	17
车速（km/h）	120
稳定工况运行里程	10000 km

5.1.3 喷雾特性分析方法

本研究采用的PDPA 测试系统如图 5.2 所示，分析喷雾的油滴粒径和速度分布。

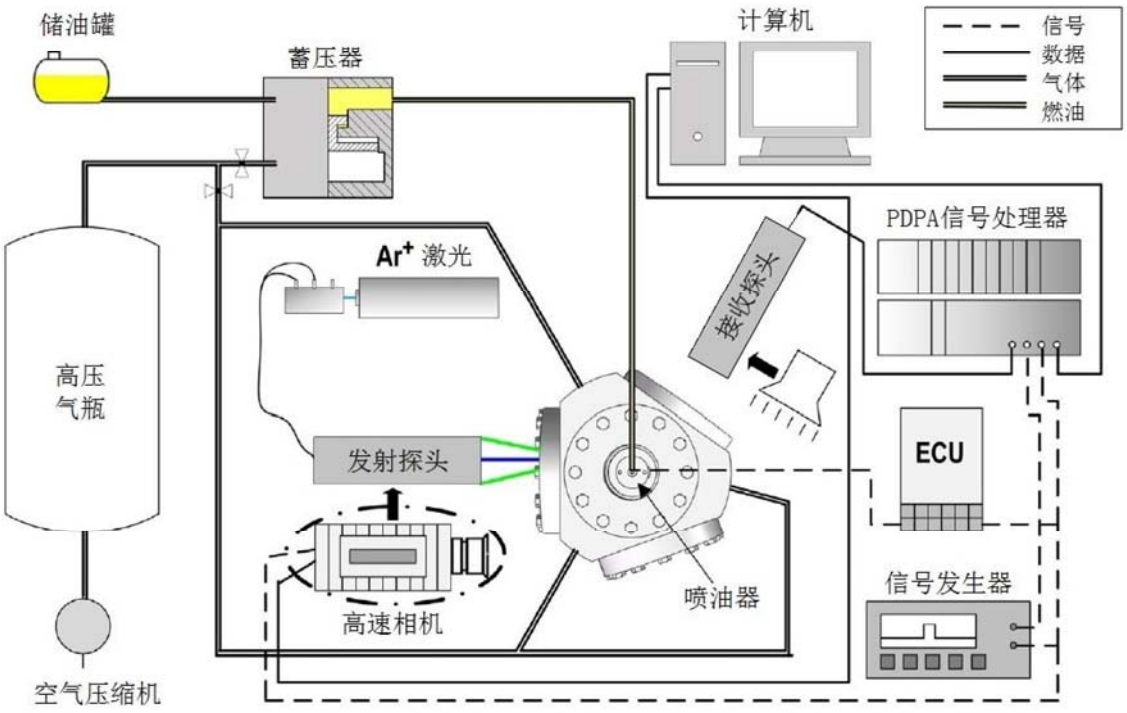


图 5.2 PDPA 测试系统示意图

在定容弹的顶部安装喷油器，定容弹的窗口全部打开，在常压下进行 PDPA 测试。激光经过传导后，光束被分为两组激光（如图 5.2 中绿色线条所示），进入定容弹，在 PDPA 测试区域汇聚，然后被定容弹另一侧的接收探头捕获。当有小液滴经过测试区域时，激光发生折射，PDPA 信号处理器根据这些折射后的激光信息来计算液滴的速度与粒径。本研究采用索特平均直径（Sauter Mean Diameter，SMD）来表征油束的雾化效果，SMD 是液滴体积与表面积的比值，SMD 越小，表明油束雾化效果越好。

宏观喷雾测试也是在 PDPA 测试台架上进行，不过把高速相机和 LED 光源按 90°摆放，拍摄得到喷雾在水平面的投影。如图 5.3 所示，得到 5 个油束的图像。由于试验直喷汽油机是侧置喷嘴，6 个喷孔与喷油器中心轴线非对称布置，所以第 6 油束的投影被其他 5 个油束覆盖。用 MATLAB 程序对所获得的高速摄影图片进行处理后获得喷雾的贯穿距、油束锥角等参数，如图 5.4 所示，定义本研究的喷雾锥角（α）为第 1 油束和第 5 油束投影的中心线夹角，每个油束的贯穿距为该油束中心线上的油束长度。所有的测量条件设置相同，MATLAB 处理的边界条件设定相同，每个试验重复测量五次，取五次测量的平均值。



图 5.3 高速相机拍摄的喷雾图像

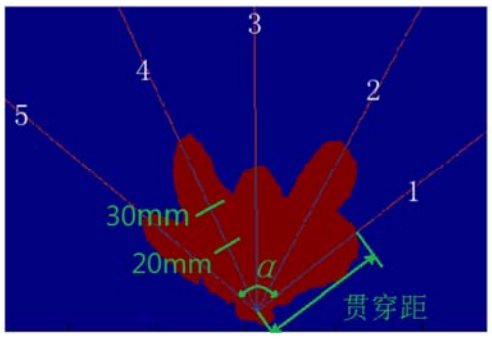


图 5.4 喷雾锥角、贯穿距和 PDPA 测量油束示意图

选定第 4 油束进行 PDPA 分析，如图 5.4 所示，因为与其他油束相比，第 4 油

束受其他油束的干扰较小。然后选取距离喷口 20mm 和 30mm 处为测量位置，如图 5.5 所示。在每个测量位置上，以 1mm 为间隔，从油束中心向前、后、左、右各测量 3～4 个点，以保证每个测量位置有 9～13 个测量点，每幅 PDPA 测量图上至少获得 2 万个有效数据点。对于同一喷油器而言，PDPA 测量受循环喷雾波动、相邻油束干扰、相机对焦、激光强度和实验员操作等影响。对于不同喷油器而言，还受加工制造误差影响。因此，本研究只针对同一个喷油器进行 PDPA 测量，并由同一个实验员进行操作，确保测量条件尽可能一致，尽可能减少测量误差。

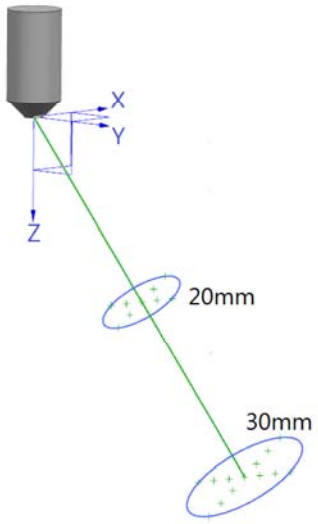


图 5.5 PDPA 测量位置示意图

本研究采用近场喷雾高速摄影分析喷嘴沉积物对喷雾形状和喷油结束时刻的大油滴或后滴现象的影响。近场喷雾分析装置如图 5.6 所示，高速相机和 150W 的 LED 光源成 180°摆放，在常压下进行背光法测量。高速摄影相机为 Photon SA，设置拍摄速度为每秒 13.5 万帧，分辨率为 256×248。

本研究的宏观喷雾、近场喷雾和 PDPA 测量均采用正庚烷作为燃料，喷油脉宽设置为 1.5ms。喷油压力设为 5.2MPa 和 10MPa 两档，研究喷嘴沉积物在不同喷射压力下对喷雾特性的影响。

5.2　喷嘴沉积物形貌分析

先用相机对喷油器头部进行光学拍照，然后把喷油器头部切割开，再对喷油孔外部、阶梯外孔、喷油内孔、针阀座和针阀表面的沉积物进行 SEM 形貌分析，汇总结果如表 5.3 所示。

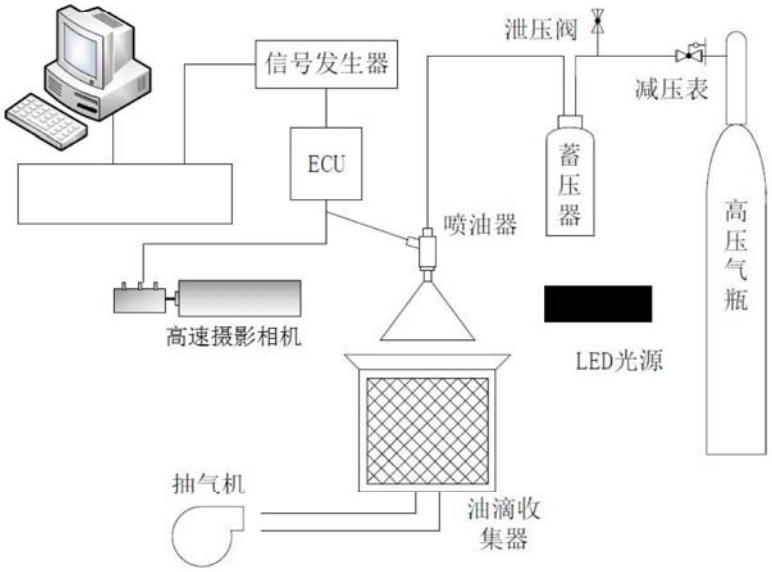
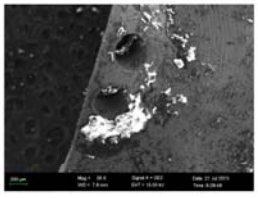
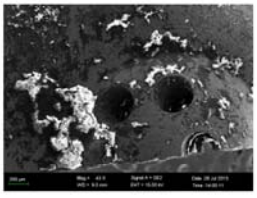
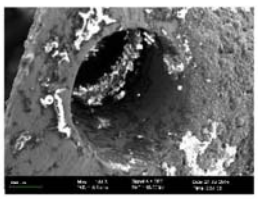
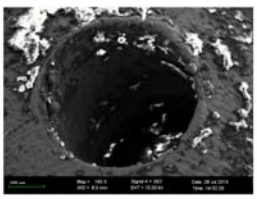
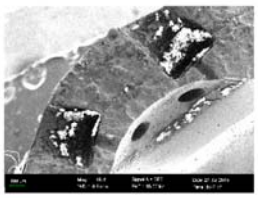
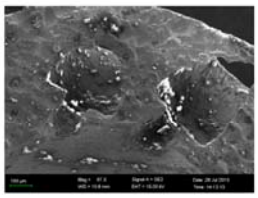
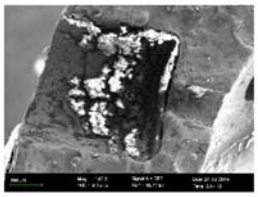
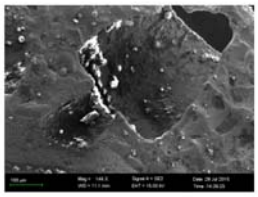
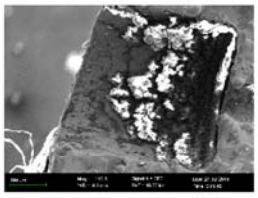
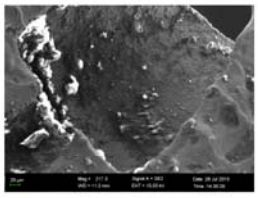
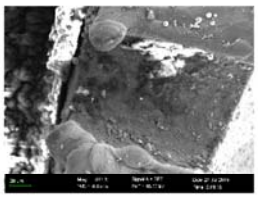
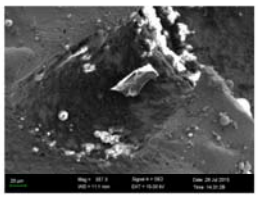
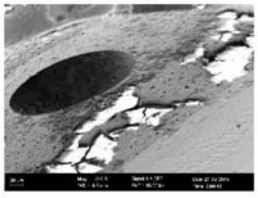
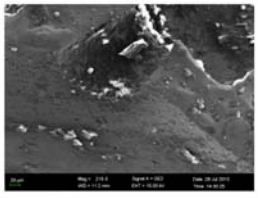
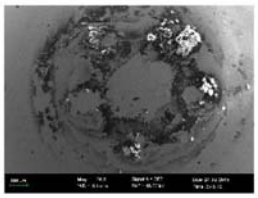
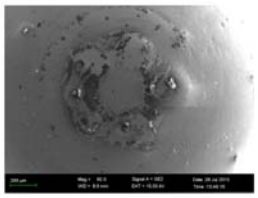
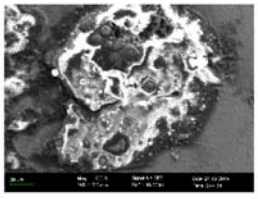
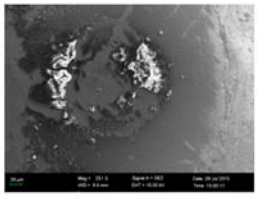


图 5.6 近场喷雾测试系统示意图

表 5.3 喷嘴沉积物的 SEM 分析结果

	喷油器 1#	喷油器 3#
（1）喷油器外观（刚拆卸下来）		
（2）喷油器外观俯视图（线切割前）		
（3）喷油器外观 SEM 俯视图		
（4）喷油器外观 SEM 放大图		

续表 5.3 喷嘴沉积物的 SEM 分析结果

	喷油器 1#	喷油器 3#
（5）喷油孔 SEM 剖视图		
（6）喷油孔剖视图局部放大		
（7）相应阶梯外孔		
（8）相应喷油内孔		
（9）喷油器针阀座		
（10）喷油器针阀		
（11）喷油器针阀局部放大图		

从喷油器外观来看，刚刚拆卸下来的喷油器表面有很多黑色积碳，如表 5.3 中

第（1）行所示。对喷油器进行切割前，为了找到定位点位置，轻轻地去除了喷油器外部的疏松积碳，但在喷油孔周边仍可见明显的黑色沉积物，如表 5.3 中第（2）行所示；而且在定位点对面方向上沉积物更多，这和喷油器结构、喷油器在燃烧室内的安装位置、以及喷油油束空间位置分布密切相关。

从喷油器外观 SEM 俯视图来看，如表 5.3 中第（3）～（4）行所示，喷油器外表面有很多沉积物（白色部分为沉积物），而且越靠近喷孔出口，沉积物越多。沉积物表面粗糙，呈现一定厚度。

从喷油孔的 SEM 剖视图来看，如续表 5.3 中第（5）～（8）行所示，喷孔内部有明显的积碳聚集，阶梯外孔的积碳非常明显，表面粗糙。喷油内孔的沉积物相对外孔较少，部分积碳呈颗粒状，能谱弥散 X 射线（EDX）分析结果表明这些颗粒形状物质的主要元素是碳，并非线切割残留金属。部分图片还可见阶梯外孔与内孔结合处有积碳，猜测会影响喷雾形态。

从针阀座和针阀表面的 SEM 结果来看，如续表 5.3 中第（9）～（11）行所示，可见严重的沉积物问题。针阀座沉积物表面相对平整，较为致密，猜测可能会导致关闭时密封性不够。

综上所述，在本试验研究中，直喷汽油车在高速低负荷稳态工况长时间运行的条件下，生成了大量喷嘴沉积物，不仅在喷油器外部、阶梯外孔和内孔有明显沉积物，而且在针阀座和针阀表面也有严重的沉积物问题。根据文献[34]推测喷油器外部和阶梯外孔的沉积物容易吸附燃油，导致燃烧后期的扩散燃烧。喷油内孔沉积物可能对喷雾形态产生影响、使喷雾质量劣化，针阀座和针阀表面沉积物可能导致喷油结束时刻的关闭不严或泄露问题[164]。

分析该高速低负荷稳态工况促使试验车辆生成较多喷嘴沉积物的原因可能有三个方面。一是该工况负荷很小，喷油流量小。Noma 等研究指出燃油流量大，对沉积物的冲洗效果好，不易生成沉积物[178]。二是该试验车辆在负荷很小的情况下，喷油压力也相对较小。Guthrie 等研究指出直喷汽油机的喷射压力比柴油机低一个数量级，因而 GDI 喷嘴沉积物问题比柴油机严重得多[33]。三是根据 Aradi 等[30]的研究，喷嘴顶端温度是影响喷嘴沉积物形成的重要因素。试验车辆在该工况下的喷嘴顶端温度可能恰好与燃油 T90 相近，燃油中重馏分难挥发，易形成沉积物。不过，以上分析仅为推测，需后续进一步研究工况对喷嘴沉积物生成的影响。

5.3　喷嘴沉积物对喷雾特性的影响

本研究对用正庚烷清洗积碳前后的喷油器进行了喷雾特性分析，其中包括宏观喷雾分析对喷雾锥角和贯穿距的影响，PDPA 分析对喷雾油滴粒径和速度的影响，

近场喷雾分析对喷雾形态以及喷油结束时的大油滴或后滴现象的影响。

5.3.1　对喷雾锥角的影响

喷嘴沉积物对喷雾锥角的影响如图 5.7 所示。由图可见，清洗后的喷雾锥角在喷油压力为 5.2MPa 和 10MPa 时均为 105°。喷嘴沉积物使喷雾锥角明显减小，在喷油压力为 5.2MPa 和 10MPa 时，积碳喷油器比清洗后喷油器的喷雾锥角分别减小 2.3%和 3.3%。随着喷油压力增大，积碳喷油器的喷雾锥角越小。Nogi 等人[173]和 Qi 等人[221]发现，喷雾锥角减小导致颗粒物排放增加。

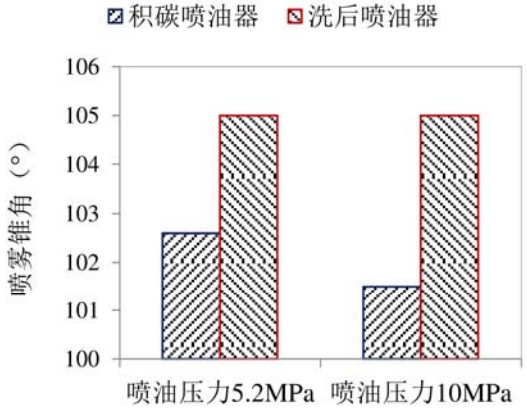


图 5.7 喷嘴沉积物对喷雾锥角的影响

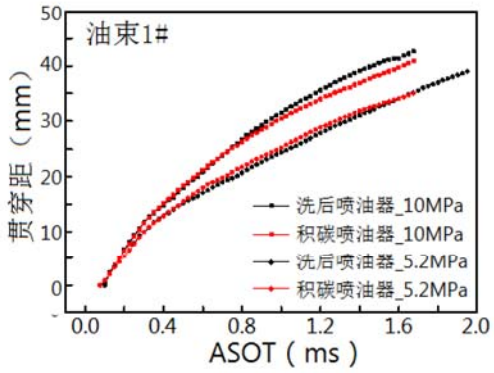
5.3.2　对油束贯穿距的影响

在清洗沉积物前后，喷油器的五个油束贯穿距随喷油触发后时间（After the Start of Trigger，ASOT）的变化，分别如图 5.8（a）～（e）所示。可见，喷嘴积碳导致油束 3#和油束 4#的贯穿距明显增加，如图 5.8（c）和 5.8（d）所示，积碳喷油器的油束最大贯穿距比清洗后增加高达 10%。喷油压力越大，积碳喷油器的贯穿距越大。

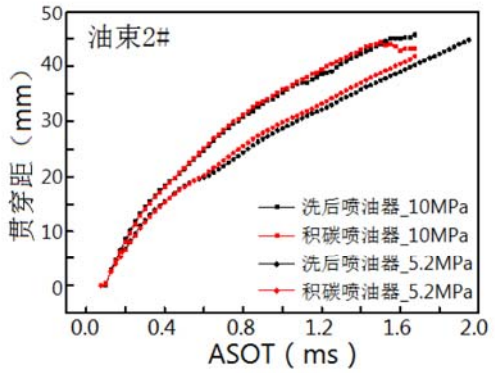
喷嘴积碳对其他油束贯穿距的影响呈多样性。如图 5.8（a）所示，油束 1#的贯穿距在喷油压力为 5.2MPa 下无明显变化，在喷油压力为 10MPa 下的喷油结束时贯穿距明显减小。如图 5.8（b）所示，油束 2#在喷油压力为 5.2MPa 下的贯穿距略微增加，在喷油压力为 10MPa 下喷油结束时贯穿距明显减小。如图 5.8（e）所示，油束 5#的贯穿距无明显变化。

由于油束 3#和油束 4#的贯穿距增大，从这两个油束流出的喷油量增大，导致从其他油束流出的喷油量减小、贯穿距变短。该现象与其他文献[32,165,220,222]一致。

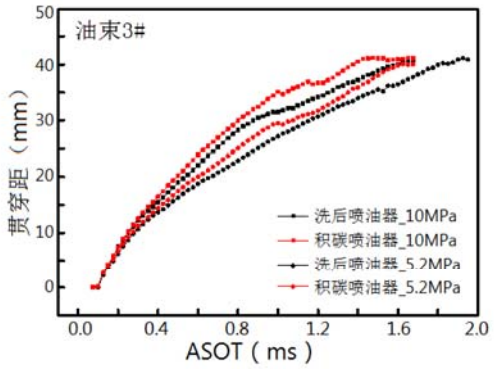
喷嘴积碳会使各个油束互相干扰或汇聚的风险增大，因此对喷雾贯穿距有不利影响。贯穿距增大，喷雾碰壁可能增多，从而导致颗粒物排放增加[14]。



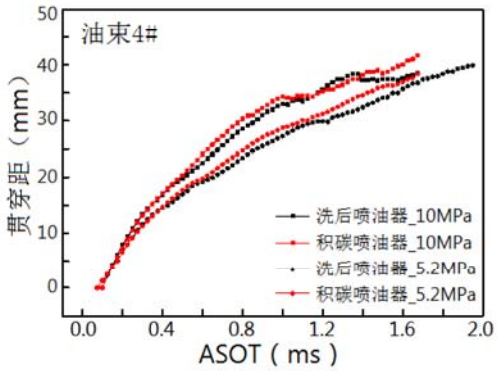
（a）油束 1#



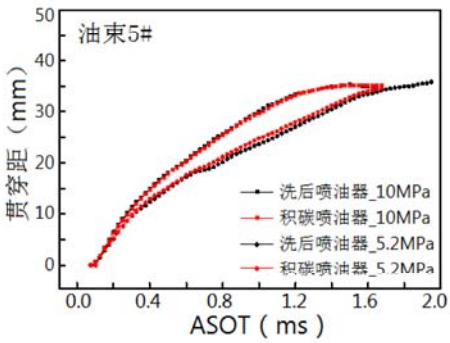
（b）油束 2#



（c）油束 3#



（d）油束 4#



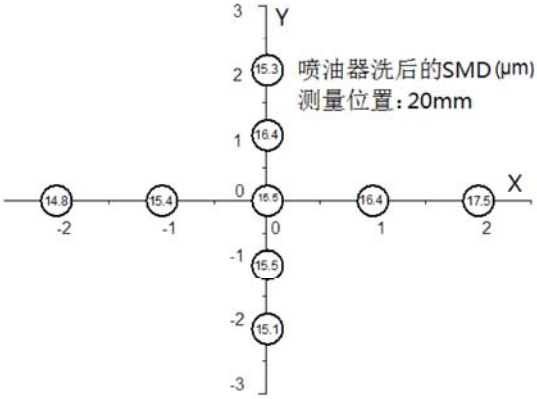
（e）油束 5#

图 5.8 积碳对贯穿距的影响

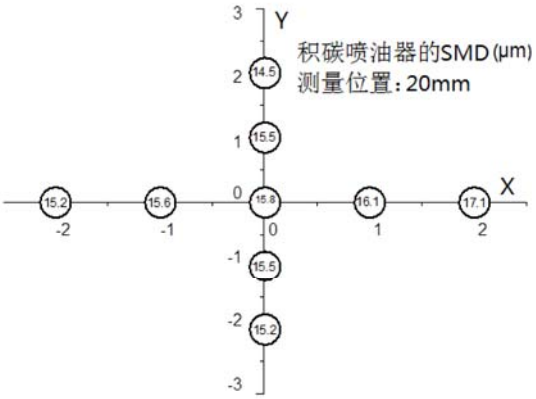
5.3.3 对喷雾粒径的影响

PDPA 分析以第 4 油束作为分析对象，研究喷嘴沉积物对喷雾微粒粒径和速度的影响。PDPA 测量位置空间分布如图 5.5 所示。第 4 油束在离喷孔 20mm 和 30mm 位置处的喷雾微粒索特平均直径（SMD）分析结果分别如图 5.9（a）～（d）所示，喷油压力为 10MPa。

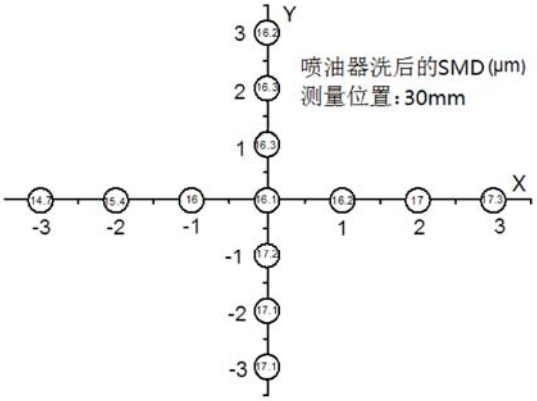
喷油器清洗积碳前后，在 30mm 处的 SMD 变化情况如图 5.10 所示。可见，积碳喷油器与清洗后的喷油器相比，油束中心轴线处（原点）的喷雾粒径没有明显变化，但中心轴线周围的喷雾粒径则明显变小。在相同测量点位置，积碳喷油器的喷雾微粒 SMD 比清洗后喷油器减小高达 16%。



（a）喷油器清洗后的 SMD 分布-20mm



（b）积碳喷油器的 SMD 分布-20mm



（c）喷油器清洗后的 SMD 分布-20mm



（d）积碳喷油器的 SMD 分布-20mm

图 5.9 喷嘴积碳对喷雾液滴 SMD 的影响

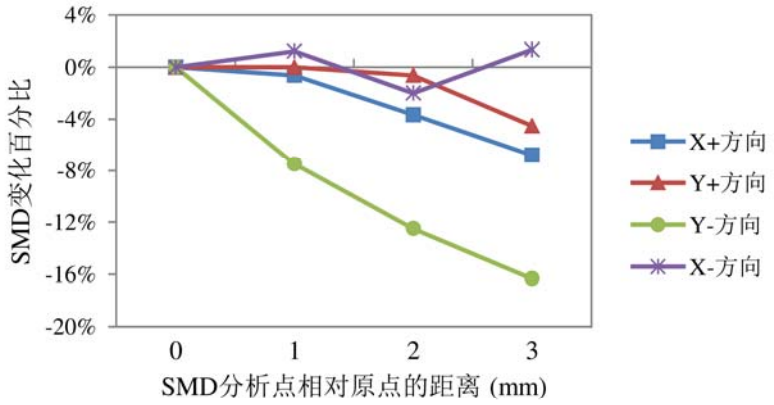
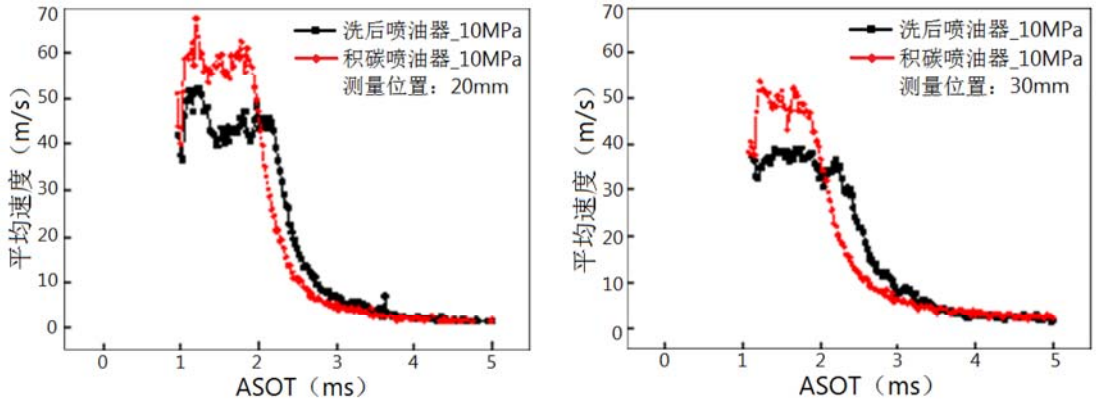


图 5.10 喷油器清洗前后的喷雾粒径变化情况（测量位置为 30mm 处）

喷嘴积碳使喷雾粒径明显减小。而且 X+、Y+和 Y-方向的喷雾微粒均呈现出离原点越远、积碳喷油器与清洗后喷油器相比喷雾粒径越小的现象，如图 5.10 所示。以粒径变化最大的 Y-方向为例，积碳喷油器与清洗后喷油器相比，原点处粒径没有变化，离原点 1mm、2mm、3mm 位置处的粒径分别减小 7.5%、12.5%、16.3%。不过，X-方向则没有明显规律，这与 20mm 处的 X-方向也没有呈现此明显减小趋势的情况相似，因为这个方向位于油束内侧，受其他油束的干扰比其他方向大。油束相互干扰，不仅改变了喷雾微粒的粒径分布，还使图 5.9 中的最大 SMD 位置不固定。

5.3.4　对喷雾液滴速度的影响

第 4 油束在 20mm 和 30mm 处的中心点喷雾微粒速度，随喷油触发后的时间（ASOT）的变化，如图 5.11（a）和（b）所示。喷油压力为 10MPa。可见，喷嘴沉积物导致喷雾微粒在喷射初始期的速度显著增长，增长幅度约为 50%；但是高速稳定持续期明显缩短。可能因为积碳喷油器的喷油内孔存在沉积物，甚至有颗粒形状沉积物（如续表 5.3 第（8）行所示），喷油内孔沉积物导致流通面积变小，针阀开启瞬间的流速显著增大，喷射初始期的喷油量增多，轨压迅速下降，所以高速持续时间缩短。



（a）测量位置 20mm 的液滴平均速度　　（b）测量位置 30mm 的液滴平均速度

图 5.11　积碳对液滴速度的影响

喷雾微粒速度增大，很可能导致活塞表面或气缸壁面的喷雾碰壁增多，因壁面油膜机理导致碳烟生成增多[14]。

总体而言，清洗沉积物前后的喷油器 PDPA 分析结果显示，喷嘴积碳使喷雾粒径减小，喷油初始期的微粒速度增大。分析本研究喷雾粒径减小的原因，主要是因为喷油内孔的沉积物使有效流通面积减小，液滴速度上升，使喷油内孔的燃

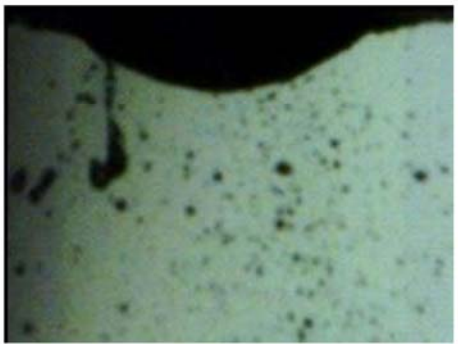
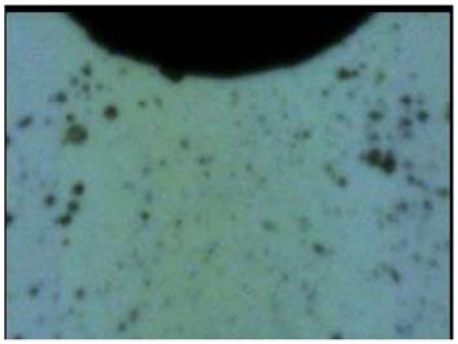
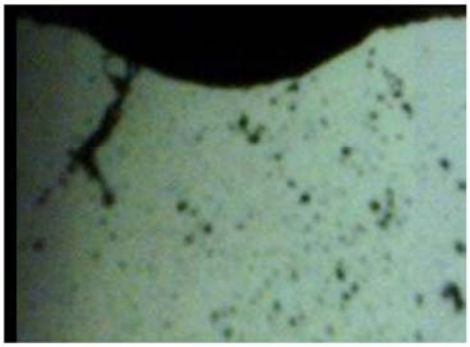
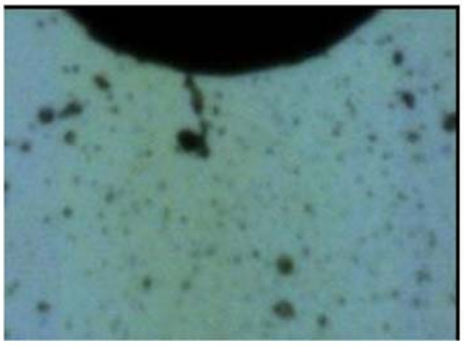
油流体湍流强度加大，促进油滴破碎，从而使喷雾粒径减小。

不过，积碳使喷雾粒径减小的现象与 Lindgren 等人[32]的研究结论不一致。Lindgren 等人[32]对积碳喷油器的 PDPA 分析发现，积碳使预喷的油滴速度增大 30%、粒径增大 5%。Lindgren 等人[32]分析的喷油器有非常严重的积碳问题，沉积物远远多于本研究的积碳喷油器。因此推测喷油器所形成的沉积物多少可能是决定喷雾粒径增大还是减小的重要因素，建议在未来工作中开展喷嘴沉积物数量对喷雾粒径和速度影响的研究。

5.3.5　对近场喷雾的影响

对积碳喷油器和清洗后喷油器进行近场喷雾对比分析，在喷油压力为 10MPa 和 5.2MPa 的条件下，喷油结束时喷雾图像分别如表 5.4 和表 5.5 所示。表 5.4 中所有图像均为喷射触发后的第 252 帧图像，表 5.5 中所有图像均为喷射触发后的第 235 帧图像。

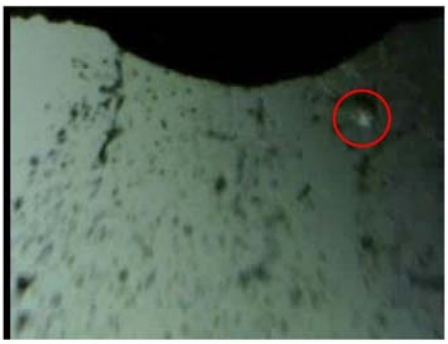
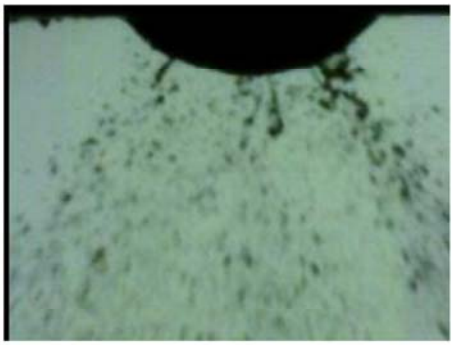
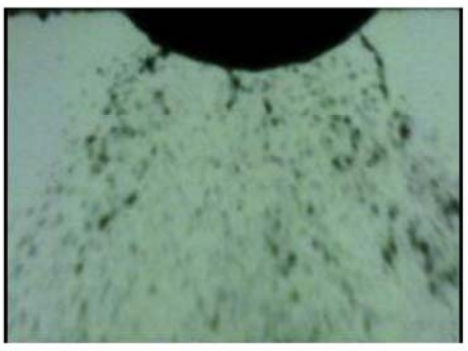
表 5.4 喷嘴积碳对针阀关闭时大油滴状态的影响（喷油压力 10MPa）

积碳喷油器	清洗后喷油器
	
（a）积碳喷油器近场喷雾结果 1#	（b）洗后喷油器近场喷雾结果 1#
	
（c）积碳喷油器近场喷雾结果 2#	（d）洗后喷油器近场喷雾结果 2#

有积碳的喷油器在针阀关闭瞬间的大油滴情况比清洗后的喷嘴要严重，油滴尺寸更大，液滴持续时间更长。如表 5.4（a）、（c）与表 5.4（b）、（d）相比，积碳喷油器比清洗后喷油器，明显有更严重的泄露现象。如表 5.5（a）、（c）与表 5.5（b）、（d）相比，积碳喷油器有明显的大尺寸油滴（表 5.5 中红色圆圈内的白色阴影就是大油滴）。对比不同喷油压力（10MPa 和 5.2MPa）的影响，发现随着喷油压力上升，针阀关闭瞬间的大液滴现象加剧。

推测可能原因是由于针阀和针阀座表面存在积碳（如续表 5.3 第（9）～（11）行所示），可能导致针阀密闭不严，使喷油结束时刻的大油滴现象加剧。这些大油滴很可能导致燃烧室内的局部扩散燃烧，使颗粒物排放增加。

表 5.5 喷嘴积碳对针阀关闭时大油滴状态的影响（喷油压力 5.2MPa）

积碳喷油器	清洗后喷油器
	
（a）积碳喷油器近场喷雾结果 1#	（b）洗后喷油器近场喷雾结果 1#
	
（c）积碳喷油器近场喷雾结果 2#	（d）洗后喷油器近场喷雾结果 2#

5.4　喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响

喷嘴积碳对直喷汽油车 TWC 后颗粒物排放的影响如图 5.12 所示。没有更换喷油器的情况下，直喷汽油车在 1.3 万公里的 NEDC 循环颗粒物质量排放相比 3

千公里增加 6.3 倍。1.3 万公里的积碳喷油器比全部更换新喷油器的 PM 增加 3.8 倍。显然，喷嘴沉积物使直喷汽油机颗粒物排放显著增长。

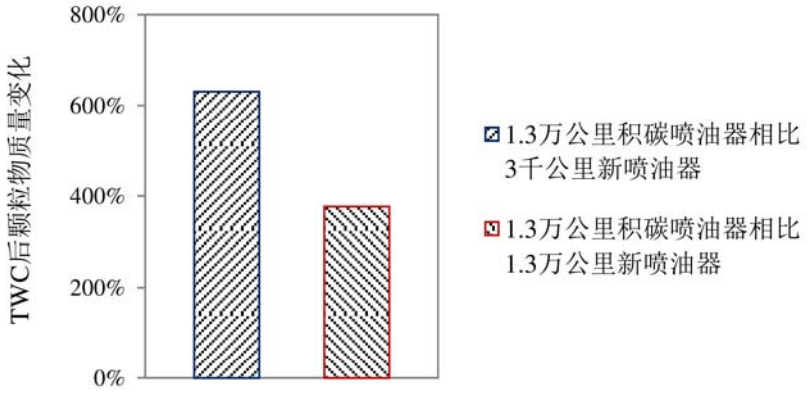


图 5.12 积碳喷油器与新喷油器相比的颗粒物排放增长比率

另外，1.3 万公里置换新喷油器后比 3 千公里使用新喷油器的颗粒物排放高。可见，高速低负荷稳态工况运行 1 万公里，不仅生成了大量喷嘴沉积物，还生成了很多燃烧室沉积物。尽管更换了全新喷油器消除了喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响，大量燃烧室沉积物的存在也会导致颗粒物排放增加。

由此可见，采用高速低负荷稳态工况长时间运行，容易形成导致颗粒物排放成倍增长的较多沉积物。这与 Noma 等人的研究结论一致，Noma 等人[178]研究发现若采用变工况（即各工况持续时间短、变化多），则不易生成喷嘴沉积物。

对于 1.3 万公里里程直喷汽油车而言，积碳喷油器的 TWC 后常规气态污染物排放与新喷油器相比的变化情况如图 5.13 所示。可见，喷嘴积碳使总碳氢（THC）、非甲烷碳氢（NMHC）、氮氧化物（NO_x）分别增加 17.1%、24.5%和 23.4%，一氧化碳（CO）排放没有明显变化。

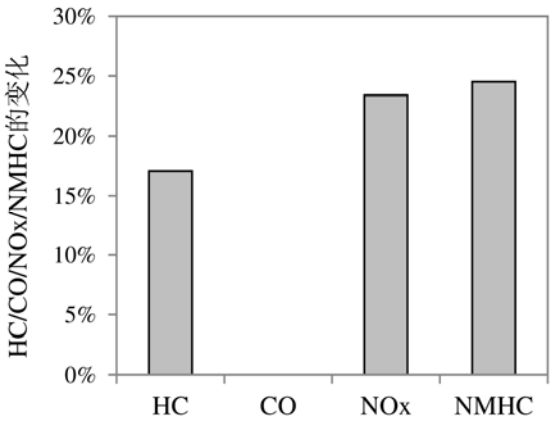


图 5.13 1.3 万公里积碳喷油器与新喷油器相比的常规气态污染物排放增加情况

试验结果与文献[172,184]一致。Prakash 等人[184]测试了 3 辆直喷汽油车在 US06 循环下的排放，发现积碳喷油器比新喷油器的 PM 增加 44%～210%。Wang 等人[172]在喷雾引导单缸直喷汽油机试验结果也显示，积碳喷油器比新喷油器的 PM 和 PN 排放分别增长 58%和 300%。同样由于不完全燃烧机理，HC 排放与颗粒物排放的变化趋势一致[19,172]。

5.5　喷嘴沉积物影响颗粒物排放的原因分析

根据沉积物形貌分析结果，发动机长时间高速低负荷工况稳定运转，极易形成喷嘴积碳，不仅在喷嘴外部和阶梯外孔处大量生成结构比较疏松的积碳，而且在喷油内孔和针阀/针阀座处也有明显结构致密的积碳。综合沉积物形貌分析、宏观喷雾、PDPA 和近场喷雾分析结果，分析喷嘴沉积物使直喷汽油机颗粒物排放显著增加的可能原因如下。

（1） 在喷油内孔、以及喷油内孔和阶梯外孔结合处的喷嘴沉积物，导致喷雾锥角变小，喷雾微粒速度变快，某些油束的贯穿距增大，可能导致活塞顶面和气缸壁面的喷雾碰壁增多，因喷雾碰壁和壁面油膜机理导致颗粒物排放显著增加。

（2） 喷油器的针阀和针阀座表面形成的积碳，可能会导致针阀密闭不严，使喷油结束时刻的大液滴现象加剧，这些大油滴很可能导致燃烧室内的局部扩散燃烧，也是颗粒物排放增加的重要原因。

（3） 喷油器外部和阶梯外孔处生成的大量沉积物表面粗糙，结构疏松，根据 Axel 等人[34]和 Kazour 等人[220]的研究，这些积碳容易吸附油雾（类似活性炭吸附机理），所吸附的燃油在燃烧后期才慢慢释放出来，导致燃烧后期的扩散火焰，使颗粒物排放增加。

5.6　汽油清净剂对颗粒物排放的改善

针对直喷汽油机的喷嘴沉积物问题，可通过在汽油中添加一定量清净剂来解决。美国 EPA 要求市售汽油中必须添加对喷油器和进气阀有一定洁净效果的最低加剂量清净剂，称为 LAC（Lowest Additive Concentration）汽油。欧洲汽油市场因石油公司的市场竞争行为也基本都添加了清净剂。中国汽油市场除北京强制添加清净剂外，其他省市的市售汽油基本都不含清净剂，仅有极少数加油站售卖含清净剂汽油。

中国市场燃油质量与欧美相比，不仅芳烃含量高，烯烃也较高，不含清净剂，且燃油质量问题较多，如胶质和苯胺等问题，直喷汽油车面临的喷嘴沉积物问题

更为严重。因此，某些汽车制造商在售后服务市场销售瓶装清净剂，由车主每 5 千到 1 万公里行驶里程使用 1～2 瓶，添加到汽油箱中，对进气阀和喷油器沉积物进行清洗，对发动机性能进行维护。因此本研究针对每隔一定里程使用瓶装清净剂、对直喷汽油机颗粒物排放改善效果进行研究。

目前售后市场常用汽油清净剂主要有曼尼西碱类（Mannich）、聚醚氨类（PEA，Polyetheramine）、聚异丁烯胺（PIBA，Polyisobutylene amine）三类清净剂。Philippe 等人[183]研究发现 PEA 清净剂在控制喷嘴流量损失方面的效果要优于其他清净剂。Aradi 等人[35]和 Dumont 等人[37]的研究显示，与 PEA 清净剂相比，Mannich 和 PIBA 清净剂会导致燃烧室沉积物略微增加，而燃烧室沉积物也是导致直喷汽油机颗粒物排放增加的一个因素。因此选用新型 PEA 清净剂作为研究对象，主要理化特性如 5.6 所示。

表 5.6 PEA 清净剂主要理化特性

参数	PEA 清净剂
外观	无色或浅黄色液体
密度（kg/m^3）	933.4
闪点（°C）	≥44
倾点（°C）	≤-60
粘度（m^2/s，40°C）	1.0×10^{-3}
粘度（m^2/s，-29°C）	≤0. 03
主要成分分子式	$C_{3n+3}H_{6n+10}O_nN_2$

测试方法也模拟车主实际使用，只在排放测试前一千公里（约两箱汽油）使用含清净剂汽油进行清洗。每箱汽油 52L，添加一瓶 PEA 清净剂（80mL），加剂量约为 0.15%（体积分数）。试验方法如 5.1.2 所述，先测 NEDC 循环排放，然后使用不加清净剂汽油行驶 9 千公里，再使用加清净剂汽油行驶 1 千公里，最后再测 NEDC 循环排放。

每 1 万公里使用两瓶清净剂对直喷汽油车排放的改善效果如图 5.14 所示。可见，虽然仅在排放测试前 1 千公里使用含清净剂汽油，3 万公里时的 NEDC 循环 PM 排放比 2 万公里的降低了 111.9%，16 万公里时的 NEDC 循环 PM 排放比 15 万公里的降低了 82.3%，HC、NMHC、CO 和 NO_x 也有不同程度的减少，但减少幅度明显低于颗粒物质量排放。将两次使用清净剂试验的排放变化结果取平均值，颗粒物质量排放平均减少了 97%，HC、NMHC、CO 和 NO_x 分别平均减少了 26%、24%、18%和 16%。因此，PEA 清净剂按 0.15%（体积分数）加剂量使用，能显著

减少直喷汽油车颗粒物排放，对其他常规气体污染物也有较好的改善效果。考虑到本研究对清净剂研究的试验数据有限，而且清净剂使用效果可能因车和驾驶工况而异，需在后续研究中增加清净剂对 GDI 汽油机颗粒物排放影响的试验研究。

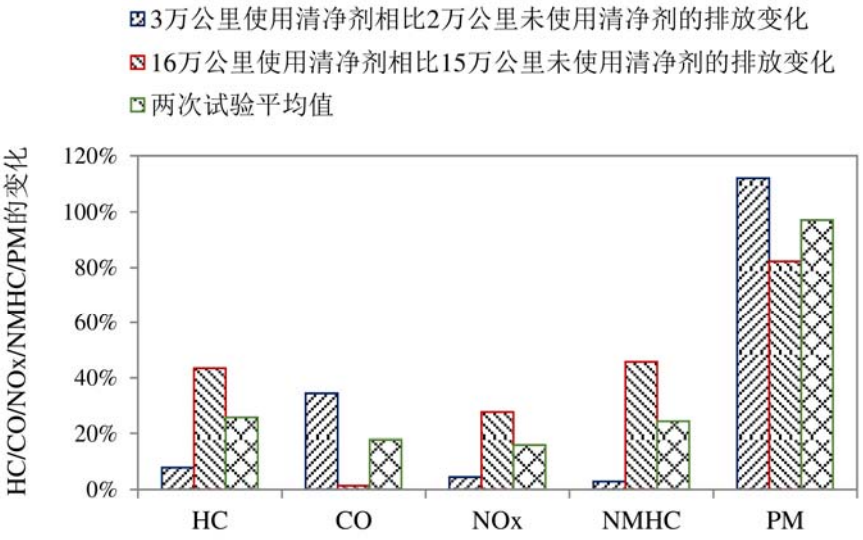


图 5.14 清净剂对直喷汽油机排放的改善

分析清净剂改善排放的原因如下：当使用含有清净剂汽油时，清净剂分子的极性头易与积碳分子的非极性端结合。附着到沉积物上的清净剂分子越多，产生的脱附力就越大，当脱附力足够大时，沉积物分子就从喷孔表面脱落下来，并被喷孔里的燃油冲走（如图 1.24 所示）。清净剂添加量越高，使用清净剂时间越长，对喷油孔表面沉积物就去除越多。而且，当喷孔金属表面局部的沉积物完全去除后，新的清净剂分子的极性头再附着到金属表面，相当于在金属表面形成保护层，使沉积物前驱物不能附着。

随着沉积物去除越多，喷孔表面的沉积物就越少，如 5.5 小节所述的喷嘴沉积物影响越少，喷雾形态和喷雾质量逐渐得到恢复，燃烧质量改善，颗粒物排放降低。因此清净剂改善直喷汽油机颗粒排放的原因，就是清净剂对喷嘴沉积物的物理脱附机理。

综上所述，PEA 清净剂按加剂量 0.15%（体积分数）使用，能有效去除喷嘴沉积物，显著减少直喷汽油车排放，尤其是颗粒物排放。

因此从可操作性层面，建议车主按每 1 万公里行驶里程使用两瓶清净剂，能有效去除积碳并改善燃烧和排放，对车辆可以起到较好的维护保养效果。

5.7　小结

本章构建了汽油清净剂和喷嘴沉积物对直喷汽油机颗粒物排放影响的系统研究方法，研究了喷嘴沉积物对喷雾特性的影响，探讨了喷嘴沉积物影响直喷汽油机颗粒物排放的原因，提出了用汽油清净剂改善颗粒物排放的解决方案，得出以下结论。

（1）直喷汽油机容易生成喷嘴沉积物，主要分布在喷嘴外部和阶梯外孔，量多且结构疏松，其次分布在喷油内孔和针阀/针阀座处，生成量相对较少且结构致密。

（2）喷嘴沉积物导致喷雾锥角变小，喷射初始时刻的油滴速度变快，某些油束的贯穿距增大。

（3）喷嘴沉积物使直喷汽油机颗粒物排放显著增加的可能原因有三点：一是喷油内孔沉积物使贯穿距增大，可能导致喷雾碰壁增多，因喷雾碰壁和壁面油膜机理导致颗粒物排放显著增加；二是针阀和针阀座壁面沉积物可能导致密闭不严，使喷油结束时刻的大液滴现象加剧，大油滴扩散燃烧导致炭烟生成；三是喷嘴外部和阶梯孔积碳容易吸附油雾，导致燃烧后期的扩散火焰，从而使颗粒物排放增加。

（4）汽油清净剂能显著减少颗粒物排放。每隔一定里程使用含清净剂汽油，能有效去除喷嘴沉积物、改善直喷汽油车排放，尤其是显著改善颗粒物排放。

第6章 总结与展望

本文围绕汽油组分对直喷汽油机一次和二次颗粒物排放影响这一基本问题展开研究，首先在发动机台架上试验研究汽油组分对缸内直喷（GDI）汽油机一次颗粒物排放特性和多环芳烃（PAH）、可挥发性有机物（VOC）成分的影响；然后采用五组分汽油替代燃料模型和 PAH 化学反应动力学机理进行模拟计算，研究不同汽油组分对 PAH 生成化学反应机理的影响；接着采用汽油车转毂与烟雾箱相结合的试验方法，研究汽油组分对汽油车尾气二次颗粒物生成的影响；最后基于整车耐久排放试验、喷嘴沉积物形貌和喷雾可视化分析，研究喷嘴沉积物和清净剂对直喷汽油机颗粒物排放的影响。

6.1 主要研究工作和结论

1）汽油组分对一次颗粒物排放特性的影响

构建了直喷汽油机一次颗粒物和 VOC 排放测试系统，重点关注从汽油组分到发动机原排（三效催化器前）和尾气排放（三效催化器后）VOC 和颗粒态 PAH 成分的详细组分化学分析，探索不同汽油组分对直喷汽油机一次排放特性如颗粒质量、数量、颗粒物成分、PAH 及 VOC 成分等的影响规律，主要结论如下。

（1）汽油中芳烃和烯烃含量增加，使 GDI 汽油机 TWC 后颗粒物质量和数量排放显著增加。

（2）汽油中芳烃含量增加，导致直喷汽油机 TWC 前的元素碳和有机物排放因子显著增加，颗粒态多环芳烃增加，可挥发性有机物中的单环芳香烃增加、但乙炔和烯烃等小分子碳氢减少。

（3）汽油中烯烃含量减少，可降低 GDI 汽油机 TWC 前的元素碳和有机物排放因子，使颗粒态多环芳烃排放减少，可挥发性有机物中单环芳香烃、烯烃和乙炔含量均降低。

（4）高芳烃含量汽油不仅显著增加 GDI 汽油机一次颗粒物排放，也增加总碳氢排放，但总碳氢排放增加幅度远不及颗粒物。

（5）GDI 汽油机的颗粒物质量排放比进气道喷射（PFI）汽油机高一个数量级，但可挥发性有机物排放比 PFI 低两个数量级。

2）汽油燃料生成 **PAH** 的化学反应动力学解析

构建了针对中国市场汽油的五组分替代燃料模型，采用 CHEMKIN 软件的一

维层流预混火焰模型和 105 种组分 395 个反应的 PAH 生成机理，对四种替代燃料燃烧过程中 PAH 生成特性进行了化学反应动力学解析，并将模拟计算与发动机试验结果进行了对比研究，结论如下。

（1）替代燃料中甲苯含量增加，燃烧过程中生成的 C_2H_2 等小分子前驱物减少，但生成的单环芳烃到四环芳烃（A1～A4）浓度明显升高。该模拟计算结果与发动机试验结果一致。因此，汽油中芳烃含量增加，使 PAH 生成机理中的甲苯通过氧化裂解生成 A1 的反应路径得到加强，同时各种烃组分裂解生成小分子自由基、然后通过加成反应生成 A1 的反应路径相对减弱，从而导致直喷汽油机的一次颗粒物生成增加。

（2）燃料中芳烃含量相同的条件下，小分子前驱物的加成反应（如脱氢加乙炔 HACA 机理或丙炔基加成机理）是燃料燃烧生成不同浓度 PAH 的主要影响因素。烯烃的双键结构更容易生成乙炔、丙炔基等小分子前驱物，因此随着汽油中烯烃含量降低，燃烧过程中生成的 C_2H_2 等小分子碳氢 PAH 前驱物减少，导致 PAH 生成减少。

（3）由于乙醇燃烧过程中产生了更多的含氧自由基，对 PAH 及前驱物的消耗有重要作用，因此乙醇汽油燃烧过程中生成的 PAH 较少。

（4）通过研究代表性单组分燃料正庚烷、异辛烷、甲苯、二异丁烯和乙醇的燃烧过程中 PAH 的浓度分布，发现汽油组分生成 PAH 的影响程度是：甲苯>二异丁烯>异辛烷和正庚烷>乙醇。

3）汽油组分对二次颗粒物生成的影响

构建了汽油车转毂排放与烟雾箱实验相结合的一次和二次颗粒物生成研究的测试系统，研究了不同芳烃含量汽油对 GDI 和 PFI 汽油车在北京城市循环工况下的一次颗粒物排放特性及二次颗粒物生成的影响，并结合二次有机气溶胶生成估算，探讨了 GDI 和 PFI 汽油车尾气二次有机气溶胶（SOA）生成机制，结论如下。

（1）汽油中芳烃含量增加，使 GDI 和 PFI 汽油车的一次颗粒物和可挥发性有机物排放都显著增加，尾气二次有机气溶胶生成量增加。

（2）相同试验条件下，GDI 汽油车尾气的一次颗粒物质量是 PFI 的 3.2 倍，二次有机气溶胶生成量是 PFI 汽油车的 1.4 倍，但一次可挥发性有机物排放仅是 PFI 的约 30%。

（3）PFI 汽油车尾气生成的二次有机气溶胶有 39～47%可以用单环芳香烃类可挥发性有机物解释，而 GDI 汽油机尾气生成的二次有机气溶胶仅有 23%可以解释。

（4） PFI 汽油车尾气的二次有机气溶胶生成主要与单环芳烃类可挥发性有机

物有关，而 GDI 汽油车尾气的二次有机气溶胶生成主要与多环芳烃等半挥发性有机物有关。

4）清净剂和喷嘴沉积物对颗粒物排放的影响

构建了汽油清净剂和喷嘴沉积物对直喷汽油机一次颗粒物排放影响的系统研究方法，采用喷雾可视化研究了喷嘴沉积物对喷雾特性的影响，并结合沉积物形貌分析探讨了喷嘴沉积物使 GDI 汽油机颗粒物排放显著增加的原因，提出了用汽油清净剂去除喷嘴沉积物和改善颗粒物排放的解决方案，结论如下。

（1）GDI 汽油机容易生成喷嘴沉积物，主要分布在喷嘴外部和阶梯外孔，生成量多且结构疏松，其次分布在喷油内孔和针阀/针阀座处，生成量相对较少且结构相对致密。

（2）喷嘴沉积物导致喷雾锥角变小，喷雾微粒粒径变小，喷射初始时刻的油滴速度变快，贯穿距增大。

（3）喷嘴沉积物使 GDI 汽油机颗粒物排放显著增加的可能原因有三点：一是喷油内孔沉积物使贯穿距增大，可能导致喷雾碰壁增多，因喷雾碰壁和壁面油膜机理导致颗粒物排放显著增加；二是针阀和针阀座壁面沉积物可能导致密闭不严，使喷油结束时刻的大液滴现象加剧，大油滴扩散燃烧导致炭烟生成；三是喷嘴外部和阶梯孔积碳容易吸附油雾，导致燃烧后期的扩散火焰，从而使颗粒物排放增加。

（4）汽油清净剂能减少直喷汽油机排放，尤其是显著降低颗粒物排放。

6.2 主要创新点

（1）针对中国实际多组分汽油构建替代燃料模型，进行 PAH 生成化学反应动力学模拟，首次采用 GDI 汽油机燃用实际多组分汽油生成的 VOC 和 PAH 等详细燃烧产物的试验结果进行模拟计算验证，揭示了实际汽油组分对直喷汽油机一次颗粒物排放的影响机理，发现汽油中芳烃含量增加，芳烃组分通过氧化裂解生成单环芳烃（A1）的反应路径得到加强，同时使烃组分裂解生成小分子碳氢、然后通过加成反应生成 A1 的反应路径相对减弱。

（2）通过汽油车转毂排放和烟雾箱模拟二次颗粒物生成相结合的试验方法，首次针对 PFI 和 GDI 汽油机的二次有机气溶胶（SOA）前驱物生成规律和生成机制区别进行研究，发现了 PFI 汽油机尾气的单环芳香烃类可挥发性有机物排放是 GDI 的 3.8 倍，但颗粒态多环芳烃排放仅是 GDI 的 1/16，二次有机气溶胶生成量是 GDI 的约 70%。提出了 PFI 和 GDI 汽油机 SOA 生成机制可能存在重大区别，PFI 汽油机的 SOA 生成主要与单环芳香烃类挥发性有机物有关，而 GDI 汽油机的

SOA 生成主要与多环芳烃等半挥发性有机物有关。

（3）通过喷雾可视化分析、沉积物形貌分析和 GDI 汽油车耐久排放试验，系统地阐述了喷嘴沉积物导致 GDI 汽油机颗粒物排放增加的原因。通过喷雾可视化试验发现，喷嘴沉积物使喷雾锥角变小、贯穿度增大、喷射初期油滴速度增大，导致喷雾碰壁的可能性增大；喷油结束时大油滴现象加剧，可能因针阀和针阀座表面沉积物导致；通过沉积物形貌分析发现，喷嘴外部和阶梯孔处有大量积碳，增加了吸附油雾的可能性，导致燃烧后期的扩散火焰，使颗粒物排放增加。

6.3 研究展望

（1）受分析条件限制，本研究对尾气 VOC 只分析了单环芳香烃类物种。由于 PAH 等半挥发性有机物是 GDI 汽油机 PAH 生成化学反应动力学研究的重要成分，也是汽油机尾气二次有机气溶胶生成的重要前驱物，建议在未来研究中增加汽油机尾气 VOC 中的 PAH 成分分析，采用汽油机尾气中气态和颗粒态相结合的多环芳烃分析方法进行深入研究。

（2）本研究对五组分汽油替代燃料的 PAH 生成进行了模拟计算，并用发动机实际燃烧条件下的 TWC 前 VOC 和 PAH 结果进行了验证。建议在未来研究中采用激波管或定容弹对替代燃料模型的燃烧和排放特性进行验证。

（3）本研究针对 GDI 汽油机的烟雾箱有效试验次数有限，建议在未来研究中针对 GDI 汽油机尾气的二次颗粒物生成进行深入研究，探索 PAH 等半挥发性有机物对 GDI 汽油机二次有机气溶胶生成的影响。

（4）本研究针对清净剂对 GDI 汽油机排放影响的试验数据有限，建议在后续研究中增加清净剂的试验研究，并对清净剂作用机理进行深入研究。

参考文献

[1] 中华人民共和国环境保护部. 2015年中国环境状况公报[R]. 北京: 环境保护部，2016.

[2] 中华人民共和国环境保护部. GB3095-2012环境空气质量标准[S]. 北京: 环境保护部，2012.

[3] 绿色呼吸. PM2.5指数的中美标准差异. [EB/OL]. [2014-04-24]. http://www.pm25.com/news/96.html

[4] Oberdörster G, Celein RM, Ferin J, et al. Association of Particulate Air Pollution and Acute Mortality: Involvement of Ultrafine Particles [J]. Inhalation Toxicology, 1995, 7(1):111-24.

[5] Penttinen P, Timonen KL, Tiittanen P, et al. Ultrafine Particles in Urban Air and Respiratory Health among Adult Asthmatics [J]. European Respiratory Journal, 2001, 17(3):428-35.

[6] 北京市环境保护局. 北京市PM2.5来源解析正式发布. [EB/OL]. [2014-04-16]. http://www.bjepb.gov.cn/bjepb/3 23474/331443/331937/333896/396191/index.html

[7] Guo Song, Hu Min, Zamorab ML, et al. Elucidating severe urban haze formation in China[J]. Proceedings of the National Academy of Science of the United States of America, 2014, 111(49):17373-8.

[8] 胡敏, 唐倩, 彭剑飞等. 我国大气颗粒物来源及特征分析[J]. 环境与可持续发展, 2011, 36(5):15-19.

[9] 胡敏, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制[M]. 北京: 科学出版社, 2009.

[10] Huang Rujin, Zhang Yanlin, Bozzetti C, et al. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China[J]. Nature, 2014, 514(7521):218-222.

[11] 郝吉明. 中国PM2.5来源、污染特征与控制策略[C]. 中国地球物理学会年会，2012.

[12] 中国汽车工业协会. 中国汽车工业产销快讯[R]. 北京: 中国汽车工业协会, 2015.

[13] 中华人民共和国环境保护部. 2015中国机动车污染防治年报[R]. 北京: 环境保护部, 2016.

[14] 帅石金, 董哲林, 郑荣等. 车用汽油机颗粒物生成机理及排放特性研究进展[J]. 内燃机学报, 2016(2): 105-115.

[15] Wang Liang. OEM powertrain roadmap for 2020 phase 4 fuel consumption limit and beyond [C]. IHS Automotive Conference, 2015-10-13.

[16] United States Environmental Protection Agency. Light-Duty Automotive Technology, Carbon Dioxide Emissions, and Fuel Economy Trends: 1975 through 2014 [R/OL]. [2014-10]. https://www3.epa.gov/fueleconomy/fetrends/1975-2014/420r14023a.pdf

[17] The International Council on Clean Transportation, European Vehicle Market Statistics – Pocketbook 2012[R/OL]. [2013-05-01] http://www.theicct.org/european-vehicle-market-statistics-2012

[18] 王建昕. 高效车用汽油机的技术进步[J]. 内燃机学报, 2008, 26(S1):83-89.

[19] 王建昕, 帅石金. 汽车发动机原理[M]. 北京:清华大学出版社, 2011.

[20] 孙勇, 帅石金, 王建昕, 等. 汽油缸内喷射喷雾特性的三维数值模拟. 内燃机学报, 2002, 20(3):193-199.

[21] Velji A, Yeom K, Wagner U, et al. Investigations of the Formation and Oxidation of Soot Inside a Direct Injection Spark Ignition Engine Using Advanced Laser-Techniques[C]. SAE Technical Paper 2010-01-0352, 2010.

[22] Braisher M, Stone R, Price P. Particle number emissions from a range of european vehicles [C]. SAE Technical Paper 2010-01-0786, 2010.

[23] Ntziachristos L，Mamakos A，Samaras Z, et al. Overview of the European "particulates" project on the characterization of exhaust particulate emissions from road vehicles：Results for light-duty vehicles [C]. SAE Technical Paper 2004-01-1985, 2004.

[24] Piock W, Hoffmann G, Berndorfer A, et al. Strategies towards meeting future particulate matter emission requirements in homogeneous gasoline direct injection engines [C]. SAE Technical Paper 2011-01-1212, 2011.

[25] The European Commission. Commission Regulation (EU) No 459/2012 [S/OL]. Official Journal of the European Union, L142/16, 2012. http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:142:0016:0024:en:PDF

[26] Aikawa K, Sakurai T, Jetter JJ. Development of a Predictive Model for Gasoline Vehicle Particulate Matter Emissions [C]. SAE Technical Paper 2010-01-2115, 2010.

[27] Khalek I, Jetter JJ. Effect of Commercially Available Gasoline Fuel Properties on Particle Emissions from a 2010 Vehicle Equipped with Gasoline Direct Injection Engine [C]. 22ndCRC Real World Emissions Workshop, 2012-03-27.

[28] Leach F, Stone R, Richardson D. The Influence of Fuel Properties on Particulate Number Emissions from a Direct Injection Spark Ignition Engine [C]. SAE Technical Paper 2013-01-1558.

[29] Aikawa K, Jetter JJ. Impact of gasoline composition on particulate matter emissions from a direct-injection gasoline engine: Applicability of the particulate matter index [J]. International Journal of Engine Research, 2013, 15(3):298-306.

[30] Aradi AA, Imoehl B, Avery NL, et al. The Effect of Fuel Composition and Engine Operating Parameters on Injector Deposits in a High-Pressure Direct Injection Gasoline (GDI) Research Engine [C]. SAE Technical Paper 1999-01-3690, 1999.

[31] Ashida T, Takei Y, Hosi H. Effects of Fuel Properties on SIDI Fuel Injector Deposit [C]. SAE Technical Paper 2001-01-3694, 2001.

[32] Lindgren R, Skogsberg M, Sandquist H, et al. The Influence of Injector Deposits on Mixture Formation in a DISC SI Engine [C]. SAE Technical Paper 2003-01-1771, 2003.

[33] Guthrie PW. A Review of Fuel, Intake and Combustion System Deposit Issues Relevant to 4-Stroke Gasoline Direct Fuel Injection Engines [C]. SAE Technnical Paper 2001-01-1202, 2001.

[34] Berndorfer A, Breuer S, Piock W, et al. Diffusion Combustion Phenomena in GDi Engines caused by Injection Process [C]. SAE Technical Paper 2013-01-0261, 2013.

[35] Aradi AA, Colucci WJ, Scull HM, et al. A Study of Fuel Additives for Direct Injection Gasoline (GDI) Injector Deposit Control [C]. SAE Technical Paper 2000-01-2020, 2000.

[36] Aradi AA, Evans J, Miller K, et al. Direct Injection Gasoline (GDI) Injector Deposit Control with Additives [C]. SAE Technical Paper 2003-01-2024, 2003.

[37] DuMont RJ, Evans JA, Feist DP, et al. Test and Control of Fuel Injector Deposits in Direct Injected Spark Ignition Vehicles [C]. SAE Technical Paper 2009-01-2641, 2009.

[38] SGS. 2006-2015 China gasoline survey [DB]. Shanghai: SGS, 2006-2015.

[39] 郑荣. 汽油机一次颗粒物排放特性及二次颗粒物生成潜势的研究[硕士学位论文]. 北京: 清华大学汽车工程系, 2015.

[40] Melton LA. Soot Dinostics Based on Laser-Heating [J]. Applied Optics, 1984, 23(13):2201-2208.

[41] Wang Hai. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 33(1):41-67.

[42] 叶兴南, 陈建民. 大气二次细颗粒物形成机理的前沿研究[J]. 化学进展, 2009, 21(3): 288-296.

[43] 郭松, 胡敏, 郭庆丰, 等. 二次有机气溶胶估算方法比较研究[J]. 化学学报, 2014, 72(6):658-666.

[44] Hamasaki M, Yamaguchi M, Hirose K. Japan clean air program (JCAP) - step I study of gasoline vehicle and fuel influence on emissions [C]. SAE Technical Paper 2000-01-1972, 2000.

[45] Hochhauser AM, Benson JD. The effect of aromatics, MTBE, olefines and T90 on mass exhaust emissions from current and older vehicles - the auto/oil air quality improvement research program [C]. SAE Technical Paper 912322, 1991.

[46] Diana S, Giglio V, Iorio B, et al. The influence of fuel composition on pollutant emission of premixed spark ignition engines in presence of EGR [C]. SAE Technical Paper 982621, 1998.

[47] Hashimoto K, Inaba O, Akasaka Y. Effects of fuel properties on the combustion and emission of direct-injection gasoline engine. SAE Technical Paper 2000-01-0253, 2000.

[48] Goodfellow CL, Jr.Gorse RA, Hawkins MJ. European programme on emissions, fuels and engine technologies (EPEFE) -gasoline aromatics/E100 study [C]. SAE Technical Paper 961072, 1996.

[49] Mcdonald CR, Morgan TDB. The independent effects of fuel aromatic content and mid-range volatility on tailpipe emissions from current technology European vehicle fleets [C]. SAE Technical Paper 962026, 1996.

[50] 沈义涛. 汽油品质对发动机性能影响的试验研究与数值模拟 [博士学位论文]. 北京: 清华大学汽车工程系, 2009.

[51] Shen Yitao, Shuai Shijin, Wang Jianxin, et al. Optimization of gasoline hydrocarbon compositions for reducing exhaust emissions [J]. Journal of Environmental Sciences, 2009, 21(9):1208-1213.

[52] Carlisle HW, Frew RW, Mills JR, et al. The Effect of Fuel Composition and Additive Content on Injector Deposits and Performance of an Air-Assisted Direct Injection Spark Ignition (DISI) Research Engine [C]. SAE Technical Paper 2001-01-2030, 2001.

[53] Karavalakis G, Short DZ, Vu D, et al. Evaluating the Effects of Aromatics Content in Gasoline on Gaseous and Particulate Matter Emissions from SI-PFI and SIDI Vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11):7021−7031.

[54] Short DZ, Vu D, Durbin TD, et al. Components of Particle Emissions from Light-Duty Spark-Ignition Vehicles with Varying Aromatic Content and Octane Rating in Gasoline [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(17):10682−10691.

[55] United States Environmental Protection Agency. EPAct-Models-Calculator [DB/OL]. US: EPA, 2013-05. http://www.epa.gov/otaq/models/moves/epact.htm

[56] United States Environmental Protection Agency. Assessing the Effect of Five Gasoline Properties on Exhaust Emissions from Light-Duty Vehicles Certified to Tier 2 Standards: Analysis of Data from EPAct Phase 3 [R/OL]. US:EPA, EPA-420-R-13-002:232-233, 2013. http://www.epa.gov/otaq/models/moves/epact.htm

[57] Kim Y, Kang J, Jun SY, et al. Fuel Effect on Particle Emissions of a Direct Injection Engine [C]. SAE Technical Paper 2013-01-1559, 2013.

[58] Chen Longfei, Zhang Zhichao, Gong Wei, et al. Quantifying the effects of fuel compositions on GDI-derived particle emissions using the optimal mixture design of experiments[J]. Fuel, 2015, 154:252–260.

[59] 沈义涛, 帅石金, 王建昕. 烯烃对发动机排放和燃烧特性影响的研究[J]. 汽车工程, 2008, 30(8):644-647.

[60] 郭和军, 方茂东, 杜传进. 汽油品质对车辆尾气排放影响的试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(9):64-66.

[61] 葛蕴珊, 尤可为, 韩秀坤, 等. 低烯烃汽油在汽车发动机中的应用研究[J]. 车用发动机, 2007(5):90-92.

[62] Takei Y, Uehara T, Hoshi H. Effects of California phase 2 reformulated gasoline regulations on exhaust emission reduction: part 2 [C]. SAE Technical Paper 952502, 1995.

[63] Storey JME, Barone TL, Norman KM, et al. Ethanol Blend Effects on Direct Injection Spark-Ignition Gasoline Vehicle Particulate Matter Emissions [C]. SAE Technical Paper 2010-01-2129, 2010.

[64] Storey JME, Barone TL, Norman KM, et al. Exhaust particle characterization for lean and stoichiometric DI vehicles operating on ethanol-gasoline blends [C]. SAE Technical Paper 2012-01-0437, 2012.

[65] Maricq MM, Szente JJ, Jahr K. The Impact of Ethanol Fuel Blends on PM Emissions from a Light-Duty GDI Vehicle [J]. Aerosol Science and Technology, 2012, 46(5):576-583.

[66] Luo Yueqi, Zhu Lei, Fang Junhua, et al. Size distribution, chemical composition and oxidation reactivity of particulate matter from gasoline direct injection (GDI) engine fueled with ethanol-gasoline fuel [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 89:647-655.

[67] Short DZ, Vu D, Durbin TD, et al. Particle speciation of emissions from iso-butanol and ethanol blended gasoline in light-duty vehicles [J]. Journal of Aerosol Science, 2015, 84:39-52.

[68] He Xin, Ireland JC, Zigler BT, et al. The Impacts of Mid-Level Biofuel Content in Gasoline on SIDI Engine-Out and Tailpipe Particulate Matter Emissions [J]. American Society of Mechnical Engineers, 2010:189-201.

[69] Wang Chongming, Xu Hongming, Herreros JM, et al. Fuel Effect on Particulate Matter Composition and Soot Oxidation in a Direct-Injection Spark Ignition (DISI) Engine [J]. ENERGY & FUELS, 2014, 28 (3): 2003–2012.

[70] Daniel RL. Combustion and Emissions Performance of Oxygenated Fuels in a Modern Spark Ignition Engine [D]. UK: The University of Birmingham, School of Engineering, 2012.

[71] Daniel RL, Wang Chongming, Xu Hongming, et al. Effects of Combustion Phasing, Injection Timing, Relative Air-Fuel Ratio and Variable Valve Timing on SI Engine Performance and Emissions using 2,5-Dimethylfuran [C]. SAE Technical Paper 2012-01-1285, 2012.

[72] Khalek I. Particle Emiccions from Direct Injection Gasoline Engines [J]. Technology Today, 2011, Summer:6-9.

[73] Chen Longfei, Braisher M, Crossley A, et al. The Influence of Ethanol Blends on Particulate Matter Emissions from Gasoline Direct Injection Engines [C]. SAE Technical Paper 2010-01-0793, 2010.

[74] Daniel RL, Tian Guohong, Xu Hongming, et al. Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2,5-dimethylfuran [J]. Fuel, 2011, 90 (2):449-458.

[75] 陈静. 缸内直喷汽油机起到过程排放微粒成分分析[硕士学位论文]. 长春：吉林大学汽车工程学院, 2016.

[76] 张延峰. 汽油机芳香烃生成机理的研究[博士学位论文]. 天津：天津大学机械学院, 2010.

[77] Worldwide Fuel Charter Committee. Worldwide Fuel Charter. 5th ed [S]. S.L.: S.N., 2013-09.

[78] Kufferath A, Berns S, Hammer J, et al. The EU6 challenge at GDI-assessment of feasible system solutions [C]. Austria:33th Internationales Wiener Motoren symposium, 2012-04-26.

[79] Khalek IA, Bougher T, Jetter JJ. Particle Emissions from a 2009 Gasoline Direct Injection Engine Using Different Commercially Available Fuels [C]. SAE Technical Paper 2010-01-2117, 2010.

[80] 帅石金, 李昕晏, 王银辉, 等. 辛烷值对现代汽油车油耗与排放影响的整车试验[J]. 汽车安全与节能学报, 2014 (02):172-179.

[81] Fu Haichao, Wang Yinhui, Li Xinyan, et al. Impacts of Cold-Start and Gasoline RON on Particulate Emission from Vehicles Powered by GDI and PFI Engines [C]. SAE Technical Paper 2014-01-2836, 2014.

[82] 付海超, 李昕晏, 王建海, 等. GDI与PFI汽油车微粒排放特性的试验研究[J]. 汽车工程, 2014, 36(10): 1163-1170.

[83] 付海超. 缸内直喷汽油机微粒物排放特性的试验研究[硕士学位论文]. 北京: 清华大学汽车工程系, 2013.

[84] 岑可法, 姚强, 骆仲泱, 等, 燃烧理论与污染控制[M]. 北京: 机械工业出版社, 2004.

[85] Risberg, P, Kalghatgi G, Ångstrom HE, et al. Auto-ignition quality of gasoline-like fuels in HCCI engines [C]. SAE Technical Paper 2003-01-3215, 2003.

[86] Jerzembeck S, Peters N, Desjardins PP, et al., Laminar burning velocities at high pressure for primary reference fuels and gasoline: Experimental and numerical investigation [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(2): 292-301.

[87] Ogink R, Golovitchev V. Gasoline HCCI modeling: an engine cycle simulation code with a multi-zone combustion model [C]. SAE Technical Paper 2002-01-1745, 2002.

[88] Gauthier BM, Davidson DF, Hanson RK. Shock tube determination of ignition delay times in full-blend and surrogate fuel mixtures [J]. Combustion and Flame, 2004, 139(4):300-311.

[89] Fikri M, Herzler J, Starke R, et al. Autoignition of gasoline surrogates mixtures at intermediate temperatures and high pressures [J]. Combustion and flame, 2008, 152(1):276-281.

[90] Cancino LR, Fikri M, Oliveira AAM, et al. Autoignition of gasoline surrogate mixtures at intermediate temperatures and high pressures: Experimental and numerical approaches [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1):501-508.

[91] Andrae JCG. Development of a detailed kinetic model for gasoline surrogate fuels [J]. Fuel, 2008, 87(10):2013-2022.

[92] Naik CV, Pitz WJ, Westbrook CK, et al., Detailed chemical kinetic modeling of surrogate fuels for gasoline and application to an HCCI engine [C]. SAE Technical Paper 2005-01-3741, 2005.

[93] Viljoen CL, Yates ADB, Swarts A, et al., An investigation of the ignition delay character of different fuel components and an assessment of various autoignition modelling approaches[C]. SAE Technical Paper 2005-01-2084, 2005.

[94] Curran HJ, Gaffuri P, Pitz WJ, et al. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation[J]. Combustion and flame, 2002, 129(3):253-280.

[95] Curran HJ, Pitz WJ, Westbrook CK, et al. Oxidation of automotive primary reference fuels at elevated pressures [C]. Symposium (International) on Combustion, 1998, 27(1):379-387.

[96] Mehl M, Pitz WJ, Westbrook CK, et al., Kinetic modeling of gasoline surrogate components and mixtures under engine conditions[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33(1):193-200.

[97] 刘凯, 甄旭东. 汽油替代燃料化学反应机理研究现状[J]. 汽车维修, 2016(3):10-15.

[98] 骆路胜, 高俊华, 张仲荣. 汽油车排气颗粒物中多环芳香烃的实验研究[J]. 汽车工程, 2009, 31(10):947-951.

[99] Lim MK, Ayoko GA, Morawska L, et al. Effect of fuel composition and engine operating conditions on polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from a fleet of heavy-duty diesel buses [J]. Atmospheric Environment, 2005, 39(40):7836-7848.

[100] Yang HH, Chen CM. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan [J]. Chemosphere, 2004, 56(10):879-887.

[101] Cho HK, Kim MJ, Shin HS. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbon contents and risk Assessment for Infant Formula In Korea [J]. Food Science and Biotechnol, 2012, 21(5):1329-1334.

[102] Iino F, Imagawa T, Takeuchi M, et al. Formation rates of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins from polycyclic aromatic hydrocarbons, activated carbon and phenol [J]. Chemosphere, 1999, 39(15):2749-2756.

[103] Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames [J]. Physical Chemistry & Chemical Physics, 2002, 4(11): 2028–2037.

[104] Wang Hai, Frenklach M. Transport properties of polycyclic aromatic hydrocarbons for flame modeling [J]. Combustion and flame, 1994, 96(1-2):163-170.

[105] Wang Hai, Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames [J]. Combustion and flame, 1997, 110(1):173-221.

[106] Frenklach M, Wang Hai. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth [C]. Symposium (International) on Combustion, 1991, 23(1):1559-1566.

[107] Slavinskaya NA, Frank P. A modelling study of aromatic soot precursors formation in laminar methane and ethene flames [J]. Combustion and Flame, 2009, 156(9):1705-1722.

[108] 郑东, 张云鹏, 钟北京. 汽油替代燃料燃烧过程中多环芳烃生成的化学动力学模型[J]. 物理化学学报, 2013, 29(6): 1154-1160.

[109] Zheng Dong, Zhang Yunpeng, Zhong Beijing. Chemical Kinetic Model for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation during Gasoline Surrogate Fuel Combustion [J]. Acta Physico -Chimica Sinica, 2013, 29(6):1154-1160.

[110] Zhong Beijing, Zheng Dong. A chemical mechanism for ignition and oxidation of multi-component gasoline surrogate fuels [J]. Fuel, 2014, 128:458-466.

[111] Wang Hai. Combustion Chemistry [R]. Beijing: Combustion Course on 2013 Tsinghua - Princeton Summer School, 2013.

[112] 钟北京, 侯凌云. 层流预混庚烷火焰中PAH的形成与机理的简化 [J]. 工程热物理学报, 2007, 27(6):1048-1050.

[113] D'Anna A, D'Alessio A, Kent JH. A computational study of hydrocarbon growth and the formation of aromatics in coflowing laminar diffusion flames of ethylene [J]. Combustion and Flame, 2001, 125(3):1196-1206.

[114] D'Anna A, Kent JH. Aromatic formation pathways in non-premixed methane flames [J]. Combustion and Flame, 2003, 132(4):715-722.

[115] Raj A, Prada IDC, Amer AA, et al., A reaction mechanism for gasoline surrogate fuels for large polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Combustion and Flame, 2012, 159(2):500-515.

[116] 王忠, 李铭迪, 李立琳, 等. 乙醇/正庚烷燃烧过程PAH形成的数值模拟[J]. 燃烧科学与技术, 2013, 19(1):9-14.

[117] 庞斌, 解茂昭, 贾明, 等. 基于不同燃料PAH特性改进的适用于多组分燃料的碳烟模型[J]. 物理化学学报, 2013, 29(12):2523-2533.

[118] Wang Hu, Yao Mingfa, Yue Zongyu, et al. A reduced toluene reference fuel chemical kinetic mechanism for combustion and polycyclic-aromatic hydrocarbon predictions [J]. Combustion and Flame, 2015 162(6):2390-2404.

[119] 李艳荣, 裴毅强, 秦静, 等. 适用于汽油参比燃料TRF的多环芳香烃生成机理 [J]. 物理化学学报, 2014, 30(6):1017-1026.

[120] An Yanzhao, Pei Yiqiang, Qin Jing, et al. Kinetic modeling of polycyclic aromatic hydrocarbons formation process for gasoline surrogate fuels [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 100:249-261.

[121] An Yanzhao, Li Xiang, Teng Shengping, et al. Development of a soot particle model with PAH as precursors through simulations and experiments [J]. Fuel, 2016, 179:246–257.

[122] An Yanzhao, Pei Yiqiang, Qin Jing, et al. Development of a PAH (polycyclic aromatic hydrocarbon) formation model for gasoline surrogates and its application for GDI (gasoline direct injection) engine CFD (computational fluid dynamics) simulation [J]. Energy, 2016, 94(1):367-379.

[123] An Yanzhao, Teng Shengping, Pei Yiqiang, et al. An experimental study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot emissions from a GDI engine fueled with commercial gasoline [J]. Fuel, 2016, 164:160-171.

[124] 于娜, 魏永杰, 胡敏, 等. 北京城区和郊区大气细粒子有机物污染特征及来源解析[J]. 环境科学学报, 2009, 29 (2) : 243-251.

[125] Guo Song, Hu Min, Guo Qingfeng, et al. Primary Sources and Secondary Formation of Organic Aerosols in Beijing, China [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18):9846-9853.

[126] Hu Weiwei, Hu Min, Hu Wei, et al. Chemical composition, sources and aging process of sub-micron aerosols in Beijing: contrast between summer and winter [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2016, 121(4):1955-1977.

[127] Bukowiecki N, Kittelson DB, Watts WF, et al. Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols [J]. Aerosol Science 2002, 33(8):1139-1154.

[128] Chirico R, Heringa M, Decarlo P, et al. Impact of a diesel car on primary and secondary organic aerosols [C]. MILANO: AIDIC SERVIZI SRL, 2008:1-5.

[129] Chirico R, DeCarlo PF, Heringa MF, et al. Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(23):11545-11563.

[130] Heringa MF, DeCarlo PF, Chirico R, et al. A new method to discriminate secondary organic aerosols from different sources using high-resolution aerosol mass spectra [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, 11(4): 29055-29091.

[131] Weitkamp EA, Sage AM, Pierce JR, et al. Organic Aerosol Formation from Photochemical Oxidation of Diesel Exhaust in a Smog Chamber [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(20):6969-6975.

[132] Robinson AL, Donahue NM, Shrivastava MK, et al. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging [J]. SCIENCE, 2007,315(5816):1259-1262.

[133] Gordon TD, Presto AA, Nguyen NT, et al. Secondary organic aerosol production from diesel vehicle exhaust: impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014,14(9):4643-4659.

[134] Zhao Yunliang, Nguyen NT, Presto AA. Intermediate-Volatility Organic Compound Emissions from On-road Diesel Vehicles: Chemical Composition, Emission Factors and Estimated Secondary Organic Aerosol Production [J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(19):11516-11526.

[135] Platt SM, Haddad IE, Zardini AA, et al. Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013,13(18):9141-9158.

[136] Bahreini R, Middlebrook AM, de Gouw JA, et al. Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass [J]. Geophysical Research Letters, 2012, 39(L06805).

[137] Nordin EZ, Eriksson AC, Roldin P, et al. Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(12):6101-6116.

[138] Gordon TD, Tkacik DS, Presto AA, et al. Primary Gas- and Particle-Phase Emissions and Secondary Organic Aerosol Production from Gasoline and Diesel Off-Road Engines [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24):14137-14146.

[139] Gordon TD, Presto AA, May AA, et al. Secondary organic aerosol formation exceeds primary particulate matter emissions for light-duty gasoline vehicles [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 14, 4661-4678.

[140] Zhao Yunliang, Nguyen NT, Presto AA, et al. Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines [J]. Environmental Science & Technology, 2016.

[141] May AA, Presto AA, Hennigan CJ, et al. Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust [J]. Atmospheric Environment, 2013,77(7):128-139.

[142] May AA, Presto AA, Hennigan CJ, et al. Gas-Particle Partitioning of Primary Organic Aerosol Emissions: (2) Diesel Vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8288-8296.

[143] Tkacik DS, Lambe AT, Jathar S, et al. Secondary Organic Aerosol Formation from in-Use Motor Vehicle Emissions Using a Potential Aerosol Mass Reactor [J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(19):11235-11242.

[144] Nakao S, Shrivastava M, Nguyen A, et al. Interpretation of Secondary Organic Aerosol Formation from Diesel Exhaust Photooxidation in an Environmental Chamber [J]. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(8):964-972.

[145] Jathar SH, Gordon TD, Hennigan CJ, et al. Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2014, 111(29):10473-10478.

[146] Presto AA, Gordon TD, Robinson AL. Primary to secondary organic aerosol: evolution of organic emissions from mobile combustion sources [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 14:5015-5036.

[147] Liu Tengyu, Wang Xinming, Deng Wei, et al. Secondary organic aerosol formation from photochemical aging of light-duty gasoline vehicle exhausts in a smog chamber [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2015, 15(15):9049-9062.

[148] Liu Tengyu, Wang Xinming, Hu Qihou, et al. Formation of secondary aerosols from gasoline vehicle exhausts when mixing with SO2 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2016, 15(2):23613-23649.

[149] Liu Tengyu, Wang Xinming, Deng Wei, et al. Role of ammonia in forming secondary aerosols from gasoline vehicle exhaust [J]. SCIENCE CHINA Chemistry, 2015, 58(9):1377-1384.

[150] Odum JR, Hoffmann T, Bowman F, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields [J]. Environmental Science & Technology, 1996, 30(8):2580-2585.

[151] Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, et al. Aromatics, Reformulated Gasoline, and Atmospheric Organic Aerosol Formation [J]. Environmental Science & Technology, 1997, 31 (7):1890-1897.

[152] Odum JR, Jungkamp TPW, Griffin RJ, et al. The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor [J]. Science, 1997, 276(4):96-99.

[153] Ng NL, Kroll JH, Chan AWH, et al. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(14):3909-3922.

[154] Ng NL, Chhabra PS, Chan AWH, et al. Effect of NOx level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2007, 7(19):5159-5174.

[155] Chan AWH, Kautzman KE, Chhabra PS, et al. Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOC) [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(9):3049-3060.

[156] Miracolo MA, Presto AA, Lambe AT, et al. Photo-Oxidation of Low-Volatility Organics Found in Motor Vehicle Emissions: Production and Chemical Evolution of Organic Aerosol Mass [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(5):1638-1643.

[157] Jathar SH, Miracolo MA, Tkacik DS, et al. Secondary Organic Aerosol Formation from Photo-Oxidation of Unburned Fuel: Experimental Results and Implications for Aerosol Formation from Combustion Emissions [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(22):12886-12893.

[158] Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, et al. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6):1169-1180.

[159] Zardini AA, Platt SM, Clairotte M, et al. Effects of alkylate fuel on exhaust emissions and secondary aerosol formation of a 2-stroke and a 4-stroke scooter [J]. Atmospheric Environment, 2014, 94(7):307-315.

[160] Bertoa RS, Zardini AA, Platt SM, et al. Primary emissions and secondary organic aerosol formation from the exhaust of a flex-fuel (ethanol) vehicle [J]. Atmospheric Environment, 2015, 117:200-211.

[161] Florian S, Andre K, Herwig R, et al. Systematic Analysis and Particle Emission Reduction of Homogeneous Direct Injection SI Engines [C]. SAE Technical Paper 2013-01-0248, 2013.

[162] Imoehl W, Gestri L, Maragliulo M, et al. A DOE Approach to Engine Deposit Testing used to Optimize the Design of a Gasoline Direct Injector Seat and Orifice [C]. SAE Technical Paper 2012-01-1642, 2012.

[163] Kinoshita M, Saito A, Matsushita S, et al. A Method for Suppressing Formation of Deposits on Fuel Injector for Direct Injection Gasoline Engine [C]. SAE Technical Paper 1999-01-3656, 1999.

[164] Dearn K, Xu Jiyuan, Ding Haichun, et al. An Investigation into the Characteristics of DISI Injector Deposits Using Advanced Analytical Methods [C]. SAE Technical Paper 2014-01-2722, 2014.

[165] 裴毅强, 陈皓，秦静, 等. 直喷汽油机喷嘴积碳对喷雾的影响 [J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2015, 48(4):334-340.

[166] Joedicke A, Krueger VJ, Bohr P, et al. Understanding the Effect of DISI Injector Deposits on Vehicle Performance [C]. SAE Technical Paper 2012-01-0391, 2012.

[167] Song HY, Xiao J, Huang Zhen, et al. Experimental Investigations into the Effects of Deposits on Spray Behaviors a GDI Injector [C]. Taiwan: ICLASS 2015-13th Triennial International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems, 2015-08-23.

[168] Bacho PSV, Sofianek JK, Galante-Fox JM, et al. Engine Test for Accelerated Fuel Deposit Formation on Injectors Used in Gasoline Direct Injection Engines [C]. SAE Technical Paper 2009-01-1495, 2009.

[169] 谈军华. 喷嘴积碳对GDI汽油机喷雾特性影响的实验研究[硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2014.

[170] Sandquist H, Denbratt I, Owrang F, et al. Influence of Fuel Parameters on Deposit Formation and Emissions in a Direct Injection Stratified Charge SI Engine [C]. SAE Technical Paper 2001-01-2028, 2001.

[171] Arters DC, Macduff MJ. The Effect on Vehicle Performance of Injector Deposits in a Direct Injection Gasoline Engine [C]. SAE technical Paper 2000-01-2021, 2000.

[172] Wang Chongming, Xu Hongming, Herreros JM, et al. Impact of fuel and injection system on PM emissions from a DISI engine [J]. Applied Energy, 2014, 132(132):178-191.

[173] Nogi T, Shiraishi T, Nakayama Y, et al. Stability Improvement of Direct Fuel Injection Engine under Lean Combustion Operation [C]. SAE Technical Paper 982703, 1998.

[174] 郭海涛, 黄佐华, 周龙保, 等. 火花点火发动机燃烧室沉积物未燃碳氢排放的理论与实验研究 [J]. 内燃机学报, 1997, 15(1):40-50.

[175] 刘文俊. 汽油及汽油清净剂对汽油直喷发动机沉积物的影响 [J]. 合成润滑材料, 2004, 31(3):9-12.

[176] Kim C, Tseregounis SI, Scruggs BE. Deposit Formation on a Metal Surface in Oxidized Gasolines [C]. SAE Technical Paper 872112, 1987.

[177] Altin O, Eser S. Carbon deposit formation from thermal stressing of petrolelum fuels. Preprints - American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 2004, 49(2):765.

[178] Noma K, Noda T, Ashida T. A Study of Injector Deposits, Combustion Chamber Deposits (CCD) and Intake Valve Deposits (IVD) in Direct Injection Spark Ignition (DISI) Engines [J]. SAE Technical Paper 2002-01-2659, 2002.

[179] Uehara T, Takei Y, Hoshi H. Study on combustion chamber deposit formation mechanism -influence of fuel components and gasoline detergents [C]. SAE paper 971722, 1997.

[180] Taniguchi S, Yoshida K, Tsukasaki Y. Feasibility Study of Ethanol Applications to A Direct Injection Gasoline Engine [C]. SAE Technical Paper 2007-01-2037, 2007.

[181] Schwahn H, Lutz U, Kramer U. Deposit Formation of Flex Fuel Engines Operated on Ethanol and Gasoline Blends [C]. SAE Technical Paper 2010-01-1464, 2010.

[182] Barnes K, Byfleet WD, King S, et al. Fuel additives and the environment [R]. EU:Technical Committee of Petroleum Additive Manufacturers in Europe, 2013.

[183] Philippe C, Rivere JP. Development of a Direct Injection Spark Ignition Engine Test for Injector Fouling [C]. SAE technical Paper 2003-01-2006, 2003.

[184] Prakash, A., Nelson, E., Jones, A., et al. Particulate Mass Reduction and Clean-up of DISI Injector Deposits via Novel Fuels Additive Technology [C]. SAE Technical Paper 2014-01-2847, 2014.

[185] Hu Min, Peng Jianfei, Sun K, et al. Estimation of Size-Resolved Ambient Particle Density Based on the Measurement of Aerosol Number, Mass, and Chemical Size Distributions in the Winter in Beijing [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46(18):9941-9947.

[186] Zhang Yuanxun, Shao Min, Zhang Yuanhang, et al. Source profiles of particulate organic matters emitted from cereal straw burnings [J]. Journal of Environmental Sciences-CHINA, 2007,19(2): 167-175.

[187] 李梦仁, 胡敏, 吴宇声, 等. 缸内直喷汽油机排放颗粒有机物特征及影响因素分析[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(16):4443-4451.

[188] 宋崇林, 范国梁, 张延峰, 等. 汽油机多环芳香烃的分析方法及排放特性的研究[J]. 内燃机学报, 2002, 20(3):238-242.

[189] 潘锁柱. 缸内直喷汽油机排气微粒物理化学特征的研究[硕士学位论文]. 天津: 天津大学机械学院, 2012.

[190] 王海. 汽油机排气中芳香烃生成机理的实验研究[硕士学位论文]. 天津: 天津大学机械工程学院, 2008.

[191] 张靖, 邵敏, 苏芳. 北京市大气中挥发性有机物的组成特征[J]. 环境科学研究, 2004, 17(5):1-5.

[192] Whelan I, Samuel S, Hassaneen A. Investigation into the Role of Catalytic Converters on Tailpipe-out Nano-Scale Particulate Matter from Gasoline Direct Injection Engine [C]. SAE Technical Paper 2010-01-1572, 2010

[193] WORLD HEALTH ORGANIZATION. IARC Monograph on HCAs and PAH [R]. S.l.: WHO, 1998.

[194] US Environmental Protection Agency. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons [R/OL]. US: EPA, 2008. http://www.epa.gov/osw/hazard/wastemi n/minimize/factshts/PAH.pdf

[195] 滕升平, 裴毅强, 安彦召, 等. 缸内直喷汽油机多环芳烃排放特性的试验研究[J]. 环境科学学报, 2016, 11(2).

[196] 张铁臣. 汽油车冷起动挥发性有机物排放及生成机理的研究[博士学位论文]. 天津: 天津大学机械学院, 2009.

[197] 郑东. 汽油替代燃料燃烧机理研究与火焰传播速度测量[博士学位论文]. 北京: 清华大学航天航空学院, 2016.

[198] Morgan N, Smallbone A, Bhave A, et al. Mapping surrogate gasoline compositions into RON/MON space [J]. Combustion and Flame, 2010, 157(6): 1122-1131.

[199] Bourhis G, Solari JP, Dauphin R. Measurement of RON Requirements for Turbocharged SI Engines: One Step to the Octane on Demand Concept [C]. France: SIA POWERTRAIN - The low CO2 spark ignition engine and its hybridization, 2015.

[200] Anderson J, Kramer U, Mueller SA, et al. Octane numbers of ethanol and methanol gasoline blends estimated from molar concentrations [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(12): 6576-6585.

[201] Pera C, Knop V. Methodology to define gasoline surrogates dedicated to auto-ignition in engines [J]. Fuel, 2012, 96: 59-69.

[202] Lutz AE, Kee RJ, Miller JA, et al. A FORTRAN program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis [R]. USA: Sandia National Labs., 1988.

[203] Kee RJ, Grcar JF, Smooke MD, et al. PREMIX: a Fortran program for modeling steady laminar one-dimensional premixed flames [R]. USA: Sandia National Labs., 1985.

[204] Ra Y, Reitz RD. A reduced chemical kinetic model for IC engine combustion simulations with primary reference fuels [J]. Combustion and Flame, 2008, 155(4):713-738.

[205] 王建昕, 王志. 高效清洁车用汽油机燃烧的研究进展 [J]. 汽车安全与节能学报, 2010, 1(3): 167-178.

[206] Inal F, Senkan SM. Effects of equivalence ratio on species and soot concentrations in premixed n-heptane flames [J]. Combustion and flame, 2002, 131(1): 16-28.

[207] Wu Juntao, Song KH, Litzinger T, et al. Reduction of PAH and soot in premixed ethylene–air flames by addition of ethanol [J]. Combustion and flame, 2006, 144(4): 675-687.

[208] 李铭迪, 王忠, 李瑞娜, 等. 乙醇对柴油燃烧碳烟前驱体的影响分析[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(8): 1578-1581.

[209] 张立志, 高健, 赵黛青, 等. 含氧燃料燃烧中燃料氧迁移路径及含氧中间体生成特性[J]. 物理化学学报, 2011, 27(8): 1809-1815.

[210] Bowman FM, Odum JR, Seinfeld JH, et al. Mathematical model for gas-particle partitioning of secondary organic aerosols [J]. Atmospheric Environment, 1997, 31(23):3921-3931.

[211] 彭剑飞. 汽油车尾气生成二次有机颗粒物的潜势、速率及影响因素[博士后出站报告]. 北京：北京大学环境科学与工程学院, 2016.

[212] Shrivastava MK, Lipsky EM, Stanier CO, et al. Modeling semivolatile organic aerosol mass emissions from combustion systems [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(8):2671-2677.

[213] 白志鹏, 李伟芳. 二次有机气溶胶的特征和形成机制[J]. 过程工程学报, 2008(2): 202-208.

[214] 周永艳, 徐瑾, 陈泓哲, 等. 二次有机气溶胶化学研究进展[J]. 四川环境, 2013(2):110-117.

[215] Geyer A, Alicke B, Konrad S, et al. Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin [J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2001, 106(D8) : 8013-8025.

[216] Donahue NM, Robinson AL, Pandis SN. Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol [J]. Atmospheric Environment, 2009, 43(1):94-106.

[217] Song Yu, Xie Shaodong, Zhang Yuanhang, et al. Source apportionment of PM2.5 in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and UNMIX [J]. Science of the Total Environment, 2006, 372(1):278-286.

[218] Borras E, Tortajada-Genaro LA. Secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of benzene [J]. Atmospheric Environment, 2012, 47(1):154-163.

[219] Metzger A, Dommen J, Gaeggeler K, et al. Evaluation of 1,3,5 trimethylbenzene degradation in the detailed tropospheric chemistry mechanism, MCMv3.1, using environmental chamber data [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008, 8(3):6453-6468.

[220] Kazour J, Befrui B, Husted H, et al. Innovative Sprays and Particulate Reduction with GDi Injectors [C]. SAE Technical Paper 2014-01-1441, 2014.

[221] Jiao Qi, Reitz R. The Effect of Operating Parameters on Soot Emissions in GDI Engines [C]. SAE Technical Paper 2015-01-1071, 2015.

[222] Xu Hongming, Wang Chongming, Ma Xiao, et al. Fuel injector deposits in direct-injection spark-ignition engines [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2015, 50:63-80.

致 谢

首先要感谢我的女儿，为了当初和她的一个约定，“等你小学毕业，妈妈一定博士毕业”，一直迫使自己坚持到现在。感谢我的先生、父母和兄弟姐妹，对我一如既往的支持，是支撑我的坚实的山和柔软的爱！

衷心感谢我的导师王建昕教授和帅石金教授的精心指导，他们不仅是我的科研导师，更是我的人生导师，他们的言传身教将使我终生受益！

感谢清华大学燃烧与排放课题组的王志老师、肖建华老师、马骁老师、丁海春老师、李雁飞老师、董哲林老师、邓磊老师、王涵老师等在台架建设、试验研究、论文指导和日常工作等方面给予的指导和支持！感谢郑荣、张文彬、付海超、王步宇、李昕晏、赵洪雪、刘辉、龙岩等同学在试验研究、数据分析和资料收集等方面给予的帮助！

感谢北京大学环境科学与工程学院胡敏教授、彭剑飞老师、陆思华老师、吴宇声老师、郭松老师等和秦艳红、李梦仁、杜卓菲、牛贺、郑竞、雷建荣等同学在颗粒物和可挥发性有机物成分分析以及烟雾箱试验研究方面的指导和支持！

感谢清华大学燃烧能源中心姚通老师在模拟计算方面给予的指导和帮助！

感谢雅富顿化工公司的赵庆芳女士、Joe Roos 博士、Mike Meffert 博士、John Morris 博士、邵慧芳博士、Sean Spencer 先生、Robert Williamson 先生和董莉女士等对我的工作、学业和相关研究项目上给予的支持和帮助！

感谢国内外汽车、石化、环境等相关领域的领导、专家、同仁和朋友们等的鼓励和不吝指教！

本课题承蒙 973 课题子项目“直喷汽油机颗粒物形成与控制的研究(2013CB228500)”资助，承蒙雅富顿化工公司、壳牌公司、日产汽车公司和长安汽车公司等的资助和技术支持，特此致谢！

声 明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：王锐锋 日 期：2016.12.16

个人简历、在学期间发表的学术论文与研究成果

个人简历

1979 年 1 月 24 日出生于湖南省长沙县。

1997 年 9 月～2001 年 7 月，就读于北京理工大学车辆工程学院，获热能与动力工程学士学位。

2001 年 9 月～2004 年 3 月，就读于北京理工大学机械与车辆工程学院，获动力机械及工程硕士学位。

2004 年 3 月～2007 年 9 月，就职于机械工业经济管理研究院，任职工程师。

2007 年 9 月～2011 年 6 月，就职于清华大学汽车工程系，任职项目研究人员。

2011 年 6 月至今，就职于雅富顿化工公司，任职战略技术经理。

2011 年 9 月至今，就读于清华大学汽车工程系，攻读博士学位。

发表的学术论文

[1] Wang Yinhui, Zheng Rong, Qin Yanhong, et al. The Impact of Fuel Compositions on the Particulate Emissions of Direct Injection Gasoline Engine [J]. Fuel, 2016, 166: 543-552. (SCI: 000365627700068)

[2] Wang Yinhui, Zheng Rong, Shuai Shijin, et al. The Impact of Fuel Properties from Chinese Market on the Particulate and VOCs Emissions of a PFI and a DIG Engine[C]. SAE Technical Paper 2016-01-0838, 2016. (EI: 201631026558273)

[3] 王银辉, 帅石金, 张文彬, 等. 油品影响直喷汽油机一次颗粒物排放和二次颗粒物生成的研究进展[J]. 汽车安全与节能学报, 2016, 7(4):355-370. （中文核心期刊）

[4] Shuai Shijin, Wang Yinhui, Li Xinyan, et al. Impact of Octane Number on Fuel Efficiency of Modern Vehicles[J]. SAE Technical Paper 2013-01-2614, 2013. (EI: 20134416940990)

[5] Shuai Shijin, Wang Yinhui, Chen Junfeng, et al. Experimental Study of Influence of Gasoline Fuel with MMT on Aging Performance of Three-Way Catalyst[C]. Beijing: FISITA Conference F2012-A03-024, 2012. (EI: 20132716469101)

[6] Wen Yuan, Wang Yinhui, Fu Chenling, et al. The Impact of Injector Deposits on Spray and Particulate Emission of Advanced Gasoline Direct Injection Vehicle[C]. SAE Technical Paper 2016-01-2284, 2016.（国际会议）

[7] Fu Haichao, Wang Yinhui, Li Xinyan, et al. Impacts of Cold-Start and Gasoline RON on Particulate Emission from Vehicles Powered by GDI and PFI Engines[C]. SAE Technical Paper 2014-01-2836, 2013. (EI: 20153201111777)

[8] 郑荣, 秦艳红, 王银辉, 等. 燃油组分对汽油机颗粒物及可挥发性有机物排放的影响[J]. 内燃机学报, 2016, 34(1): 32-40. (EI: 20161502233000)

[9] 帅石金, 郑荣, 王银辉, 等. 缸内直喷汽油机微粒排放特性的试验研究[J]. 汽车安全与节能学报, 2014, 5(3):304-310.（中文核心期刊）

[10] 帅石金, 李昕晏, 王银辉, 等. 辛烷值对现代汽油车油耗与排放影响的整车试验[J]. 汽车安全与节能学报, 2014, 5(2):172-179. （中文核心期刊）

上述已发表的学术论文中，本人为第一作者的共 3 篇，其中 SCI 源刊 1 篇，被 EI 检索 1 篇，中文核心期刊 1 篇。

研究成果

本研究结果已经在中国第六阶段排放标准征求意见稿编制说明中引用，为中国制定科学合理可行的汽油标准提供了理论依据和数据支持。