

# 同步辐射研究汽油火焰中的成分\*

姚春德\*\* , 李琦 , 吉庆

(天津大学内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

黄超群 , 杨锐 , 卫立夏 , 王晶 , 杨斌 , 齐飞

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 利用同步辐射和分子束取样技术研究了汽油与氧气低压预混火焰的燃烧产物, 得到汽油燃烧火焰中部的光电离飞行时间质谱图以及一些成分的电离能. 与文献中的电离能比较后可以确定火焰中产物的具体结构. 通过空间分布曲线着重分析了五种有害物质的反应过程, 为建立燃烧反应动力学模型奠定了基础.

**关键词:** 汽油; 燃烧; 同步辐射; 单光子电离

中图分类号: O643.2+1

文献标志码: A

## Identifying Combustion Intermediates of the Premixed Gasoline/Oxygen Flame Probed via Synchrotron Radiation\*

Yao Chunde\*\* , Li Qi , Ji Qing

(The State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072)

Huang Chaoqun , Yang Rui , Wei Lixia , Wang Jing , Yang Bin , Qi Fei

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029)

**Abstract** A low-pressure premixed gasoline/oxygen/argon flame was studied by using molecular-beam sampling mass spectrometry combined with a tunable synchrotron radiation photoionization technique. The photoionization time-of-flight mass spectrum of gasoline/oxygen/argon in the flame was recorded and the ionization energies of some species were detected. Compared with the ionization energies in literatures, the isomers were uniquely identified. The reaction process of five typical hazardous products was empirically analyzed by species concentration profiles. The experimental results are helpful in establishing the kinetic modeling for a gasoline/oxygen flame.

**Key words** Gasoline, Premixed gasoline/oxygen flame, Synchrotron radiation, Single-photon ionization

### 1 引言

汽油中含有烷烃、芳烃和烯烃等大约 200 多种烃分子, 各种烃的比例及其特性直接影响了汽油的性质, 进而对汽油机的动力性和经济性以及排放品质造成影响<sup>[1]</sup>. 目前燃烧化学动力学的实验方法主

要有原位光谱诊断法和取样分析法. 前者由于无法定量测量多原子分子及大的自由基、多环芳香烃等大分子, 所以对具有多组分且燃烧反应极为复杂的车用燃料机理研究有很大的局限性. 而利用同步辐射单光子电离技术并结合超声分子束质谱取样, 在燃烧研究中具有明显的优势<sup>[2]</sup>. 利用分子束取样

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (50376045 and 20473081), "Hundred of People Plan" of and "Knowledge Innovation" Funding of Chinese Academy of Sciences.

\*\* Corresponding author, Email: arcdyao@tju.edu.cn. Received 28 January 2005; in final form 28 April 2005.

后,分子之间没有碰撞,可以有效地冷却分子与自由基,从而克服了激光多光子电离解离和电子轰击电离的缺点<sup>[3]</sup>。这样,就能够在微观上推导污染物的产生机理,为评估与污染类型相关的风险和确定治理方案提供科学依据。

## 2 实验装置和实验方法

### 2.1 实验所用油品

实验中采用了辽宁方圆公司生产的国家检测用标准汽油<sup>[4]</sup>。

### 2.2 实验设备

实验在国家同步辐射实验室燃烧实验站完成。采用低压预混燃烧装置并结合反射式飞行时

间质谱仪对标准油/氧气火焰进行分析。这种在线质谱装置被认为是评价烃类燃料的有效方法,它具有燃油消耗率较低,被测物种之间不会产生冲突等优点<sup>[5]</sup>。

图1为燃烧实验站的结构示意图,该装置主要由燃烧室、差分抽气室、光电离室和反射式飞行时间质谱仪组成。气体(氢气、氧气、氦气)的流量由质量流量控制器(美国MKS公司)精确控制。汽油的流量由美国ISCO公司生产的微进样注射器泵控制,汽油经汽化后,再与氦气、氧气混合。先将氢气与氧气、氦气混合通入燃烧炉,然后用钨丝点燃氢气。

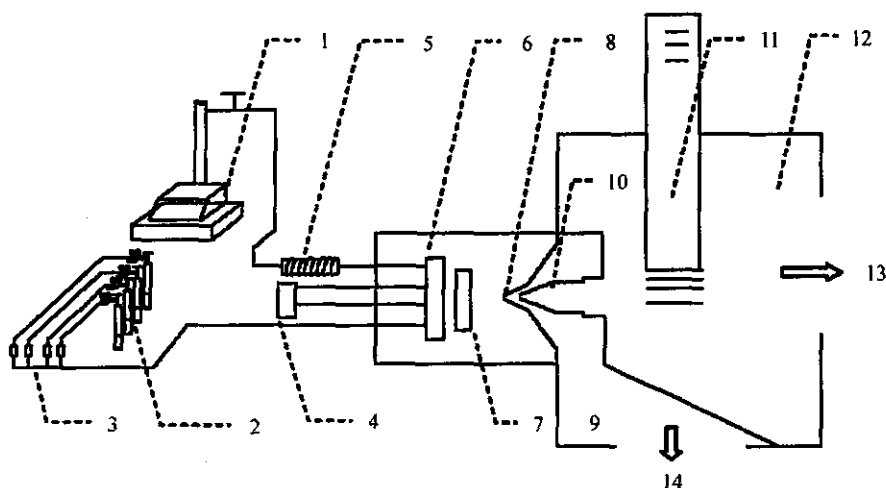


图1 燃烧实验站的结构示意图

1. 微进样注射器泵, 2. 气体瓶, 3. 气体质量流量控制器, 4. 步进马达, 5. 加热装置, 6. 燃烧炉,
7. 火焰, 8. 取样喷嘴, 9. 差分抽气室, 10. 镍制漏勺( skimmer ), 11. 反射式飞行时间质谱仪,
12. 电离室, 13. 接分子泵(抽速为 1200 L/s), 14. 接分子泵(抽速为 3500 L/s)。

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental station

1. Sampling injector, 2. Gas bottle, 3. Gas mass flow controller, 4. Step motor, 5. Heat installation,
6. Burner, 7. Flame, 8. Sampling nozzle, 9. Differential pumping vessel, 10. Nickel skimmer,
11. Reflection time of flight mass spectrometry (RTOF), 12. Photoionization room,
13. Vacuum pump (1200 L/s), 14. Vacuum pump (3500 L/s).

实验中汽油的流量为 0.45 mL/min,氧气的流量是 0.8 L/min,稀释氦气的流量是 1.6 L/min,氦保护气的流量是 2.0 L/min。汽油在自行研制的液体燃料汽化装置中汽化,然后与氧气、氦气混合后在燃烧炉中形成平面、低压预混火焰,待稳定后关闭氢气。燃烧过程中火焰非常稳定,像一个圆盘悬在炉子的表面。燃烧室外有一个步进马达与燃烧炉连接,通过计算机控制马达的转动,带动燃烧炉的移动,从而实现燃烧产物空间分布的测量。用特制的耐高温石英喷嘴将火焰中的产物取样后形成超声分子

束,然后再经差分抽气室和一个镍制漏勺( skimmer )到达光电离室。超声分子束在电离室中与同步辐射真空紫外光垂直交叉,燃烧产物吸收真空紫外光子而电离,产生离子。在分子束和光束的垂直方向上安装一个自制的反射式飞行时间质谱仪,用来探测离子。由于分子束快速取样后立即被同步辐射电离,冻结了燃烧产生的自由基,使得这种分子束实时取样的方法测得的数据真实可靠。

该研究利用国家同步辐射实验室 800 MeV 电子储存环的弯转磁铁产生的同步辐射光,经过前置

聚焦镜、光栅、后置聚焦镜、光束线差分抽气系统,将单色化后的真空紫外光聚焦于燃烧实验站的光电离室.采用1 m Seya-Nomika 型单色仪.由于真空紫外光很容易被空气吸收,因此真空紫外光必须在超高真空的环境中传输,整个光束线的真空度在 $10^{-8}$  Pa左右.实验有两种模式:①固定燃烧炉的位置,扫描光子的波长,测量在不同波长下的光电离质谱,通过积分质谱峰的面积,可以得到不同质量的离子随波长(即能量)变化的曲线,该曲线称之为光电离效率谱(PIE),通过测量PIE可以得到分子的电离能.与文献的电离能相比较,可以推导出燃烧产物的物质结构;②固定光子能量,扫描燃烧炉,可以测量每种物质随空间变化的曲线,结合光电离截面,可以推导出每种产物的绝对浓度分布.实验数据采集、光栅扫描、燃烧炉扫描均由计算机控制.

### 3 汽油成分实验结果及分析

#### 3.1 光电离质谱

实验中为了与汽油机的燃烧状况尽量符合,汽油与氧气按照理论空燃比折算后进行预混合,采用

氩气作为载气.取样点距离燃烧炉2.5 mm,这个位置处于火焰中间,此时中间产物和自由基的信号最强.在波长为110 nm(光子能量约为11.27 eV)时,绝大多数碳氢化合物能被同步辐射光电离.当波长大于110 nm时,在光路上加一块氟化锂窗片以消除高次谐波的影响.

图2是波长为110 nm取样300 s后得到标准油燃烧火焰中部的光电离质谱图.横坐标为质荷比( $m/e$ ),每一离子峰都对应着一种质荷比的燃烧产物.从图2中可以看出,在标准油燃烧火焰中部产生了很多烃类物质.如果能确认每一质谱峰的归属,就可以推导出燃烧过程的微观化学反应,从而为研究燃烧反应动力学和发展燃烧模型奠定基础.很多烃类物质都具有同分异构体,由于同分异构体的质荷比相同,故在质谱上不能准确分辨出每一个质谱峰对应的准确产物.因此,可通过扫描光子能量得到每个燃烧产物的光电效率谱,结合文献值来确定每一种产物的准确归属,包括分辨出各个同分异构体.

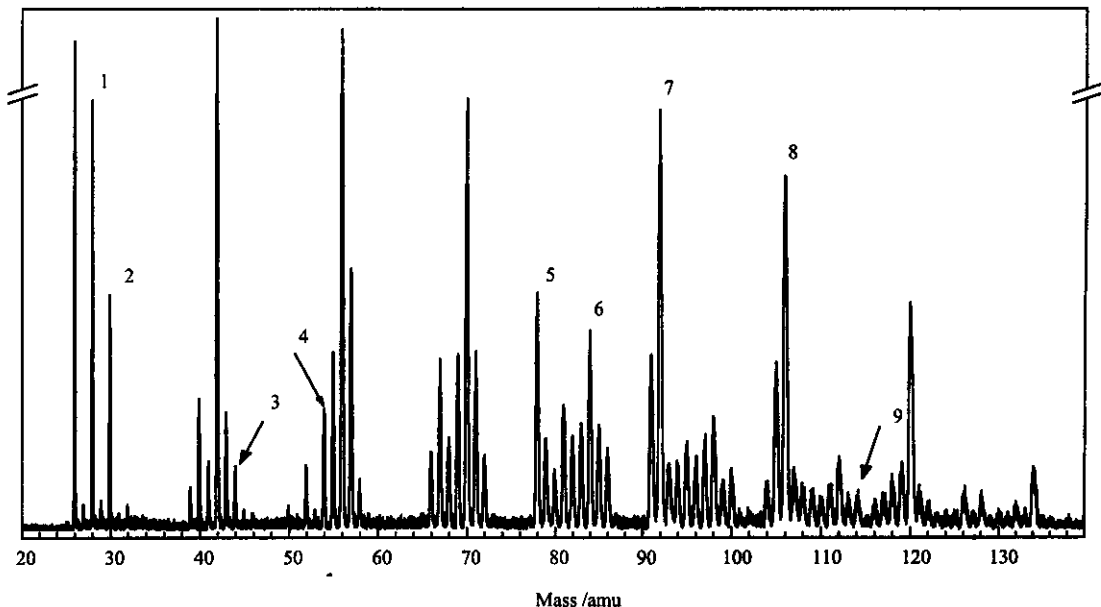


图2 标准油燃烧火焰中部的光电离飞行时间质谱

Fig. 2 TOF mass spectrum of gasoline/oxygen by SR photoionization in the flame

#### 3.2 光电效率谱

通过测量燃烧产物的光电效率曲线,并运用线性外推法(Linear Extrapolation Method)<sup>[6]</sup>能精确的得到该物质的电离能,可推导出其结构式<sup>[7,8]</sup>.

图3是汽油燃烧产生的苯的光电效率曲线,波

长扫描范围为7.5~11.5 eV.由图3可以清楚地看到,在苯的光电效率谱中有两个出现势,对应光子能量分别为8.37和9.23 eV.这和文献中苯(电离能 $IE = 9.24$  eV)和亚甲基环戊二烯(电离能为8.36 eV)的电离能数据吻合的相当好<sup>[9]</sup>.因此,认

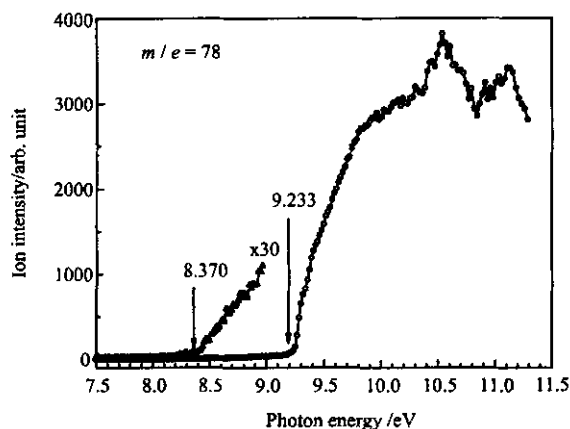


图3 苯的光电离效率曲线

Fig. 3 Photoionization efficiency curve of benzene

为汽油火焰中产生了两种质荷比为78的物质:苯和

亚甲基环戊二烯. 实验过程中通过测量所有燃烧产物的PIE曲线,并结合文献,对光电离质谱的每一离子峰都一一作了指认.并将测到的电离能和文献值相比较,实验结果和文献值吻合得很好.表1给出了部分实验结果和文献值<sup>[9]</sup>的比较.

美国空气清洁法案将苯、1,3-丁二烯、甲醛、乙醛和多环芳香烃共五类物质作为有毒空气污染物.为了减少这些有毒物质对空气的污染,必须对它们的产生、转化过程作透彻了解.在汽油燃烧产物的光电离质谱中发现了这几种物质对应的质量峰(见图2).通过扫描它们的光电效率谱能确认汽油燃烧产物中确实存在这几种物质(见表1,其中物种序号与图2标注出的1~9波峰相对应).因此,本工作着重对这些污染物及其相关反应产物的生成机理进行了分析.

表1 标准油火焰中部的主要成分

Table 1 The major species in the gasoline/oxygen flame

No.	$m/e$	Species	Ionization energies /eV	
			Experiment	Literature <sup>[9]</sup>
1	28	Ethene	10.514	10.514
2	30	Formaldehyde	10.863	10.88
3	44	Acetaldehyde	10.230	10.229
4	54	1,3-Butadiene	9.079	9.072
5	78	Fulvene	8.37	8.36
		Benzene	9.233	9.244
6	84	2,3-dimethyl-1-butene	8.265	8.27
		2-methyl-2-pentene	8.565	8.58
7	92	Toluene	8.819	8.828
8	106	Ethylbenzene	8.455	8.44
9	114	Isooctane	9.899	9.89

### 3.3 燃烧产物的空间变化曲线

在实验中通过固定光子能量,改变取样喷嘴与火焰相对位置的方法可获得燃烧产物的空间分布曲线.燃烧产物的空间分布曲线能够精确地反映出汽油燃烧中各个物种在火焰不同位置的浓度变化趋势.从这种趋势可以看出物种在汽油燃烧中所起的作用及其在燃烧中的形成情况.

图4为部分燃烧产物的空间分布曲线,图中的横坐标是石英取样喷嘴到燃烧炉表面的距离,根据火焰位置不同确定步进马达扫描的步长.纵坐标是物种的离子强度.

图4a是质荷比为28的物质乙烯的空间分布曲线.从图4a可以看出,乙烯浓度在2.0~4.0 mm处

最大,且浓度随着炉子远离取样位置而升高,此时取样喷嘴位于火焰中部.随着取样位置距离火焰越远,乙烯的浓度下降,最后逐步消失.这说明乙烯主要是燃烧反应过程中产生的瞬态中间产物.从光电离质谱中可以看出(图2),汽油燃烧产物中饱和烷烃的数量相对较少,这是因为烷烃在燃烧过程中产生了烯烃,丙烯和丁烯的主要来源是支链烷烃,而直链烷烃倾向于构成乙烯<sup>[10]</sup>.

实验中通过扫描炉子的位置可以得到1,3-丁二烯在燃烧中的生成情况.从图4b中可以看出,在炉子位置为0时,1,3-丁二烯的含量很少,这是因为汽油中几乎不含有1,3-丁二烯.利用同步辐射单光子电离技术并结合分子束质谱分析了标准油的成

分,结果表明该汽油中确实不含1,3-丁二烯.随着炉子位置逐渐远离取样位置,1,3-丁二烯的含量逐渐增多,但由于1,3-丁二烯化学性质比较活泼,易燃.所以在燃烧过程中它的生成与消耗接近于平衡.在空间分布曲线图中显示出缓慢的上升过程.因此可认为它是汽油燃烧的产物.一些研究人员认为产物中1,3-丁二烯是环己烷和1-己烯的燃烧产物<sup>[5]</sup>,而分析表明实验所用的样品油成分中并不含这两种物质,通过PIE的测量可以得出质荷比为84的物质对应于2,3-二甲基丁二烯和2-甲基-2-戊烯.

图4b中给出了 $m/e$ 为84的物质燃烧过程中的空间变化曲线,在图中没有区分2,3-二甲基丁二烯和2-甲基-2-戊烯.通过比较发现,随着1,3-丁二烯浓度的缓慢增加, $m/e$ 为84的物质浓度急剧下降,在炉子位置为3.0 mm时,1,3-丁二烯的浓度上升到最高值,在同样的位置 $m/e$ 为84的物质浓度持续下降.因此认为,汽油燃烧产物中的1,3-丁二烯是由2,3-二甲基丁二烯和2-甲基-2-戊烯燃烧形成的.所以,为了控制1,3-丁二烯的污染,有必要对汽油中的这两种物质进行控制.

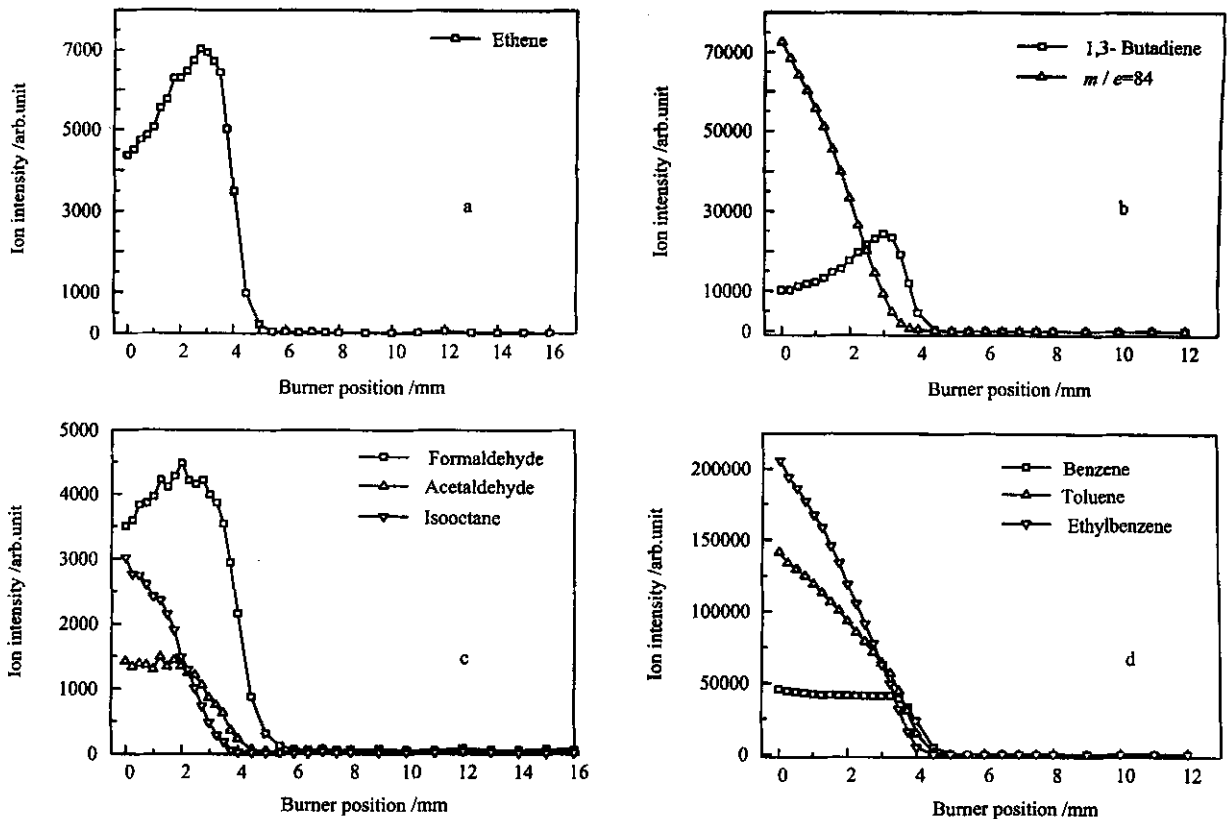


图4 火焰中一些物种的浓度曲线图

Fig.4 Concentration profiles of some species in the flame

图4c反映出汽油燃烧产物中含有很少的甲醛和乙醛,随着燃烧反应的进行,甲醛和乙醛的变化趋势并不一致.0~2 mm处乙醛的浓度基本是一个恒定值,这是由于汽油燃烧过程中不断有乙醛的形成,此时乙醛的消耗速率和生成速率基本平衡.对于甲醛,一般认为是由汽油中的辛烷或者异辛烷氧化而形成的<sup>[5]</sup>.从图4c中也可以看出,0~2 mm处甲醛浓度上升的同时伴随着异辛烷浓度的下降.实验结果显示同步辐射单光子光电离技术可以精确地检测出油品及其燃烧后产物中的醛类,这将为研究醛类

物质在燃烧中的反应动力学提供了有力的工具.

图4d是苯、甲苯和乙苯的离子信号强度随燃烧炉空间位置变化的分布.由图3可以看出,亚甲基环戊二烯在荷质比为78的波峰中含量很少,对苯的空间分布曲线影响可以忽略.从图4d可以看出,0~3 mm苯的浓度基本是一个恒定值,这是由于汽油燃烧过程中不断有苯的形成,在这个区间,苯的消耗和生成是基本平衡的.关于苯的形成机理,不同的燃烧模型得出的结果也不一样<sup>[11,12]</sup>.随着苯环上支链的增多,及支链的增长,在火焰中消耗的速度逐渐增

大,这是因为支链越长,链断裂所需的活化能越少,故乙苯在火焰中的反应速度大于甲苯的反应速度.

#### 4 总 结

利用同步辐射和分子束取样技术研究了汽油在氧气中的燃烧产物,分析了五种有害物质的反应过程,通过讨论可知,同步辐射单光子电离结合分子束质谱技术研究燃烧化学较别的方法有着不可比拟的优越性.通过测量各燃烧产物的光电效率曲线可以确定汽油燃烧产生的各种成分,通过测量燃烧产物浓度空间变化曲线可以分析其在燃烧过程中的生成情况.文章的分析结果以及进一步的工作将为研究汽油成分对燃烧速率的影响机理和建立微观反应模型奠定基础,也为汽车尾气治理提供了一个先进的手段,为评估与污染类型相关的风险和确定治理方案提供科学依据.

#### 参 考 文 献

- [ 1 ] Shang Q , Tang D G. *Research of Environmental Sciences* , 2000 , **3** :32  
 [ 2 ] Cool T A , Nakajima K , Taatjes C. *Proc. Combust. Inst.* ,

2005 , **30** :1681

- [ 3 ] Wang J , Sheng L S , zhang Y W. *J. Chem. Phys.* , 2004 , **17** :121  
 [ 4 ] <http://www.lnzd.com/>  
 [ 5 ] Asa Hakansson , Katarina Stromberg , Jorgen Pederse. *Chemosphere* , 2001 , **44** :1243  
 [ 6 ] Qi F , Yang X , Yang S H. *J. Chem. Phys.* , 1997 , **107** :4911  
 [ 7 ] Qi F , Yang S H , Sheng L S. *J. Phys. Chem. A* , 1997 , **101** :7194  
 [ 8 ] Sheng L S , Qi F , Gao H. *International Journal of Mass spectrometry and Ion Processes* , 1997 , **161** :151  
 [ 9 ] NIST website , <http://webbook.nist.gov/>  
 [ 10 ] Xu X H ( 徐小红 ) , Liu Q S ( 刘泉山 ). *Prodeedings of 11<sup>th</sup> Symposium on Fuel and Lubricants , SAE in China ( 中国汽车工程学会燃料与润滑油分会第 11 届年会 )* , Hangzhou ( 杭州 ) , 2004. 255  
 [ 11 ] Wang H , Frenklach M. *Combustion and Flame* , 1997 , **110** :173  
 [ 12 ] Miller J A , Melius C F. *Combustion and Flame* , 1992 , **91** :21