

甲醇燃料汽车用燃油滤纸的研究进展

陈智娴, 惠岚峰, 朱承峰

(天津科技大学轻工科学与工程学院, 天津 300457)

摘要:在“双碳”目标和能源结构转型背景下,甲醇燃料汽车因清洁低碳的优势得到发展,同时也面临着对燃油滤纸区别传统燃油体系更高的性能要求。目前广泛应用的植物基纤维滤纸,在甲醇燃料特有的强极性、高吸水性环境,以及燃烧过程产生有机酸侵蚀下,易发生润胀、孔结构失稳及力学性能衰减等,难以适配甲醇燃料汽车的使用需求。本文综述了甲醇燃料汽车燃油滤纸的失效机理与性能需求,从功能性添加剂调控、结构优化设计及耐甲醇材料等方面对比了不同材料与结构策略在提升耐甲醇性、过滤效率等方面的作用机制和适用性。单一材料改性或者结构的强化难以满足复杂工况下的长期稳定需求,未来应加强耐醇纤维与梯度结构设计的协同优化,制备高稳定、低压降和长寿命的燃油滤纸。

关键词:甲醇燃料;燃油滤纸;耐甲醇性;过滤性能;结构优化

Research Progress on Fuel Filter Paper for Methanol-Fueled Vehicles

CHEN Zhixian, HUI Lanfeng, ZHU Chengfeng

(College of Light Industry Science and Engineering, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Against the backdrop of the carbon peaking and carbon neutrality goals and energy structure transformation, methanol-fueled vehicles have witnessed rapid development due to their clean and low-carbon advantages, which also places higher performance requirements on fuel filter paper than those in traditional fuel systems. The widely used plant-based fiber filter paper is prone to swelling, pore structure instability and mechanical property degradation under the strongly polar and highly hygroscopic environment typical of methanol fuel, as well as the erosion caused by organic acids produced during combustion, making it difficult to meet the service requirements of methanol-fueled vehicles. This paper reviews the failure mechanisms and performance requirements of fuel filter papers for methanol-fueled vehicles, and compares the action mechanisms and applicability of different material and structural strategies in improving methanol resistance, filtration efficiency and other key performances, from the perspectives of functional additive regulation, structural optimization design and novel methanol-resistant fiber materials. Modification of a single material or structural reinforcement alone can hardly meet the demand for long-term stability under complex working conditions. In the future, the collaborative optimization of methanol-resistant fibers and gradient structure design should be strengthened to develop fuel filter paper with high stability, low pressure drop and long service life.

Key words: methanol fuel; fuel filter paper; methanol resistance; filter performance; structural optimization

甲醇作为来源广泛、燃烧清洁的含氧燃料,在车用燃料领域得到持续关注。与传统汽柴油相比,甲醇具有高辛烷值和良好的燃烧均匀性,但其强极性、吸水性及燃烧过程中生成的有机酸等副产物,使燃油系统长期处于高极性和腐蚀性环境之中,对关键过滤材料提出了新的技术要求。传统纤维素基滤纸依赖纤维间氢键结合形成多孔网络结构,在极性溶剂环境中易发生纤维润胀与界面结合力减弱,导致孔径扩大、结构松弛及力学性能衰减,从而影响过滤精度与压降稳定性。近年来,相关研究主要集中在三个方向:一是通过添加功能性助剂改善纤维界面结合状态和耐腐蚀性能;二是通过构建梯度孔隙、多层复合及微通道结构,实现流体动力学性能优化;三是引入耐化学腐蚀合成纤维及纳米复合材料,增强滤纸的结构稳定性。然而,不同技术路径在耐溶胀性、过滤效率与力学性能之间仍存在性能权衡问题,目前尚缺乏系统性的协同分析。基于此,本文围绕甲醇燃料汽车燃油滤纸的材料适配性与结构调控机制,系统梳理甲醇介质下滤纸的失效机制与性能需求,总结在添加剂调控、结构优化及耐醇纤维材料应用方面的研究进展,并分析不同技术路径对纤维网络结构与孔隙特性的影响机制,为高稳定性甲醇燃料滤纸设计提供参考。

1 车用甲醇燃料的发展背景、历程及关键技术挑战

1.1 甲醇燃料的发展背景

国外甲醇燃料汽车的发展可以追溯到20世纪初,由于石油资源供应紧张、价格上涨,甲醇作为一种潜在的替代能源,被用于取代传统的汽油和柴油燃料^[1]。凭借清洁的燃烧特性、广泛的原料来源和相对低廉的生产成本^[2],众多汽车制造商将甲醇燃料引入到汽车设计中。此后,随着石油开采和供应技术的成熟,汽车制造商的研发重心又重新转向石油动力系统的优化升级。尽管后续受环境和能源安全问题影响,甲醇燃料汽车的研发再次受到重视,但受基础设施建设不完善、燃料腐蚀性、车辆耐用性等问题制约,其始终未能大规模普及^[1,3]。

国内对甲醇燃料及其甲醇燃料汽车技术的研究始于20世纪70年代,相继研制成功M15、M85、M100甲醇发动机及相关技术,并实现产业化生产^[4-5]。对甲醇燃料汽车的应用与推广主要在有甲

醇燃料汽车运行经验的山西、陕西、贵州、甘肃等地区,以及有较多矿产资源且气候寒冷的新疆、内蒙古等地区,呈现地域性^[6]。甲醇凭借其清洁环保、成本低廉的优势,逐渐崭露头角。而且,随着全球对新能源汽车的大力推动,甲醇燃料汽车作为一种具有潜力的替代方案,正在迎来新的发展机遇。

1.2 应用甲醇燃料的关键技术挑战

1.2.1 甲醇燃料特性

甲醇又称羟基甲烷、木醇或者木精,是结构最简单的一元醇^[7]。甲醇作为燃料具有诸多优点,其突出优势之一就是相比传统化石燃料更为清洁。甲醇含碳量相对更低,燃烧更充分,能有效降低氮氧化物、碳氢化合物及颗粒物等污染物的排放^[8-9]。

辛烷值是衡量燃料抗爆性能的关键指标,甲醇燃料辛烷值较高,因而具备更优异的抗爆性能^[8],可提升发动机压缩比,促进燃料充分燃烧,进而提高发动机效率,并减少污染物排放^[10]。

常温下甲醇不易挥发,且能与水以任意比例互溶^[10-11]。一方面,在运输的过程中即使混入少量水,甲醇也不会像化石燃料一样出现油水分层,保证了燃料的稳定性^[12];另一方面,在特定条件下适量水分的掺入,还能起到辅助燃烧、降低燃烧温度的积极作用^[13]。此外,甲醇的理论空燃比远小于汽油和柴油,因此在高海拔、低氧气环境中,甲醇燃料的适用优势更加显著^[5,14]。但甲醇热值较低,只有汽油和柴油的一半,要实现相同行驶里程或输出功率,其燃料消耗量更大^[14-15]。同时,甲醇较高的汽化潜热会导致冷启动困难,加剧气缸磨损^[10]。

甲醇燃料的来源广泛,它既可以通过煤炭、天然气等传统化石资源合成^[16],也能利用生物质原料通过发酵、气化等一系列工艺转化而来^[17],还可以利用可再生资源(如风能、太阳能)将水分解成氢气和氧气,然后通过合成反应与二氧化碳合成甲醇。这种多元化的生产方式,不仅降低了对单一能源的依赖,还为可再生能源的利用开辟了新的途径。

1.2.2 燃油过滤的重要性

甲醇的生产工艺、运输条件和储存过程都不可避免地会产生有机酸,从而使燃油体系维持于极性和腐蚀性环境中。这种环境不仅会腐蚀燃油泵和发动机金属部件,还会使橡胶部件发生溶胀,更重要的是会影响燃油滤纸结构稳定性^[3,5,10],削弱纤维间的氢键作用,最终导致滤纸力学性能衰减。此

外,燃油在生产、储存、运输、加注及车辆运行过程中不可避免地会混入各种杂质(如灰尘、金属颗粒、铁锈等),加剧发动机内部精密部件(例如喷油嘴、活塞环、气门等)的磨损,造成燃油喷射不均匀、燃烧过程恶化,进而导致发动机功率下降,同时还可能引发发动机抖动、异响等问题。因此,高效的燃油过滤系统是确保发动机高效运行、提升性能并延长使用寿命的关键。

1.2.3 甲醇燃料汽车燃油滤纸面临的挑战

滤纸是滤清器的主要材料之一,包括空气滤纸、机油滤纸和燃油滤纸,广泛用于汽车、船舶和拖拉机等内燃机^[3]。机油滤纸主要过滤润滑油中的杂质,保持机油洁净,确保发动机零件间良好润滑,防止零部件磨损,延长使用寿命。燃油滤纸的作用是保证进入发动机的燃料清洁,避免杂质和水分随着燃油进入燃油供给系统和发动机汽缸^[18]。在甲醇燃料汽车中由于甲醇的燃烧特性不同,对燃油滤纸提出了额外的要求。

(1)水分对燃油滤纸过滤与供油稳定性的影响:在甲醇燃料环境中,由于甲醇的吸水性,传统植物纤维基滤纸纤维会发生润胀,纤维孔隙增加,从而降低对微小颗粒的过滤作用。另外,由于甲醇和水的极性差异,水分子会优先吸附在纤维表面形成一层连续的水膜,阻碍甲醇流动,增大过滤阻力,影响发动机燃油供给稳定性,进而出现动力波动等问题^[18]。除此之外,甲醇燃烧产生的水分进入曲轴箱之后,容易引发机油乳化,不仅会降低润滑效果,还会加速发动机和内部零部件的磨损^[11]。在高温和潮湿工况下,燃油中的水分会腐蚀发动机的金属部件,降低发动机的使用寿命;长期使用含有水分的燃油,还可能在发动机内部产生水垢和积碳,进一步影响发动机的散热和正常运行。

(2)甲醇介质引发的滤纸溶胀与腐蚀问题:由于甲醇的强极性,传统的植物纤维基滤纸容易在甲醇环境中发生溶胀、变形,破坏结构完整性,从而降低滤纸的过滤效率^[14]。同时甲醇燃料的腐蚀性相较于传统燃料更为明显^[15],传统滤纸的主要化学成分纤维素与甲醇反应之后会加速老化、改变滤纸的微观结构、产生孔洞裂缝、降低机械性能和过滤效率。此外甲醇燃烧产生的甲酸、甲醛等酸性物质^[14]渗透进润滑油之后造成发动机老化和零部件的腐蚀,因此滤纸需要具备一定的抗腐蚀性能。

(3)微生物污染引发滤纸性能衰减:在缺氧环境下,许多微生物能够利用甲醇作为碳源以及氮、磷、硫等微量元素进行生长、代谢^[19]。微生物的生长代谢分泌的胞外聚合物(EPS),其中的功能基团(如羧基、氨基)通过配位或者络合吸附金属离子和有机颗粒,形成复合物沉积在生物膜表面,降低膜表面的孔隙率^[20]。同时,微生物代谢产生的酸性或者碱性产物会改变燃料环境的理化性质,导致滤清器滤芯的降解、腐蚀或者强度降低问题^[21]。因此,燃油滤纸通常需要进行抗菌防霉处理,以延长其使用寿命并保持过滤效率。

(4)滤纸基本性能与结构稳定性要求:为了保证发动机的功率输出与响应性能,燃油滤纸需在保证高过滤精度的前提下,保持较低的压降和较高的流量。此外,在受到燃料冲击和压力变化时,滤芯须保持原始形状和孔隙结构,在保证足够强度的同时,避免因滤芯厚度变化影响滤纸的容尘量。

2 甲醇燃料燃油滤纸研究进展

2.1 添加剂调控技术

在滤纸的制造过程中,为增强滤纸性能,研发人员尝试添加抗氧化剂、防腐剂等添加剂,以提高滤纸的抗老化及抗腐蚀能力。其中,抗氧化剂通过捕捉自由基来延缓材料的氧化老化,而防腐剂则通过抑制微生物生长来提升滤纸的耐腐蚀性能,从而延长材料的使用寿命^[22]。抗氧化剂通常通过酚羟基提供氢原子来中和自由基。酚类抗氧化剂主要通过氢原子转移(HAT)或质子耦合电子转移(PCET)机制,将酚羟基中的氢原子转移至自由基,从而终止自由基链反应^[23-24]。同时,甲醇对抗氧化剂具有良好的溶解能力,易导致其从滤纸基体中迁移和流失,降低有效浓度^[25]。此外,抗氧化过程中生成的氧化中间体(如醌类)还可能与甲醇发生副反应,造成抗氧化剂的不可逆消耗^[26]。

周雪松等^[27]研究发现,对含氟丙烯酸酯类添加剂进行核壳结构设计,可提升共聚乳液的抗水抗油性,使其在滤纸表面形成低表面能屏障,减少甲醇分子与纤维的直接接触,满足浸渍滤纸的使用性能需求。此外,根据赵海洋等的专利^[28],引入改性石墨烯后,其二维片层可通过物理阻隔作用延缓甲醇的渗透;同时,利用石墨烯的抗菌性可间接降低微生物代谢产物对滤纸的腐蚀作用。但上述改进方

法仅能在短时间内延长滤纸在甲醇环境中的寿命,若要制备长效稳定的汽车滤纸,需精确控制添加剂的分散均匀性,否则易引发材料局部应力集中,导致滤纸机械强度降低。

2.2 滤纸结构优化

2.2.1 基础结构改良

在甲醇燃料汽车用燃油滤纸的改良过程中,研究人员最初通过单纯增加滤纸厚度提升性能,后续逐步转向褶皱区域的结构优化。这是由于甲醇燃料的强极性、吸湿性及腐蚀性会对滤纸的材料性能和微观结构产生复合破坏作用,而褶皱处因结构复杂、应力集中且与燃料接触更充分,成为滤芯的关键区域。Jiang等^[29]的实验数据表明,增加滤纸厚度能显著提升对杂质的截留率,但会同步增大燃料过滤阻力之增加。过滤阻力不仅会影响燃油泵的工作效率,还可能造成发动机供油不足,进而导致空燃比失调。

随后研究人员借鉴传统滤纸的褶皱设计,在有限空间内提升过滤面积并保持适宜的透气性。史密斯^[30]发明了一种褶皱型过滤介质,该介质由非织造多孔合成材料、纤维素和熔融纺丝纳米纤维层复合制成,在增加有效过滤面积的同时实现了低压降。但褶皱结构设计也会带来环境污染、废气温度升高、发动机扭矩下降及油耗增加等负面影响,Allam等^[31]分析了褶皱高度、褶皱间距、褶皱形状等参数对过滤器性能的影响,发现正弦波形褶式空气过滤器的压降最小,扁平正弦波形褶式空气过滤器压降最大;增加褶皱高度与褶皱厚度可分别使压降降低43.8%和10.37%,而在转速和扭矩相同的条件下,褶皱越高、厚度越大,消耗的燃料也越多。

2.2.2 梯度孔隙结构设计

梯度孔隙结构滤纸是另一类创新设计,可通过孔隙尺寸的梯度变化实现分级过滤与流体动力学优化。在滤纸的入口端,甲醇燃料可快速通过较大的孔隙,减少了燃料进入滤纸时的阻力并使其能够迅速扩散至整个滤纸表面;随着燃料向滤纸内部流动,孔隙逐渐变小,可对燃料中的杂质进行逐步筛选和拦截。

石玉强等^[32]制备的玻璃纤维滤纸采用两种不同直径纤维经分层布浆成型,入口侧选用15~25 μm的玻璃纤维,出口侧采用直径为0.5~3 μm的超细纤维,形成沿流动方向的孔隙尺寸递减结构,既降低

了初始压降,又提高了杂质截留率。从流体力学角度,梯度孔隙带来的动态压力分布可进一步优化过滤性能。Dalwadi等^[33]研究发现,当孔隙梯度正向变化时,滤纸内部的流速分布更均匀,局部湍流强度降低,可有效避免传统均质滤纸在入口区域形成“泥饼效应”。Chen等^[34]将制得的单层介质分别按孔径梯度增加、孔径梯度减小、孔径均匀分布三种形式组合为三层结构滤料,分析了该组合滤料的压降及液滴穿透率随时间的变化规律(如图1所示)。结果表明:孔径梯度减小型滤料的压降呈现分层特征,有利于在不同阶段捕获不同粒径区间的液滴,进而缓解各滤层的工作压力。

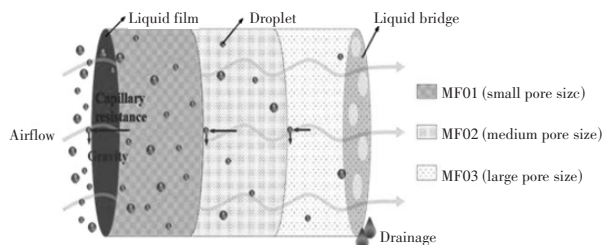


图1 孔径梯度增加型复合过滤器的结构与过滤机理^[34]

因此,孔径梯度减小型滤料的稳态压降相对更低,对亚微米级液滴的综合过滤性能最优。甲醇燃料中含有微米级金属碎屑到亚微米级胶质等各类杂质,所以该过滤结构在甲醇燃料过滤中具有十分重要的应用价值。Qin等^[35]将纳米纤维素(CNF)与玻璃纤维复合,通过真空辅助构建了具有梯度孔隙结构和Janus结构的分级空气过滤器(GCT),在保证孔隙率的同时维持一定的截留率;同时,该结构产生的应力分散效应提高了滤纸的撕裂强度,有效延长了滤纸的使用寿命。

2.2.3 微通道结构构建

通过在滤纸内部构建微通道网络,可以改变甲醇燃料的流动路径和方式。通过控制这些微通道的尺寸和形状,能够引导甲醇燃料有序流动,从而减少燃料在滤纸内部的湍流和死区,提高通过效率。

叶丁丁等^[36]采用亲水性多孔滤纸制备的微通道分隔膜有效提高了燃料电池功率密度。其原因在于,微通道的几何特征能够引导燃料形成平行层流,有效缓解湍流导致的CO₂气泡堆积;同时,毛细作用能提高燃料和催化剂的接触效率。

在杂质过滤方面,可在微通道表面负载功能性

涂层。LIU等^[37]研究发现,传统多孔结构会导致反应物分布不均,浓度差异最高可达55.4%。为此,该团队采用激光加工技术在不同铜泡沫上制备9种表面微通道(宽度0.3~0.7 mm,数量5~10条),避免了传统切割导致的孔隙塌陷问题,同时微通道设计可扩大扩散空间,降低局部阻力,增强反应物均匀分布和扩散能力,显著提升微反应器性能。曹鑫宇等^[38]用ZnCl₂预处理制备得到超疏水滤纸,其微纳复合结构可使接触角达到154.8°;借助梯度润湿性通道,水分可在毛细作用的驱动下能快速排出,使滤纸在pH 4~10的环境下仍能保持疏水性。

2.2.4 多层复合结构构建

多层复合结构通过层级化设计,在甲醇燃料过滤中实现物理拦截、精细过滤与介质调控的协同作用。

于洋等^[39]采用PP熔喷滤芯设计甲醇滤清器,滤芯外层为粗纤维结构,可拦截粒径大于50 μm的金属碎屑和粉尘颗粒;外层孔隙率>80%,能够实现低阻力过滤,将初始杂质的截留率提升至95%以上,有效保护后续精密过滤层。Kratochvil等^[40]制备的超疏水聚合物多层结构,通过共价交联形成的纳米多孔层,可实现99.9%的亚微米颗粒截留。

内层通常采用亲水性或疏水性材料:如果甲醇燃料含水量较高,内层可选用疏水性材料。张士金等^[41]在甲醇合成装置的工业测试中发现,采用三级复合结构的过滤材料可以将过滤精度从传统设备的10 μm提升至5 μm;红外光谱分析表明,复合层间界面形成的分子级相互作用,有效提升了过滤效率。Jakubczak等^[42]在层间引入二维纳米材料MXene,借助Ti₃C₂/Al₂O₃/Ag/Cu纳米复合涂层,不仅提升了细菌截留率,还可催化分解甲醇中的有机酸杂质,在延长滤芯寿命的同时维持了稳定的过滤性能。

多层复合结构依托各层材料的协同作用,既可提高滤纸的过滤效率和精度,又能增强滤纸对不同工况和燃料特性的适应性,为甲醇燃料汽车发动机

提供了更可靠的防护。

2.3 耐甲醇过滤材料的研究进展

2.3.1 天然纤维及其改性

科研人员早期主要围绕筛选具备甲醇、甲醛耐受能力的材料开展工作,所研究的材料覆盖了各类天然高分子与合成高分子材料。其中,天然纤维素滤材虽有取材广泛、成本偏低的优势,但是在极性环境中短时间内溶胀率极高,机械强度也显著降低^[43]。相关研究显示,未改性处理的纤维素滤纸在液体环境中容易产生润胀、结构松弛的现象,这会导致过滤性能下降^[44],无法满足实际使用需求。

为改善其性能,可以通过聚合物浸渍、硅烷偶联及纳米纤维素复合等方法对其进行改性。例如,采用聚偏二氟乙烯(PVDF)对纤维素滤纸进行改性,可显著提高滤纸疏水性并抑制液体渗透^[45];硅烷改性可进一步提升材料的耐水性与耐腐蚀性能^[46]。从机理上看,纤维素材料在极性环境中易发生吸附与溶胀,从而引起孔结构变化及力学性能下降,这一过程与其表面官能团及氢键作用密切相关^[47]。然而,受限于纤维素本身的分子结构特征及其对极性溶剂固有的亲和性,单纯依赖改性手段难以从根本上改善其在强极性燃料环境中的稳定性。

2.3.2 聚醚醚酮(PEEK)

在合成纤维中,芳香族高性能工程塑料因其优异的热稳定性和耐溶剂能力,成为耐甲醇滤材的重要研究方向之一。

Liu等^[48]利用磺化聚醚醚酮(SPEEK)浸渍的机械强度高且高度耐醇的聚偏二氟乙烯(PVDF)静电纺丝纳米纤维膜(如图2所示),可以避免溶剂对纤维框架的塌陷,且纳米纤维的引入显著提高了甲醇的阻挡能力,甲醇的渗透率显著降低。Zhang等^[49]采用SPEEK和机械强度优异的聚醚醚酮(PEEK)制备了多孔薄膜,该薄膜在10 mol/L的甲醇环境中表现出优异的甲醇耐受性、高强度、氧化稳定性和热

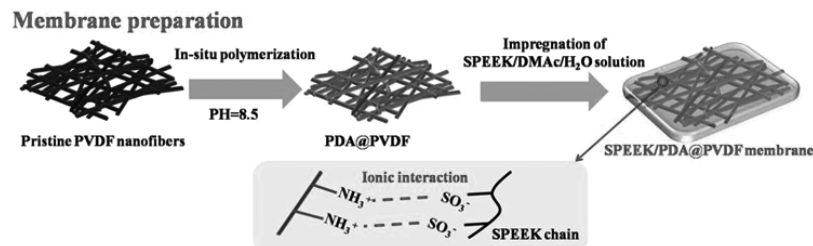


图2 聚偏二氟乙烯静电纺丝纳米纤维复合膜的制备流程示意图^[48]

稳定性。

通过高性能聚合物及其功能化衍生物的复合设计,可显著提升材料在极性燃料中的结构稳定性;但该策略同时对制备成本与加工工艺提出了更高的要求。

2.3.3 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)

相较于芳香族高性能聚合物,非极性聚烯烃类材料在耐甲醇体系中展现出稳定的机制。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的耐磨性、自润滑性、抗冲击性、自润滑性和耐化学腐蚀性^[50],在甲醇燃料的冲刷和杂质的摩擦作用下,滤纸可长期保持物理结构完整,不易发生溶胀、变形等问题;其良好的自润滑性可有效降低燃料通过滤纸的阻力。同时具有高结晶度,分子间存在较强的范德华力,可形成致密的物理屏障;其次,其非极性碳氢结构与极性甲醇溶剂的亲合性极低^[51],因此具备优异的化学稳定性。

Lu等^[52]通过镍/钨催化剂体系合成的具有三维网络结构、高度分支化的UHMWPE,这种结构在承受甲醇燃料流动冲击时,能够通过分子链的弹性形变吸收机械应力。实验数据显示,其耐磨性比普通聚乙烯高15倍以上,在模拟滤纸工况的摩擦测试中,磨损量仅为 $0.2\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,远低于常规滤材。由于分子链的滑动机制,表面动摩擦系数低至 $0.07\sim 0.12$,在燃料流动时,表面分子层可以形成定向排列的润滑层,降低流动阻力。

UHMWPE从分子极性匹配及物理屏障角度提供了一种不同于极性工程塑料的耐甲醇思路。

2.3.4 聚四氟乙烯(PTFE)

聚四氟乙烯是一种性能卓越的材料,其耐高温、耐化学腐蚀、防水、不粘,具有低摩擦因数、良好的自润滑性及极强的化学惰性^[53],几乎不与强酸、强碱及甲醇等极性溶剂和其他化学物质发生反应。

Tang等^[54]采用PTFE制备甲醇燃料电池质子交换膜,证明了PTFE在甲醇燃料体系中的耐受性。聚四氟乙烯的表面能极低,膜材料的接触角可达 $132.4^\circ\sim 146.6^\circ$,属于超疏水材料,可有效防止甲醇燃料中的水分在滤材表面聚集,避免纤维孔隙因吸水膨胀而扩大,从而维持过滤精度的稳定性。此外,在高温和高湿度环境下,PTFE基滤材仍可保持稳定的甲醇透过率,且不发生结构变形。Shim等^[55]将PTFE膜应用于高效空气过滤器,其与熔喷非织造布

复合后,疏水性显著提升,增强了材料抗潮湿环境的能力。

由此可见,PTFE类材料通过构筑超疏水界面,可以有效抑制极性介质对滤材结构的侵蚀。

2.3.5 芳纶纳米纤维

芳纶纤维作为一种重要的高分子材料,表现出良好的机械性能和较高的耐溶剂性^[56]。芳纶纳米纤维(ANFs)具有比表面积大和纵横比高的优点,因此还赋予聚合物其他优异性能,例如耐高温性、阻燃性和抗撕裂性(如图3所示),因此可用在汽车滤纸中^[57]。

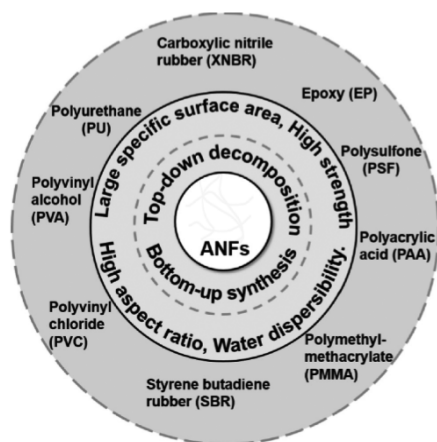


图3 ANFs增强聚合物类型示意图^[57]

Cheng等^[58]制备得到了含苯并咪唑的芳纶纤维(B-ANF),该材料具备与多种金属离子配位的能力,可应用于甲醇燃料汽车滤纸中,有效滤除燃油中的金属离子。未经改性的芳纶纤维在强酸、强碱或极性溶剂中易发生部分降解,但是在甲醇这类有机溶剂中表现出良好的耐受性。袁悦等^[59]通过氯磺化反应或者异氰酸酯接枝,有效增强纤维与树脂基体的界面结合,从而使滤纸在甲醇环境中维持结构完整性。芳纶纤维的耐甲醇性能也与其结晶度和分子链排列紧密相关,高结晶度的芳纶纤维可以有效阻隔甲醇分子渗透到材料内部,减少材料的溶胀和化学键断裂。

Gau等^[60]使用芳纶纳米纤维和聚乙烯醇(PVA)制备了纳米复合膜(如图4所示),由于PVA和ANFs之间的多重氢键作用,复合膜表现出良好的拉伸强度和韧性。张爱玲等^[61]通过界面聚合法在芳纶纤维表面接枝液晶型刚性支链实现改性,改性芳纶纤维与丁腈橡胶复合后,所得复合材料综合性能显著

优于未改性芳纶复合材料。

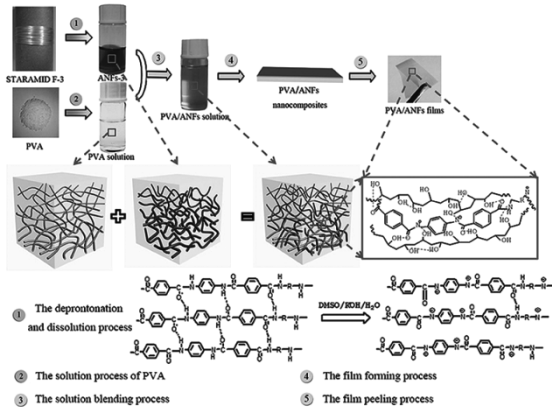


图4 聚乙烯醇(PVA)/芳纶纳米纤维(ANFs)复合薄膜的制备流程、微观结构及分子间相互作用^[60]

2.3.6 纳米复合纤维材料

纳米纤维素复合材料在燃料滤纸中的应用,本质上是纳米级功能性粒子与纤维基体的协同效应。He等^[62]将银离子负载于纤维素纳米晶(CNC)表面,再将其复合至纸页表层,在保留纤维素可生物降解性的同时,可实现对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的高效抑菌率,从而解决传统滤纸在甲醇燃料潮湿环境中容易滋生微生物的问题。由于 Ce^{4+}/Ce^{3+} 氧化还原对的动态修复机制,当滤纸表面在甲醇侵蚀下产生微裂纹时, CeO_2 纳米粒子中的 Ce^{4+} 会优先氧化并在裂纹处形成致密的氧化膜,从而防止进一步腐蚀。基于此,Kunitomo等^[63]制备了添加5% CeO_2 的碳纳米纤维复合材料,其耐甲醇腐蚀性提高了3倍以上。而吴婷等^[64]通过调整聚酯(PET)和醋酸纤维素(CA)的共混质量比制备纳米纤维素复合膜,在最佳质量比下,CA分子进入PET的非结晶区并形成互穿网络结构,在纳米尺寸的界面增强效应作用下,复合膜的断裂伸长率提升13%,使得滤纸在承受甲醇泵送系统机械振动的同时,可进行往复折叠、冲压等复杂成型加工。

综上所述,纳米复合策略通过多尺度协同作用,实现了材料结构稳定性、多功能集成与加工性能的协同优化,为制备高性能耐甲醇滤材提供了技术思路。

3 总结与展望

甲醇燃料汽车的推广应用,对燃油滤纸提出了区别于传统燃油体系的全新性能要求。受甲醇强

极性、高吸水性及其燃烧副产物中有机酸的共同作用,滤纸易发生溶胀与结构失稳,最终表现为过滤精度下降、使用寿命大幅缩短。甲醇对植物纤维具有一定的溶解性,难以保证甲醇滤清器用滤材的寿命和过滤品质^[65];同时还存在树脂粘接剂易被甲醇溶蚀而失效,进而导致滤纸与端盖分离的风险。因此,仅单一依赖传统纤维原料或单纯通过结构加厚,难以满足甲醇燃料在复杂工况下长期稳定工作的需求。

功能性添加剂、结构优化以及耐溶胀材料引入在改善滤纸耐甲醇性能方面各具优势,但也存在明显局限。未来甲醇燃料汽车滤纸的发展应从单一性能提升转向“材料—结构—界面协同设计”。一方面,通过引入耐甲醇纤维或对传统纤维进行定向改性,提高滤材在极性燃料环境下的结构稳定性;另一方面,结合梯度孔隙、多层复合和功能化界面设计,实现过滤效率、压降控制与耐久性的统一。同时,根据实际应用工况,加强对滤纸在长期浸渍、循环使用条件下失效机制系统的研究,以缩短实验室成果与工程应用之间的差距。

参考文献:

- [1] 范例, 席海华, 司利增. 车用甲醇燃料的资源可行性与经济效益分析[J]. 公路与汽运, 2010(5): 18-22.
- [2] 王劲玉, 张磊, 薛宁婧. 技术成熟优势多专家建议加大甲醇燃料推广力度[N]. 经济参考报, 2022-09-19(7).
- [3] 刘生全, 马志义, 王平福, 等. 车用甲醇汽油燃料技术性能[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2007(4): 88-91.
- [4] 张新民. 能源环境约束下的中国甲醇汽车产业化可行性及前景[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2017.
- [5] 聂军. 甲醇汽车行业现状与发展[J]. 内燃机与配件, 2025(1): 127-129.
- [6] 祁志敏, 石红, 祝月艳. 中国甲醇汽车产业发展现状分析及推广建议[J]. 时代汽车, 2023(21): 4-6.
- [7] 李俊博, 刘勇. 甲醇汽车发展现状及对策建议[J]. 汽车实用技术, 2024, 49(20): 24-27.
- [8] 许书军, 许广健. 中国甲醇汽车产业现状及发展策略研究[J]. 交通节能与环保, 2022, 18(4): 45-49.
- [9] 徐铭辰, 彭华. 甲醇汽车技术经济评价及规模应用的可行性[J]. 工业技术经济, 2016, 35(11): 12-17.
- [10] 白秀军. 甲醇汽车的应用技术及发展趋势分析[J]. 汽车实用技术, 2021, 46(13): 19-22.
- [11] 党红艳. 甲醇汽油存在问题的探讨[J]. 中国石油和化工

- 标准与质量, 2014, 34(2): 32-33.
- [12] Holiso. 甲醇, 新的石油替代者[J]. 科学大众, 2018(11): 10-12.
- [13] FAN Y D, WU T B, XIAO D, et al. Effect of port water injection on the characteristics of combustion and emissions in a spark ignition direct injection engine[J]. Fuel, 2021, 283: 119271.
- [14] 王翔. 甲醇、汽油及甲醇汽油作内燃机燃料的性质比较[J]. 化工时刊, 2005(3): 46-49.
- [15] 申志兵, 曹祖宾, 赵金花, 等. 甲醇汽油使用性能的分析及综合评价[J]. 炼油技术与工程, 2006(11): 49-51.
- [16] 王集杰, 韩哲, 陈思宇, 等. 太阳燃料甲醇合成[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1309-1317.
- [17] 张中亮, 李剑, 马宗虎, 等. 生物燃气制绿色甲醇技术路线探析及模型构建[J]. 石油与天然气化工, 2024, 53(6): 56-61.
- [18] 张宇, 廖光焯. 一种新型高铺展性水成膜泡沫的性质以及灭火性能研究[J]. 火灾科学, 2008(1): 1-7.
- [19] 王淑莹, 殷芳芳, 侯红勋, 等. 以甲醇作为外碳源的生物反硝化[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(11): 1521-1526.
- [20] QIU D H, YU Z Y, ZHANG X, et al. Influence of extracellular polymeric substances on arsenic bioaccumulation and biotransformation in biofilms.[J]. Chemosphere, 2024, 349: 140798.
- [21] KNISZ J, ECKERT R, GIEG L M, et al. Microbiologically influenced corrosion: more than just microorganisms[J]. FEMS microbiology reviews, 2023, 47(5): fuad041.
- [22] 金鑫. 高性能船舶涂装的性能评估与应用[J]. 船舶物资与市场, 2024, 32(9): 1-3.
- [23] SHAHIDI F, ZHONG Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability[J]. Chemical society reviews, 2010, 39(11): 4067-4079.
- [24] PEDULLI G F. Oxidation and Antioxidants in organic chemistry and biology[J]. Angewandte chemie, 2006, 118(29): 4831-4832.
- [25] WYPYCH G. Handbook of antioxidants[M]. Amsterdam: Elsevier, 2025.
- [26] AMORATI R, ZOTOVA J, BASCHIERI A, et al. Antioxidant activity of magnolol and honokiol: kinetic and mechanistic investigations of their reaction with peroxy radicals [J]. The journal of organic chemistry, 2015, 80(21): 10651-10659.
- [27] 周雪松, 韩吉, 胡健, 等. 滤纸增强用含氟丙烯酸酯核壳共聚乳液的研究[C]//2005年全国高分子学术论文报告会论文摘要集. 北京: 中国化学会高分子学科委员会, 2005: 531.
- [28] 赵海洋, 张林, 周志军, 等. 一种利用改性石墨烯增强抗菌性和抗污染性的超滤膜的制备方法: CN102974237A [P]. 2013-03-20.
- [29] JIANG Y, MAO N, LIU J X, et al. Effect of filter structure on the filtration performance[C]//International Symposium on Computers & Informatics (ISCI 2015). Dordrecht: Atlantis Press, 2015: 2282-2289.
- [30] A·史密思斯. 过滤器, 过滤介质及其制造方法: CN1973951B[P]. 2011-04-20.
- [31] ALLAM S, ELSAID A M. Parametric study on vehicle fuel economy and optimization criteria of the pleated air filter designs to improve the performance of an I.C diesel engine: experimental and CFD approaches[J]. Separation and purification technology, 2020, 241: 116680.
- [32] 石玉强, 姚嘉兰, 杨超, 等. 一种具有正Zeta电位的玻纤滤材、制备方法及其应用: CN113737570A[P]. 2021-12-03.
- [33] DALWADI M P, GRIFFITHS I M, BRUNA M. Understanding how porosity gradients can make a better filter using homogenization theory[J]. Proceedings of the royal society A: mathematical, physical and engineering sciences, 2015, 471(2182): 20150464.
- [34] CHEN F, BA Q X, LU W C, et al. Preparation of combined oleophobic fiber filters with pore size gradients and their high-efficiency removal of oil mist droplets[J]. Separation and purification technology, 2023, 306: 122653.
- [35] QIN X Q, XIONG Y T, XUAN S M, et al. Nanocellulose-reinforced air filter with gradient hierarchical structure for highly effective and reuseable antibacterial air filtration [J]. Journal of membrane science, 2024, 693: 122340.
- [36] 叶丁丁, 兰巧, 朱恂, 等. 一种具有分隔膜的微流体燃料电池: CN110649299B[P]. 2021-09-24.
- [37] LIU Y X, ZHOU W, CHEN L, et al. Optimal design and fabrication of surface microchannels on copper foam catalyst support in a methanol steam reforming microreactor [J]. Fuel, 2019, 253: 1545-1555.
- [38] 曹鑫宇, 黄关红, 胡志军, 等. ZnCl₂预处理改善超疏水滤纸性能的研究[J]. 中国造纸, 2021, 40(7): 87-92.
- [39] 于洋, 姜礼博. 一种适用于甲醇汽车的甲醇滤清器: CN206582049U[P]. 2017-10-24.
- [40] KRATOCHVIL M J, MANNA U, LYNN D M. Superhydrophobic polymer multilayers for the filtration-and absorption-based separation of oil/water mixtures[J]. Journal of polymer science part A: polymer chemistry, 2017, 55(18): 3127-3136.
- [41] 张士金, 李锦. 高效分离器在60万吨甲醇合成装置中

- 的应用[J]. 煤矿现代化, 2013(1): 51-53.
- [42] JAKUBCZAK M, KARWOWSKA E, ROZMYŚŁOWSKA-WOJCIECHOWSKA A, et al. Filtration materials modified with 2D nanocomposites: a new perspective for point-of-use water treatment[J]. *Materials*, 2021, 14(1): 182.
- [43] 丁俊毅, 陈营东, 王书浩, 等. 基于聚异丁烯胺改性的耐甲醇溶胀新型薄膜复合膜[J]. 化工进展, 2022, 41(10): 5530-5540.
- [44] LIPPI M, RIVA L, CARUSO M, et al. Cellulose for the production of air-filtering systems: a critical review[J]. *Materials*, 2022, 15(3): 976.
- [45] 阚燕, 孙倩, 李晓强, 等. 聚偏二氟乙烯改性纤维素滤纸复合膜的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49(9): 93-97.
- [46] 隋佩珊, 张军涛, 郑明明, 等. 纤维素基材料的疏水改性与应用研究进展[J]. 林产化学与工业, 2024, 44(2): 138-146.
- [47] LUX C, TILGER T, GEISLER R, et al. Model surfaces for paper fibers prepared from carboxymethyl cellulose and polycations[J]. *Polymers*, 2021, 13(3): 435.
- [48] LIU G L, TSEN W C, JANG S C, et al. Mechanically robust and highly methanol-resistant sulfonated poly(ether ether ketone)/poly(vinylidene fluoride) nanofiber composite membranes for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of membrane science*, 2019, 591: 117321.
- [49] ZHANG C Y, YUE X G, YANG Y C, et al. Thin and methanol-resistant reinforced composite membrane based on semi-crystalline poly(ether ether ketone) for fuel cell applications[J]. *Journal of power sources*, 2020, 450: 227664.
- [50] 尹德荟, 李炳海, 许淑贞, 等. 超高分子量聚乙烯的开发和应用[J]. 塑料, 1999(4): 16-23.
- [51] ANTONOV A A, BRYLIAKOV K P. Post-metalocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: recent advances[J]. *European polymer journal*, 2021, 142: 110162.
- [52] LU W Q, LIAO Y D, DAI S Y. Facile access to ultrahighly branched polyethylenes using hybrid "sandwich" Ni(II) and Pd(II) catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 2022, 411: 54-61.
- [53] 杨帆, 汪仲权, 钟子强. 可溶性聚四氟乙烯的加工技术及应用研究进展[J]. 有机氟工业, 2019(1): 37-41.
- [54] TANG H L, PAN M, WAN Z H. Improvement of the nafion-polytetrafluoroethylene membranes for potential direct methanol fuel cell use by reduction of the methanol crossover[J]. *Journal of applied polymer science*, 2008, 110(4): 2227-2233.
- [55] SHIM E, JANG J P, MOON J J, et al. Improvement of polytetrafluoroethylene membrane high-efficiency particulate air filter performance with melt-blown media[J]. *Polymers*, 2021, 13(23): 4067.
- [56] FAN Y Y, LI Z H, WEI J C. application of aramid nanofibers in nanocomposites: a brief review[J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3071.
- [57] ZHANG B, WANG W C, TIAN M, et al. Preparation of aramid nanofiber and its application in polymer reinforcement: a review[J]. *European polymer journal*, 2020, 139: 109996.
- [58] CHENG Z, BAI Z Y, DAI Y, et al. Benzimidazole-containing aramid nanofiber for naked-eye detection of heavy metal ions[J]. *Analyst*, 2018, 143(21): 5225-5233.
- [59] 袁悦, 董建华, 赵新迪, 等. 芳纶纤维的改性应用[J]. 鲁东大学学报(自然科学版), 2021, 37(1): 62-72.
- [60] GUAN Y, LI W, ZHANG Y L, et al. Aramid nanofibers and poly(vinyl alcohol) nanocomposites for ideal combination of strength and toughness via hydrogen bonding interactions[J]. *Composites science and technology*, 2017, 144: 193-201.
- [61] 张爱玲, 金辉, 李三喜. 芳纶纤维表面改性方法: CN101407995B[P]. 2011-01-12.
- [62] HE Y Q, LI H, FEI X, et al. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications[J]. *Carbohydrate polymers*, 2021, 252: 117156.
- [63] KUNITOMO H, ISHITOBI H, NAKAGAWA N. Optimized CeO₂ content of the carbon nanofiber support of PtRu catalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of power sources*, 2015, 297: 400-407.
- [64] 吴婷, 周伟涛, 李勇, 等. PET/CA根须状蓬松纳米纤维复合膜的制备及其烹饪油烟过滤性能[J]. 精细化工, 2022, 39(9): 1788-1793.
- [65] 余振威, 吕心训, 舒怡超, 等. 一种甲醇滤清器用玻纤复合滤材: CN109731398A[P]. 2019-05-10.

(责任编辑:常涛)