

doi: 10.3969/j.issn.1007-855x.2011.02.013

含水乙醇汽油微乳体系最佳亲水亲油平衡值的研究

吴瑕¹, 杨荣¹, 顾丽莉¹, 申立中², 颜文胜², 刘佳¹

(1. 昆明理工大学 化学工程学院, 云南 昆明 650224; 2. 昆明理工大学 交通工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 为了克服乙醇汽油在使用过程中易吸水分相及成本过高的问题, 研究了90[#]、93[#]汽油含水乙醇汽油微乳体系的最佳HLB值. 借助亲水亲油平衡值(HLB值)法, 对水-油体系, 不同浓度含水乙醇-油体系乳化所需乳化剂的最佳HLB值进行了研究. 结果表明: 水-90[#]汽油体系乳化时, 拟最佳HLB值为5.35; 水-93[#]汽油体系乳化时, 拟最佳HLB值为5.80. 含水乙醇-油体系随着乙醇含量的增加, 所需乳化剂的最佳HLB值减小, 90[#]、93[#]汽油呈现相似的变化趋势.

关键词: 乙醇汽油; 含水乙醇; HLB值

中图分类号: TQ517.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2011)02-0062-04

Study on Optimal HLB Value in Hydrous Ethanol Gasoline Microemulsion System

WU Xia¹, YANG Rong¹, GU Li-li¹, SHEN Li-zhong², YAN Wen-sheng², LIU Jia¹

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Transportation Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To solve the problems of phase stability when water exists and exorbitant cost of ethanol gasoline, the optimal HLB values of 90[#] and 93[#] hydrous ethanol gasoline microemulsion systems are researched. With the adoption of HLB value method, the optimal HLB value of emulsifier for water-gasoline system and different concentration of ethanol solutions-gasoline system are determined. Results show that the quasi-optimal HLB value for water-90[#] gasoline and water-93[#] gasoline are 5.35 and 5.80 respectively. In both hydrous ethanol-90[#] and 93[#] gasoline systems, emulsifier's optimal HLB values reduce with the increasing of ethanol content.

Key words: ethanol gasoline; hydrous ethanol; HLB value

0 引言

将一定体积的乙醇与汽油混合, 配制而成的乙醇汽油(ethanol gasoline, or gasohol)是一种理想的替代燃料. 乙醇加入到汽油中后, 不仅可以减少汽油的消耗量, 还能够提高汽油的辛烷值, 改善排放性能, 因此推广使用乙醇汽油具有重要意义. 但乙醇汽油中只要有微量的水分存在即会产生相分离问题, 因此在乙醇汽油生产、储运过程中必须严格控制水的混入. 这无疑提高了乙醇汽油的生产成本, 限制了其推广使用.

微乳燃油是由水、燃油、表面活性剂、有时还需助表面活性剂按一定比例混和, 自发形成的各向同性、外观透明、热力学稳定的分散体系. 有资料表明^[1-2], 微乳燃油不仅稳定性好, 长期放置不会分层, 而且节能环保.

若将乙醇汽油配制成为微乳乙醇汽油, 则不但可以克服其易吸水分相的缺点, 还能使其同时具有微乳汽油的某些优点, 从而成为更理想的替代燃料.

采用适宜的表面活性剂是配制微乳乙醇汽油的关键所在, 目前此方面的研究报道并不多见^[3]. 本文

收稿日期: 2010-12-09. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50766001/E0607).

作者简介: 吴瑕(1984-), 女, 硕士. 主要研究方向: 精细化工、表面活性剂研究. E-mail: wuxia_13@126.com

通信作者: 顾丽莉(1963-), 女, 教授. 主要研究方向: 化学工程. E-mail: liligu001@163.com

借助乳状液体系中乳化剂的筛选方法,对一定条件下含水乙醇汽油微乳体系的最佳 HLB 值进行了研究,以期为表面活性剂的筛选提供一定的理论依据和实验数据。

1 实验研究

1.1 实验仪器及原料(表1)

表1 实验仪器和原料

Tab. 1 Experimental equipments and materials

实验仪器名称及原料	生产厂家	备注
磁力加热搅拌器 78-1 型	常州国华电器有限公司	
电子分析天平 AEL-160	湘仪-岛津电子	精度 0.000 1 g
座式微量滴定管 5 mL		分度值 0.02 mL
水银棒形温度计 0~50℃		分度值 0.1℃
具塞三角烧瓶 100 mL		
90 [#] 、93 [#] 无铅汽油	中石油市售	
无水乙醇,分析纯 ($w_b \geq 99.7\%$)	天津市风船化学试剂 科技有限公司	
蒸馏水	自制	

1.2 实验方案

制备乳状液时,所用油相性质不同,表面活性剂的选择也会随之不同。表面活性剂的选择往往是以经验为基础的。半经验选择表面活性剂的方法以亲水亲油平衡值(HLB 值)法应用的最为广泛,HLB 值作为配置乳状液的指导性指标(表2)。

表2 表面活性剂

Tab. 2 Surfactants

表面活性剂	商品名称	性状	类型*	HLB 值
聚氧乙烯失水山梨醇 单油酸酯(CP)	Tween-80	浅黄色粘稠油状液体	N	15
失水山梨醇 单油酸酯(CP)	Span-80	浅粉红色或红棕色油状液体	N	4.3

* - 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂的 HLB 值具有加和性,可按质量分数进行计算。因此选定 Tween-80 和 Span-80 作为一对 HLB 值相差较大的乳化剂,按不同比例配制成一系列具有不同 HLB 值的复合乳化剂。在乳化剂总量一定的情况下,用具有不同 HLB 值的系列复合乳化剂,对指定的油水体系进行乳化,制成相应的系列乳状液,测定各乳状液的稳定时间,得到拟最佳 HLB 值(表3)。

1.3 实验步骤

实验环境温度为 22~23℃。按欲配制的复合乳化剂 HLB 值(4.3, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 8),计算所需 Tween-80, Span-80 的质量,称取后置于小烧杯内。实测复合乳化剂 HLB 值见图 1、2 中数据。称取定量汽油加入小烧杯内,置于磁力加热搅拌器上搅拌均匀。边搅拌边将称取好的蒸馏水用注射器注入小烧杯内,继续搅拌 10 min。将搅拌好的乳状液迅速倒入具塞比色管中,静置,同时开始计时。待比色管底部开始出现

表3 油-水体系组成

Tab. 3 The composition of oil-water system

项目	90 [#] /93 [#] 汽油	蒸馏水	复合乳化剂
质量分数/%	75	22	3
质量/g	11.8	3.46	0.472

透明水层时即停止计时,测得稳定时间.

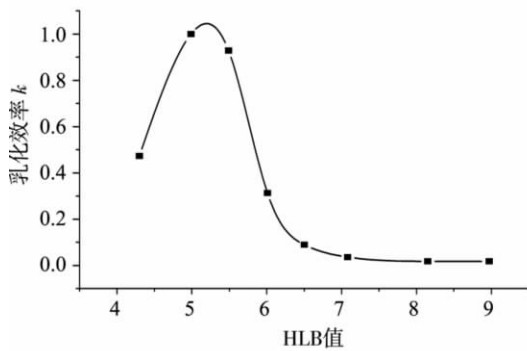


图1 90#汽油-水相同表面活性剂含量不同 HLB值乳化效率曲线

Fig.1 The effect of HLB value on emulsify efficiency (90# gasoline-water system)

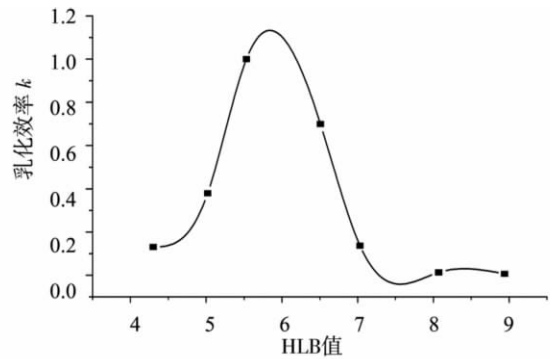


图2 93#汽油-水相同表面活性剂含量不同 HLB值乳化效率曲线

Fig.2 The effect of HLB value on emulsify efficiency (93# gasoline-water system)

2 实验结果及分析

2.1 水-油体系的乳化剂最佳 HLB 值

以 k 代表乳化效率,找出具有最长稳定时间的乳状液,规定其 $k = 1$. 其余乳状液的稳定时间与最长时之比 k 将介于 $0 \sim 1$ 之间. 以 HLB 值为横坐标,以乳化效率 k 为纵坐标作图,所得曲线最高点有可能是水-汽油乳化体系所需的拟最佳 HLB 值,见图 1 和图 2.

由图 1、图 2 可以看出:对同一体系,随着复合乳化剂 HLB 值不同,乳化效率呈现为一钟形曲线,存在一个最高点. 该最高点对应的横坐标,可能为乳化该体系的拟最佳 HLB 值. 进一步配制具有此拟最佳 HLB 值的复合乳化剂,并按 1.3 实验步骤测定其相稳定时间. 对于以上两种体系,在拟最佳 HLB 值下测得的相稳定时间均大于 48 h,远远高于其它 HLB 值下的乳化效果,表现出最好的相稳定性,由此确定得出 90#、93# 汽油体系对应的拟最佳 HLB 值分别为 5.35 和 5.80. 可见亲油的表面活性剂适合制备水-90#、93# 汽油的 W/O 型乳状液. 此结果也与 Bancroft 规则相一致:若乳化剂 HLB 值大于 7,易形成 O/W 型乳液;若乳化剂 HLB 值小于 7,则易形成 W/O 型乳液.

2.2 含水乙醇-油体系的乳化剂最佳 HLB 值

文献 [4] 指出含水量多少对乳状液的分层时间及最佳 HLB 值也会产生影响. 下面将针对含水乙醇-汽油乳状液体系进行实验研究,考察其拟最佳 HLB 值随水含量的变化规律.

实验方法同 1.3, 仅将蒸馏水替换为不同体积百分含量的含水乙醇(20%、40%、60%、80%、95%).

处理后分别得到 90#、93# 汽油在不同乙醇体积百分含量时的一系列乳化效率曲线,见图 3 和图 4.

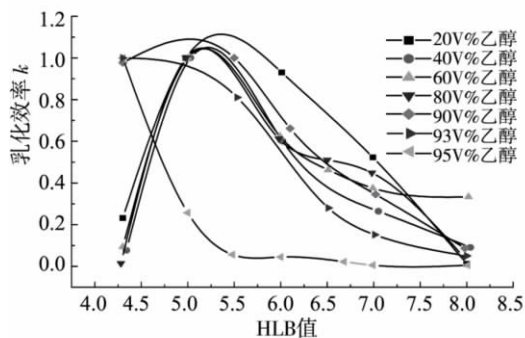


图3 90#汽油乙醇含量对拟最佳HLB值的影响

Fig.3 The effect of ethanol content on quasi-optimal HLB value (90# gasoline)

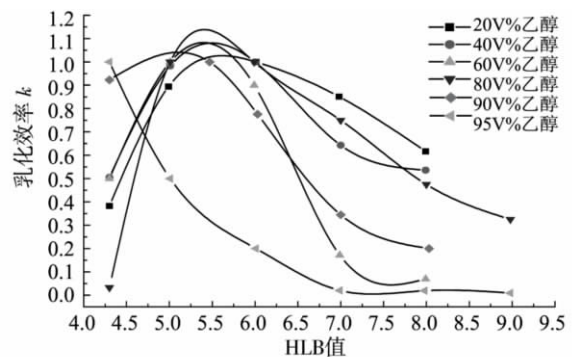


图4 93#汽油乙醇含量对拟最佳HLB值的影响

Fig.4 The effect of ethanol content on quasi-optimal HLB value (93# gasoline)

以图3和图4中曲线的最高点作为拟最佳HLB值,并对其进行实验验证.得出在拟最佳HLB值附近,体系均具有最好的相稳定性.两种汽油-含水乙醇体系的拟最佳HLB值见表4.

表4 汽油-含水乙醇体系乳化拟最佳HLB值

Tab.4 The quasi-optimal HLB value of gasoline-hydrous ethanol emulsion

乙醇含量(体积分数)/%	0	20	40	60	80	90	95
90#拟最佳HLB值	5.35	5.30	5.20	5.18	5.17	5.02	≤4.30
93#拟最佳HLB值	5.80	5.62	5.49	5.38	5.40	5.10	≤4.30

由图3和图4可以看出:常温下(22~23℃),水-乙醇-90#汽油-复合乳化剂体系,乳化效率 $k \geq 0.9$ 时,对应的HLB值范围 ≤ 6.0 ;水-乙醇-93#汽油-复合乳化剂体系,乳化效率 $k \geq 0.9$ 时,对应的HLB值范围 ≤ 6.5 .将两图进行比较发现汽油型号不同,乳化效率 k 随HLB值的变化趋势相同但变化幅度有所不同.这主要与汽油的组成有关,其组成主要受以下两方面因素影响:①用于调和汽油的各组分的种类及配比;②汽油中所用的添加剂种类及用量.而在汽油生产过程中,这两方面因素均存在波动性和不确定性,有待深入研究.

由表4可以看出,含水量对汽油-乙醇体系所需乳化剂的最佳HLB值有所影响.随着乙醇含量的增加,测得的拟最佳HLB值有逐渐减小的趋势.在乙醇体积分数达到90%以上时,与汽油混合时所需乳化剂的拟最佳HLB值有较明显减小.

此现象可由R比理论^[5]进行解释:R比理论认为表面活性剂与水与油之间相互作用的叠加决定了界面膜的性质.该理论的核心是定义了一个内聚作用能比值,并将其与微乳液的结构和性质相关联.乙醇在该体系中可视为助表面活性剂.醇类助表面活性剂可以分布在水相、油相和界面相.一般来说,烷基链较长的醇(碳原子数 ≥ 12)将主要分布在油相;中等链长的醇($C_4 \sim C_{11}$)趋向于分布在油相和界面相;低分子量的醇如乙醇、丙醇趋向于分布在水相,甲醇则主要分布在水相.

对本系列实验,乙醇为短链醇,随乙醇含量增大,界面上乙醇比例增加将导致亲油作用减弱,亲水作用增强.因此乳化剂的最佳HLB值随之相应减小,即更加亲油,以作为亲水-亲油平衡的补偿.

3 结论

1) 配制含水乙醇汽油微乳液时适宜采用亲油的表面活性剂,而要制得稳定的含水乙醇汽油微乳液,关键在于掌握好体系的亲水亲油平衡,即HLB.

2) 本实验初步测定了适宜90#、93#汽油乳化的表面活性剂的拟最佳HLB值,为配制稳定体系(水-乙醇-汽油)的表面活性剂的选择提供了参考依据.

3) 乙醇含量的变化对含水乙醇汽油体系最佳HLB值的影响符合R比理论.

参考文献:

- [1] Rajan S. Water-Ethanol-Gasoline Blends-Physical Properties, Power, and Pollution Characteristics [J]. J. of Engineering for gas turbines and power, 1984(106): 841-848.
- [2] Andheria A P, Bhagwat S S. Solubilization of water in water-in-oil microemulsion of kerosene [J]. J. Colloid Interface Sci., 1995(171): 211-217.
- [3] Karaosmanoglu F, Isigigur A, Aksoy H A. Effects of a new blending agent on ethanol-gasoline fuels [J]. Energy & Fuels, 1996(10): 816-820.
- [4] 姚胜华,魏建勤,吴楚.柴油-乙醇乳化燃料乳化剂的最佳HLB值研究[J].浙江大学学报(工学版) 2004, 38(7): 899-901.
- [5] 崔正刚,殷福珊.微乳化技术及应用[M].北京:中国轻工业出版社,1999: 93-99.