

E10 乙醇柴油乳化技术与稳定性试验研究

陈泓, 颜文胜, 申立中, 叶燕帅, 雷基林, 毕玉华

(昆明理工大学 交通工程学院, 云南 昆明 650224)

摘要: 基于亲油-亲水平衡(HLB值)理论和乳化原理, 分别配制以单试剂和复合试剂为乳化剂的乳化 E10 乙醇柴油体系, 进行了单试剂乳化剂和复合试剂乳化剂的乳化效能研究, 并对乳化 E10 乙醇柴油体系的稳定性进行考核, 开发出了 CL-Z 复配型乳化剂. 研究表明, CL-Z 复配型乳化剂较好地解决了 E10 乙醇柴油体系在较宽广温度范围内的物理稳定性问题; CL-Z 复配型乳化剂乳化的 E10 乙醇柴油体系在 0℃ 环境中澄清、透明、均一, 能长期保持良好的物理稳定特性.

关键词: 乙醇柴油; 乳化剂; 乳化技术; 稳定性

中图分类号: TK428.9 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2010)02-0102-04

Research on Emulsification of E10 Diesel-Ethanol and Its Stability

CHEN Hong YAN Wen-sheng SHEN Li-zhong, YE Yan-shuai, LEI Ji-lin, BI Yu-hua

(Faculty of Transportation Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650224, China)

Abstract According to Hydrophile-Lipophile Balance theory and emulsification principles, E10 diesel-ethanol is emulsified with single emulsifier and compound emulsifier respectively. Based on the research of emulsification effects with single emulsifier and compound emulsifier as well as the analysis of E10 diesel-ethanol's stability, CL-Z compound emulsifier is developed. The results of the research indicate that CL-Z compound emulsifier maintains the stability of E10 system basically at a wide range of temperatures. The emulsified E10 diesel-ethanol keeps clear, homogeneous at the temperature 0℃ and can keep stability for a long time.

Key words diesel ethanol emulsifier emulsification technology stability

0 引言

近年来的研究表明, 内燃机燃料中含氧时, 碳烟排放明显改善; 碳烟排放下降程度主要受燃料含氧量的影响, 与具体的含氧燃料种类没有关系^[1]. 乙醇燃料含氧, 具有突出的环保价值和再生性, 代替部分柴油燃料的供给可以减少污染物的排放, 获得良好的经济和社会效益^[2-4].

用乙醇部分代用柴油的技术通常可分为进气管供醇法、高压油泵供醇法、缸内双喷射、乳化乙醇柴油等掺醇方式, 其中前三种掺烧方法的柴油和乙醇需要采用分箱储存, 发动机需进行部分改装, 在实际使用中具有一定的不方便性或增加故障率. 乳化乙醇柴油即是在柴油中掺入一定量的乙醇, 在乳化剂的作用下, 形成均匀的混合液, 通常称为 E-Diesel, 其优点是燃油供给系统无需改动即可满足使用要求^[5]. 乙醇与柴油的互溶性差, 特别在较低温度时乙醇柴油体系更容易发生相分离, 导致燃料能量密度不均匀, 发动机的经济性、动力性和排放特性急剧下降, 同时喷油嘴磨损增加. 因此开发乙醇柴油代用燃料的关键问题是解决乙醇柴油混合燃料的物理稳定性问题. 国内对乙醇柴油燃料的研究报道内容多集中在内燃机燃烧方面, 对乙醇柴油乳化技术的研究报道相对较少. 国外实现乙醇柴油乳化剂初步应用的是美国的 Pure Energy 公司、英国的 AAE 技术公司和德国的 GE Betz 公司, 所用乳化剂都有相应的专利, 添加剂量较大, 实际

收稿日期: 2009-09-29 基金项目: 国家自然科学基金科学基金资助项目(项目编号: 50766001).

第一作者简介: 陈泓(1986-), 男, 硕士研究生. 主要研究方向: 内燃机工作过程与代用燃料.

E-mail hongchentianxia@yahoo.com.cn

应用并不是十分广泛^[6]. 基于上述原因, 为了进一步探索和研究乳化技术对乙醇柴油体系稳定性的变动规律和影响差异, 考察了多种单试剂乳化剂和复配型乳化剂对乙醇柴油体系的乳化作用, 研究 E10 乙醇柴油体系在特定温度范围内的物理稳定性, 以获取混合燃料稳定性和乳化技术对乙醇柴油应用技术更全面的认识, 为乙醇柴油混合燃料的应用技术提供科学依据.

1 试验装置和试验方法

1.1 试验仪器和试剂

试验主要装置为: QTH-2P-B 程式恒温恒湿试验箱, 自行设计的乳化器, 超声波乳化器, 平行光源, 天平, 玻璃仪器 (如试管、精密密度计、精密温度计、滴定管以及各种量程的量筒等); 试验试剂为: 0#柴油、无水乙醇 (99.5%)、各元脂肪醇、Span80、Tween80、月桂酸甘油酯、油酸甘油酯、硬脂酸甘油酯、油酸氨、茶油、木氟油、生物油、蓖麻油和桐子油等.

1.2 试验方法

试验以 0#柴油为油相 (O), 以乙醇为水相 (W) 制备油包水型 (W/O) 乳化液. 采用静置等待、自然分层的方法获得分层时间, 分层时间由目测决定; 使用单侧平行光源入射试样, 观察者从垂直于入射光的方向观测, 观测距离不大于 20 cm; 具有良好物理稳定性的乳化乙醇柴油混合燃料是澄清、透明、均匀体系, 如果液体中出现聚集物或可观液滴, 就认为乙醇柴油体系开始分层.

单试剂乳化剂的筛选: 把等量、不同种类的乳化试剂分别与 10 mL 乙醇、90 mL 柴油 (乳化剂添加量以占柴油和乙醇总体积份数计算) 相混合配制成多个乙醇柴油试样, 经乳化器振荡均匀后, 将所得的乙醇柴油混合体系静置, 观察其稳定性情况 (注: 乙醇柴油体系总体积为 100 mL, E10 表示 100 mL 乙醇柴油体系中含 10 mL 乙醇, 90 mL 柴油). 对乳化效能较好的单试剂乳化剂, 配制 E10 乳化乙醇柴油混合体系, 分别静置在恒温箱所设定的不同温度条件下, 观察其稳定性情况.

乳化剂之间的复配: 复配型乳化剂可以是 2 种、3 种或者多种单试剂乳化剂复合构成. 根据乳化原理有针对性的将这些乳化剂进行复配试验, 重复单试剂乳化剂筛选的试验过程, 研究复配型乳化剂的乳化效能.

2 试验结果与分析

2.1 乳化剂筛选与效能试验

按照乳化剂选择的一般过程和原则, 首先从单试剂进行试验, 要求能形成 W/O 乳化液. 根据相似相溶原理, 选用的试剂具有长的碳链结构. 根据亲油-亲水平衡 (HLB 值理论, 选择的试剂 HLB 值在 3~8 之间^[7-8]. 对于具体体系, 特别是油相的性质, 还需进一步考虑乳化剂分子结构与官能团性质. 为了更好地了解乳化剂的亲油亲水性与乙醇柴油稳定性关系, 试验对亲水性较强的乳化剂也进行了研究. 试验配制 E10 乙醇柴油体系, 添加不同种类乳化试剂, 添加剂量 10%, 静置于 25℃ 环境温度下 10 d 研究其稳定性情况. 试验结果如图 1 所示.

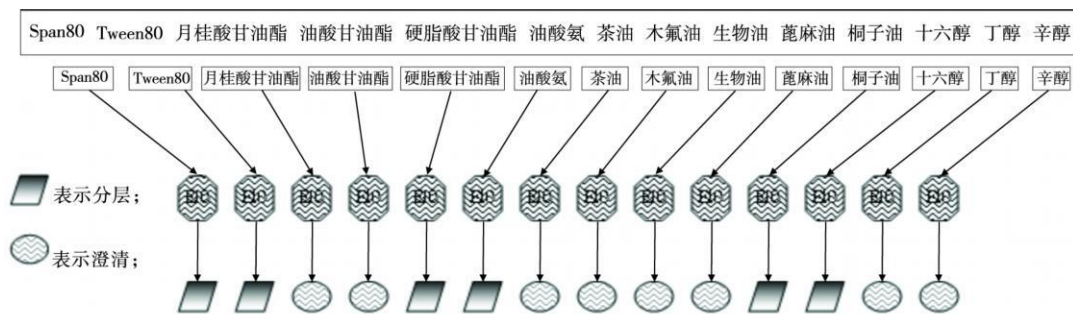


图1 25℃时各种乳化剂对E10的乳化效果
Fig.1 The emulsification effects on E10 about kinds of emulsifiers at 25℃

从图 1 可见, 月桂酸甘油酯、油酸甘油酯、茶油、木氟油、生物油、蓖麻油、丁醇以及辛醇均能得到澄清透明的 E10 乙醇柴油体系, 并且此体系在 25℃ 环境温度下可以稳定 10 d 以上. HLB 值大的 Tween80 和油

酸氨不能够很好地乳化 E10乙醇柴油体系, 主要是因为它们的亲水性太强, 不易溶于柴油, 导致相分离^[7]. 虽然 Span8Q 硬脂酸甘油酯的 HLB 值在 3~ 8 之间, 但用此两种乳化剂并不能得到澄清的体系. 分析认为, 乳化剂的分子结构和其中官能团的性质决定着一种试剂的最终乳化效能.

2.2 E10乙醇柴油体系的乳化与稳定性

用以上能使 E10乙醇柴油体系在 25℃环境条件下澄清透明的单试剂乳化剂月桂酸甘油酯 (YU)、油酸甘油酯 (Y)、茶油 (C)、木氟油 (M)、生物油 (S)、蓖麻油 (B)、丁醇 (D) 以及辛醇 (X) 配制 E10乙醇柴油体系, 乳化剂添加量 10%, 静置在恒温箱设定的不同温度条件下, 静置时间 10 d 研究其稳定性情况. 试验结果如图 2 所示.

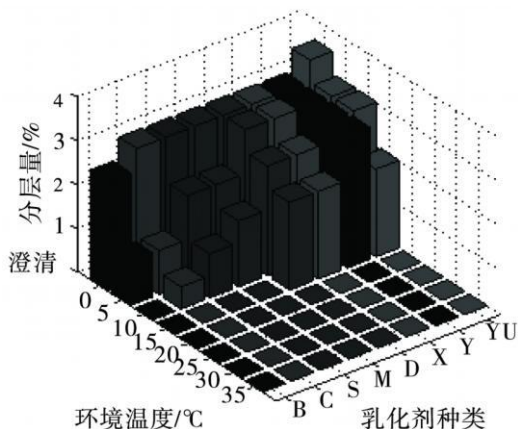
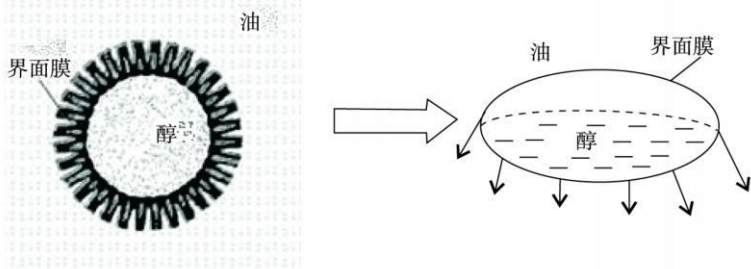


图2 不同温度下各种乳化剂对E10的乳化效能
Fig.2 The emulsification effects on E10 about kinds of emulsifiers at different temperatures

图 3 表明乙醇柴油微观乳化机理模型. 乳化剂分子排列形成界面膜, 将醇相分隔包裹后均匀分散到油相当中, 形成澄清、透明的乙醇柴油乳化体系^[7-8]. 图 2 展示了将等量、不同种类的乳化剂添加到 E10乙醇柴油体系, 静置在不同温度下 10 d 的物理稳定特性. 由图 2 可知, 当环境温度下降时, 各种乳化剂乳化的 E10乙醇柴油体系物理稳定性变差, 最终出现不同程度的分层. 分析认为, 环境温度下降时, 分子布朗运动减弱, 液体的表面张力增大, 界面膜所承受的负压增大^[7]. 负压增大到一定程度时, 界面膜会发生破裂, 乙醇分子穿透乳化剂所形成的界面膜, 发生聚集、聚结, 最后形成大的乙醇液滴, 乙醇柴油体系破乳发生相分离.



(a) W/O型乳状液二维结构图 (b) W/O型乳状液三维结构图

图 3 表明乙醇柴油微观乳化机理模型. 乳化剂分子排列形成界面膜, 将醇相分隔包裹后均匀分散到油相当中, 形成澄清、透明的乙醇柴油乳化体系^[7-8]. 图 2 展示了将等量、不同种类的乳化剂添加到 E10乙醇柴油体系, 静置在不同温度下 10 d 的物理稳定特性. 由图 2 可知, 当环境温度下降时, 各种乳化剂乳化的 E10乙醇柴油体系物理稳定性变差, 最终出现不同程度的分层. 分析认为, 环境温度下降时, 分子布朗运动减弱, 液体的表面张力增大, 界面膜所承受的负压增大^[7]. 负压增大到一定程度时, 界面膜会发生破裂, 乙醇分子穿透乳化剂所形成的界面膜, 发生聚集、聚结, 最后形成大的乙醇液滴, 乙醇柴油体系破乳发生相分离.

2.3 乳化剂间的复配

月桂酸甘油酯、油酸甘油酯、茶油、木氟油、生物油、蓖麻油、丁醇以及辛醇均能配制出澄清、透明、均一的 E10乙醇柴油体系, 乳化剂间的复配就在这些物质中进行. 这些物质按照排列组合复配起来所得到的乳化剂种类数将非常巨大, 因此乳化剂间的复配应遵循一定的原理, 那就是要求两种乳化剂分子结构能够互补, 官能团种类尽可能多样化, 这样才能更好地发挥综合优势, 产生更强的乳化效能. 比如月桂酸甘油酯与油酸甘油酯同属于酯类有机物, 具有相同的酯基官能团, 复配没有明显的意义.

图3 温度下降时表面张力增大引起W/O型乳状液破乳机理图
Fig.3 W/O emulsion's break due to increase of surface tension

试验过程中, 配置了大量的复配型乳化剂, 发现 25℃条件下, 生物油与蓖麻油以体积比 2:1 复配时, 乳化 E10乙醇柴油体系的乳化剂添加量仅需要 3%. 图 4 展示了不同比例组分生物油与蓖麻油复配时, 在 15℃和 25℃温度下乳化 E10乙醇柴油体系时乳化剂的添加量.

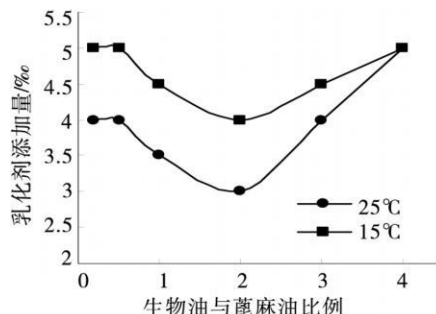


图4 在15℃和25℃下不同比例组分复配型乳化剂乳化E10的添加量
Fig.4 Addition of different emulsifiers into E10 at 15°C and 25°C

生物油与蓖麻油形成的复配型乳化剂对低温 E10乙醇柴油体系乳化效果仍然较差, E10在 8℃时 48 h 后开始浑浊, 最终发生相分离, 这种复配型乳化剂需要进一步优化.

2.4 生物油与蓖麻油复配型乳化剂的进一步优化

生物油与蓖麻油以体积比 2:1 配置成复配型乳化剂时, 其 HLB 值在 3.9~4.2 之间, 乳化的 E10 乙醇柴油体系在较低环境温度时仍然会发生相分离, 解决问题的关键是要求乳化剂形成的界面膜具有一定的自我修复能力。环境温度下降时, 负压增大导致原来界面膜破裂以后, 遗漏出来的乙醇分子不能够聚集、聚结, 而是被新形成界面膜重新包裹起来, 形成新的稳定的乳化体系。其微观作用原理示意图如图 5 所示。

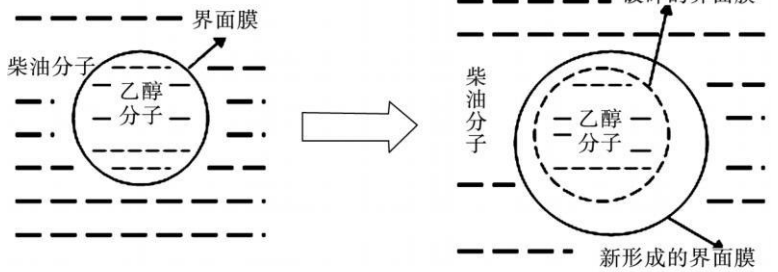


图5 界面膜自我修复的微观机理
Fig.5 The micro-theory of interface's self-repairing

又寻找了 3 种新的试剂, 与生物油、蓖麻油以特定的比例复配起来, 经过大量的试验研究, 形成另一种新型乳化试剂, 定名为 CL-Z。CL-Z 的 HLB 值在 4.1~4.4 之间, 它的乳化效果好, 较好地解决了 E10 乙醇柴油体系的物理稳定性问题。

2.5 CL-Z 复配型乳化剂的乳化效能与稳定性

CL-Z 复配型乳化剂, 较好地解决了 E10 乙醇柴油体系在较宽温度范围内的物理稳定性问题。图 6 展示了 CL-Z 复配型乳化剂乳化 E10 乙醇柴油体系时, 处于不同环境温度情况下静置 60 d 的物理稳定特性。

由图 6 可知, 在 0℃ 环境温度条件下, CL-Z 复配型乳化剂能够使 E10 乙醇柴油体系形成澄清、透明、均一、稳定的乳化液, 稳定时间至少为 60 d。乳化剂添加量为 8%。

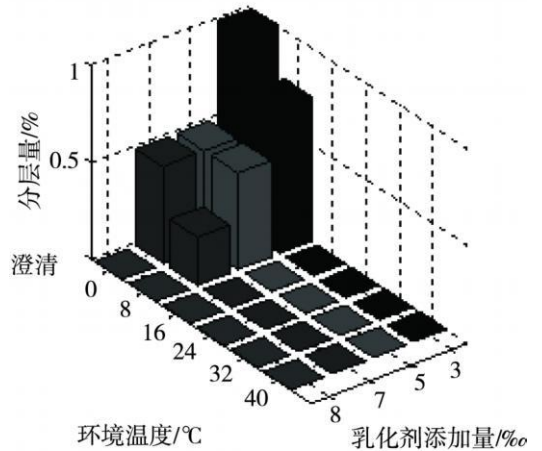


图6 CL-Z 复配型乳化剂对 E10 的乳化效能
Fig.6 The effects of CL-Z on E10

3 结论

1) 在 25℃ 环境条件下, 单试剂乳化剂月桂酸甘油酯 (YU)、油酸甘油酯 (Y)、茶油 (C)、木氟油 (M)、生物油 (S)、蓖麻油 (B)、丁醇 (D) 以及辛醇 (X) 能够乳化 E10 乙醇柴油体系, 使其保持良好的物理稳定性, 稳定时间至少为 10 d。

2) 在 25℃ 与 15℃ 环境温度条件下, 生物油与蓖麻油以 2:1 比例复配形成的乳化剂, 能够使 E10 乙醇柴油体系形成稳定的乳化液, 乳化剂添加量分别为 3% 与 4%。

3) CL-Z 复配型乳化剂较好地解决了 E10 乙醇柴油体系在较宽温度范围内的物理稳定性问题; 在 0℃ 环境温度条件下, CL-Z 复配型乳化剂能够使 E10 乙醇柴油体系形成澄清、透明、均一、稳定的乳化液, 稳定时间至少为 60 d。乳化剂添加量为 8%。

参考文献:

[1] He Bangquan, Wang Jianxin, Yan Xiaoguang, et al. Study on Combustion and Emission Characteristic of Diesel Engines Using Ethanol Blended Diesel Fuels[C]. SAE Paper 2003-02-0762

[2] 张炜, 宋崇林, 李方成, 等. 乙醇柴油混合燃料醛、酮类污染物排放特性的研究[J]. 内燃机学报, 2008, 26(3): 238-242

[3] 陈虎, 王建晰, 帅石金, 等. 柴油机燃用乙醇柴油含氧燃料时微粒特性的分析[J]. 内燃机学报, 2005, 23(4): 307-312

[4] 吕兴才, 绪斌, 黄建平, 等. 基于放热率分析的乙醇柴油燃烧特性的研究[J]. 内燃机工程, 2007, 28(2): 24-26

[5] 申立中, 颜文胜, 毕玉华, 等. 乙醇柴油不同掺醇途径的性能对比[J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(5): 389-392

[6] Alan C. Hansen, Qin Zhang, Peter W. L. Lyne. Ethanol-diesel fuel blends—a review[J]. Bioresource Technology, 2005, 96: 277-285

[7] 颜肖慈. 界面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 15-20

[8] 霍姆博格, 科隆博格. 水溶液中的表面活性剂和聚合物[M]. 林德曼, 韩丙勇, 张学军, 译. 北京: 化学工业出版社, 1997: 125-130