

文章编号:1000-582X(2011)06-046-05

生物柴油/柴油-乙醇-水微乳体系相行为分析

阮登芳,王文彬,李强军,刘波,樊茜婷

(重庆大学机械传动国家重点实验室,重庆400044)

摘要:采用化学滴定方法研究了生物柴油/柴油-乙醇-水微乳体系的相行为;分析比较了生物柴油/柴油混合比改变对其相行为的影响。结果表明:在不添加任何乳化剂的条件下,稳态相图中存在一个各向同性的单相区,单相区内混合液为稳定、透明的生物柴油/柴油-乙醇-水微乳化油,表明生物柴油可作为有效的表面活性剂;单相区的面积大小与体系中各组分的含量有关。当乙醇含量及生物柴油与柴油的混合比增加时,单相区变宽;在乙醇含量一定时,形成稳定单相微乳化油的最大掺水量随体系中生物柴油的含量增加而增加。最后得到了不同乙醇含量及不同生物柴油与柴油混合比条件下形成生物柴油/柴油-乙醇-水微乳化油的最大掺水量。

关键词:生物柴油;柴油;三元相图;微乳化;相行为

中图分类号:TK428.9

文献标志码:A

Phase behavior of biodiesel/diesel-ethanol-water micro-emulsion system

RUAN Deng-fang, WANG Wen-bin, LI Qiang-jun, LIU Bo, FAN Xi-ting

(State Key Laboratory of Mechanical Transmission, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China)

Abstract: The phase behavior of the biodiesel/diesel-ethanol-water micro-emulsion system is investigated with chemical titration, and the effect of the biodiesel to diesel ratio on the phase behavior is analyzed. The results indicate that there exists an isotropic single-phase region in which the system formulates stable isotropic micro-emulsions consisting of biodiesel, diesel, ethanol and water without involving any surfactants, which reveals that biodiesel can be used successfully as a surface-active agent, and that the single-phase area depends on the concentrations of different components. At higher ethanol concentrations and higher ratios of biodiesel to diesel, the width of single-phase area is increased and the maximum limit of water dissolved in the mixture of biodiesel-diesel-ethanol which form a stable single-phase micro-emulsion is increased with higher biodiesel concentrations in the case of a constant ethanol quantity. Finally, the maximum limit of dissolved water in the mixture of different components is obtained.

Key words: biodiesel; diesel; ternary phase diagram; microemulsions; phase behavior

面对世界范围内的能源短缺和日益恶化的环境状况,各国都在努力寻求清洁、高效的石化燃料替代品。在众多的替代燃料中,生物柴油以其与柴油相当的能量密度,不含硫和芳香烃、含氧并可再生等优点,被认为是最有前途的石化柴油替代品,近年来其

在柴油机上的应用备受关注。

目前,生物柴油在柴油机上的应用主要采用与柴油混烧的方式。国内外的研究表明:在柴油中混烧生物柴油后,发动机的一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、碳氢化合物(HC)和微粒的排放量大大降

收稿日期:2010-12-25

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(2008BB7050);重庆市科技攻关计划资助项目(2008AA6024)

作者简介:阮登芳(1963-),女,重庆大学副教授,博士,从事内燃机燃烧、排放及其噪声控制方向的研究,

(E-mail)ruandf@cqu.edu.cn。

低^[1-3],但氮氧化物(NO_x)的排放量不降反增^[4-5],增加量与生物柴油的种类、生物柴油与柴油的混合比、发动机的运行工况等有关^[6-7]。根据 NO_x 的生成机理^[8],在燃油中掺水形成乳化油或微乳化油可有效降低 NO_x 的排放量^[9-10]。目前主要以乳化油的研究居多,由于乳化油属于热力学不稳定的乳状液体系,乳化时需要大功率的乳化装置,且乳化油外观混浊,稳定期短。因此,难以在流动性大的汽车上得到推广应用。而微乳化油外观透明,属于热力学上稳定、各向同性的单相微乳体系,长时间放置不分层,在发动机上燃烧微乳化油可有效降低 NO_x 的排放量^[11]。由于微乳化油的上述优点,近年来国内外学者已围绕微乳化油形成机理、配置和试验等开展了相关研究。Hanna M等在乙醇/柴油混合燃料中加入大豆油基生物柴油,配置出稳定、清澈的乙醇-生物柴油-柴油微乳化油,研究了组分浓度对乙醇-生物柴油-柴油三元体系相行为的影响^[12]。倪良等根据三元正规溶液的相平衡理论,探讨了微乳液的形成机理,分析了形成微乳液的条件,确定了微乳液各组份互比量的相平衡方法^[13]。Qi^[14-15]等对生物柴油-乙醇-水微乳化油的燃烧性能进行了实验研究,所得结果均表明微乳化油能有效降低 NO_x 的排放量,而对发动机其它性能无重大影响。根据生物柴油与柴油混烧的应用特点,采用化学滴定法研究了生物柴油/柴油-乙醇-水微乳体系的相行为,确定了单相、各向同性微乳溶液区域的存在;分析比较了生物柴油/柴油混合比改变对其相行为的影响,获得了不同生物柴油/柴油混合比条件下的最大掺水量,对配制稳定、透明的生物柴油/柴油-乙醇-水微乳化油,减少柴油机燃烧生物柴油时 NO_x 的排放量具有重要的意义。

1 试验方法与试验用材料

1.1 三元相图与拟三元相图

在等温等压下,三组分体系的相行为可采用平面等边三角形来表示,称为三元相图,如图1所示。

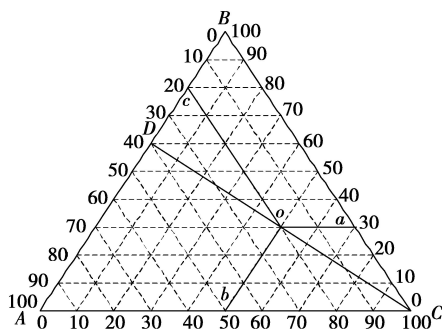


图1 纯组分A、B、C的三元相图

按照相图绘制的基本原则,3个顶点分别代表3个纯的(100%)组分A、B、C;三条边分别代表A-B、B-C、C-A二元体系,2组分的相对含量由该点至边线端点的距离来确定。如a点所示的组分为:B30%、C70%;三角形内任意一点表示三元体系,其总组成由从该点出发的与三角形的三边分别平行的直线与边线的交点确定。如图中o点的组成为:A20%、B30%、C50%;边线上的任意一点与顶点的连线表示底边上两组分的配比保持不变的体系。如图中的D点,组分A、B的比例为2:3,沿DC线从D到C,随C组分的增加,体系的A/B比始终为2:3。

在所研究的生物柴油/柴油-乙醇-水三元体系中,乙醇和水可认为是纯组分,固定配比的生物柴油/柴油为复杂的混合物,因此,由以上三种组成成分所形成的相图为拟三元相图。其中,乙醇作为助表面活性剂,生物柴油分子同时具有亲油亲水性,既作为油相(O)又作为表面活性剂,柴油作为油相(O)。

1.2 试验用材料与相图的绘制

试验所用柴油为标准0#柴油,试验用乙醇由重庆市川东化工(集团)有限公司提供,纯度为99.7%,生物柴油为重庆华正能源开发有限公司生产,原料为动植物油脂,水为纯净水。

相图边界的确定采用滴定方法:即在1个确定的二元组分中滴入第三组分,直至溶液出现混浊,此时为单相和两相的分界点。继续向其中滴加第三组分,直至溶液分层,此时为两相和三相的分界点。在室温、常压(317.3 K, 101.325 KPa)下,无水乙醇、生物柴油、柴油三种原料均能以任意比例互溶,而生物柴油与柴油均不能与水相溶。在采用滴定法确定相边界时,首先在确定比例的生物柴油/柴油和乙醇二元体系中滴加水,得到若干滴定终点,此时,生物柴油与柴油的比例固定。然后在若干确定比例的乙醇和水二元体系中滴加生物柴油/柴油混合液,再得到余下的若干滴定终点。以图2中CD线上相边界点的确定为例,此时,生物柴油/柴油的组分占20%,乙醇占80%。首先,在装有20%(4 ml)生物柴油/柴油和80%(16 ml)乙醇的二元体系的试管中滴加水。一边振动一边滴加。根据三元相图的性质,随着水的滴入,三元组分将沿着DC向C点移动。由于乙醇与生物柴油、柴油均能以任意比例互溶,最初的二元体系是单一、透明、稳定的溶液。随着水的加入,在某一加入量下,原本透明的溶液突然变得混浊,记下此时的水加入量,并在直线DC上找出相应的点,此点即为三元体系中单相与两相的分界点。继续向其中滴加水,并振荡,直至混合溶液开始出现分层,记下此时

的水加入量,找出 DC 线上相应的点,此点即为三元体系中两相与三相的分界点。重复上述步骤即可获得其余组分混合溶液的单相与两相、两相与三相的分界点,最后应用 Matlab 软件结合线性插值方法绘制出相图。

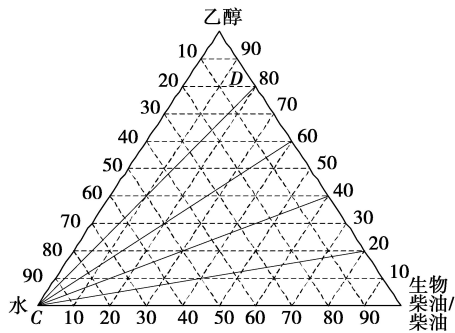


图 2 相图边界确定方法

由于乙醇有很强的吸水性,整个滴定过程中应尽量减少乙醇与空气的接触。因此,试验中选用 25 ml 的比色管盛装混合溶液。

2 结果与分析

2.1 三元体系的相行为分析

图 3 所示为采用上述滴定方法绘制的生物柴油/柴油-乙醇-水瞬态拟三元相图,其中生物柴油与柴油混合液的体积混合比固定为 1:1。

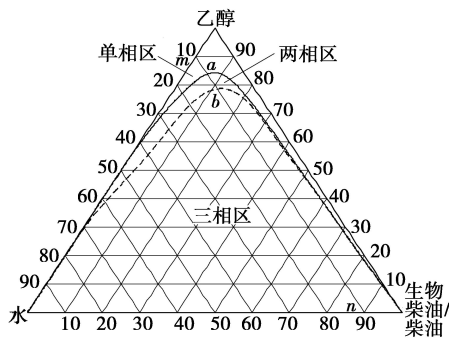


图 3 生物柴油/柴油-乙醇-水瞬态拟三元相图

从图 3 可知,相图中存在一个单相区、一个两相区和一个三相区。以直线 mn 上各组分点的相行为为例,此时体系中含水量固定为 10%。当体系中各组分的成分点介于 m 、 a 之间时,所形成的混合液为透明的单相溶液;当成分点在 a 、 b 之间时,所形成的混合液为混浊的两相溶液;当成分点在 b 、 n 之间时,所形成的混合液为下层混浊上层澄清的三相溶液。另外,随生物柴油/柴油浓度增大,单相区逐渐变窄,大于 90% 时,相分界线几乎与边线重合;乙醇含量大于 80% 的上部三角区为单相区,此时,任意组分的生物柴油/柴

油和水均可形成稳定、透明的单相溶液。

图 4 所示为三元体系瞬态相分离特性图。图中右侧试管中形成的是透明、均匀的溶液,即单相微乳化液;中间试管,是在右侧试管基础上继续滴加水后形成的不透明、混浊状溶液,即两相微乳化液;左边试管,则是在中间试管基础上继续滴加水后形成的溶液,分为两层,上层溶液澄清、透明,下层溶液混浊,即三相微乳化液。

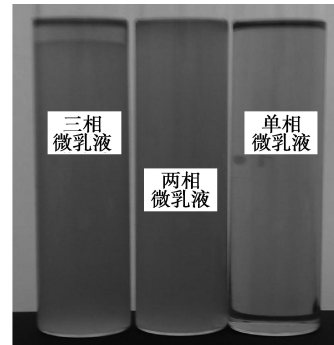


图 4 生物柴油/柴油-乙醇-水三元体系瞬态相分离特性

如果继续将所得两相区和三相区混合溶液静置一段时间,会观察到:两相区边界上的混合溶液最终会变为稳定、透明的单相溶液;两相区和三相区内的混合溶液将发生相分离,最终形成澄清的上下两层。因此,稳态条件下该三元体系至多存在共存的两相。图 5 所示为该三元体系的稳态相图。

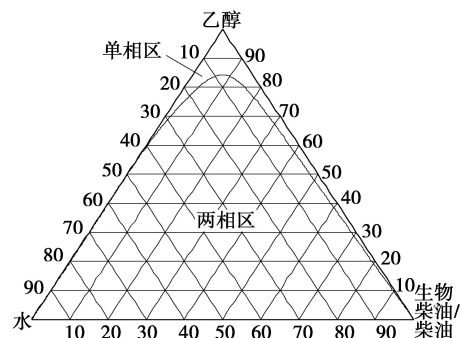


图 5 生物柴油/柴油-乙醇-水稳态拟三元相图

按照胶体科学的理论,在瞬态相图图 3 中,单相区内形成的是稳定、透明的含水胶团 (S_1) 或反胶团 (S_2) 溶液,取决于混合液的浓度大小,如相图左侧为增溶过量油的含水胶团,右侧为增溶过量水的反胶团;两相区内形成的是包含 S_1 相与过量油相 (O) 或 S_2 相与过量水相 (W) 的混合溶液,随着时间的进行, S_1 相或 S_2 相溶液中的部分乙醇与过量的油相或水相相溶,并增溶适量水或油形成 S_2 相或 S_1 相,最终溶液分为两层,分别为 S_1 相和 S_2 相微乳液;而三相区则可能包含两种不同相的混合液:油相 (O)、

S_2 相与 S_1 相或水相(W)、 S_1 相与 S_2 相,均为非稳定混合液。与两相区类似,随着时间的进行,混合液中的 S_1 相或 S_2 相溶液中部分乙醇将会与过量的油相或水相相溶,并增溶适量的水相或油相形成 S_2 相或 S_1 相,新生成的 S_2 相或 S_1 相则会与溶液中原有的相应相溶液互溶,最终溶液也会分为两层,分别为 S_1 相和 S_2 相微乳液。

2.2 生物柴油/柴油混合比对三元体系相行为的影响

图6所示为不同生物柴油/柴油混合比条件下生物柴油/柴油-乙醇-水三元体系的稳态拟三元相图。图中BD100、BD80、BD50、BD10表示生物柴油/柴油体积混合比分别为:100:0、80:20、50:50、10:90,由图6可知,随着生物柴油含量的减少,相图中的单相区域变窄,原因在于生物柴油作为亲油亲水两亲分子的浓度下降,微乳溶液增溶水的能力下降。当生物柴油/柴油混合液含量较低时,相的分界线几乎与相图边线重合,此时难以形成稳定的微乳化液。原因是乙醇在溶剂(水)中的浓度未能达到临界胶团浓度,因此无法形成胶团溶液,即不能增溶油相。表1所示为不同生物柴油/柴油混合比以及不同乙醇组分下,形成稳定、单相微乳化油的最大极限掺水量。考虑到乙醇热值低,过多掺入混合油中影响发动机性能,因此,取乙醇加入量低于30%。

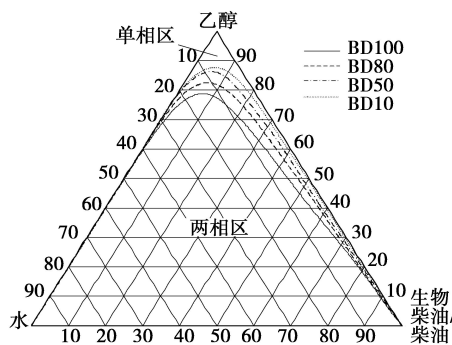


图6 生物柴油/柴油-乙醇-水稳态拟三元相图

表1 形成单相微乳化油的最大极限掺水量

混合柴油	最大极限掺水量				
	含5%		含10%		含15%
	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇
B10	0.049	0.098	0.123	0.149	0.249
B20	0.096	0.196	0.272	0.348	0.595
B30	0.130	0.271	0.360	0.448	0.803
B40	0.170	0.346	0.470	0.594	0.944
B50	0.214	0.445	0.691	0.994	1.291
B60	0.245	0.549	0.789	1.089	1.347
B70	0.289	0.589	0.878	1.164	1.503
B80	0.365	0.743	1.043	1.342	1.938
B90	0.386	0.786	1.164	1.542	2.296
B100	0.483	0.983	1.342	1.750	3.026

3 结论

采用化学滴定方法研究了生物柴油/柴油-乙醇-水微乳体系的相行为,确定了稳定、单相微乳溶液区域;进行了不同混合比生物柴油/柴油-乙醇-水微乳体系相行为的研究,获得了不同生物柴油/柴油混合比条件下形成稳定的单相微乳化的最大掺水量,所得结论如下

1)生物柴油/柴油-乙醇-水稳态拟三元相图中存在各向同性的单相区。单相区内形成的混合液为稳定、透明的生物柴油/柴油-乙醇-水微乳化油,表明生物柴油可作为有效的表面活性剂;

2)相图中单相区域的宽窄与组分的浓度有关。水含量较低时,随生物柴油/柴油浓度增大,单相区逐渐变窄,大于90%时,相分界线与相图边线几乎重合;乙醇浓度大于80%的上部三角区为单相区,此时,任意组分的生物柴油/柴油和水均可形成稳定、透明的单相微乳液;当生物柴油/柴油混合液的浓度较低水含量较高时,相的分界线与相边界几乎重合,此时难以形成稳定的微乳液。

3)随着生物柴油在生物柴油/柴油混合液中的含量减少,相图中的单相区域变窄。

4)当乙醇含量一定时,体系中形成稳定单相微乳液的最大掺水量随生物柴油含量的增大而增大;当生物柴油含量一定时,体系的最大掺水量随乙醇浓度的增大而增大。

参考文献:

- [1] LEBEDEVAS S, VAICEKAUSKAS A, LEBEDEVA G, et al. Change in operational characteristics of diesel engines running on RME biodiesel fuel[J]. Energy and Fuels, 2007, 21: 3010-3016.
- [2] LABEKAS G, SLAVINSKAS S. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection diesel engine performance and exhaust emission[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47: 1954-1967.
- [3] SISON K, LADOMMATOS N, SONG H, et al. Soot generation of diesel fuels with substantial amounts of oxygen-bearing compounds added[J]. Fuel, 2007, 86: 345-352.
- [4] 覃军, 刘海峰, 尧命发, 等. 生物含氧燃料成分对柴油机能影响的试验研究[J]. 内燃机学报, 2007, 25(3): 281-287. QIN JUN, LIU HAI-FENG, YAO MING-FA, et al. Influence of biology oxygenated fuel component on diesel engine characteristics[J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(3): 281-287.
- [5] HANSEN A C, GRATTON M R, YUAN W. Diesel engine performance and NOx emissions from oxygenated

- bio-fuels and blends with diesel fuel [J]. Transactions of the ASABE, 2006, 49(3): 589-595.
- [6] 谭丕强, 胡志远, 楼狄明, 等. 非直喷式增压柴油机燃用生物柴油的性能与排放特性[J]. 内燃机工程, 2006, 24(2): 110-115.
- TAN PI-QIANG, HU ZHI-YUAN, LOU DI-MING, et al. Performance and emissions of IDI turbocharged diesel engines fuelled with biodiesel fuels[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2006, 24(2): 110-115.
- [7] 司利增, 边耀璋, 蔡永江. 柴油机燃用生物柴油的特性[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2006, 26(5): 83-85.
- SI LI-ZENG, BIAN YAO-ZHANG, CAI YONG-JIANG. Performances of diesel engine fueled with biodiesel [J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2006, 26(5): 83-85.
- [8] TAT M E. Investigation of oxides of nitrogen emission from biodiesel-fueled engines [D]. Ames: Iowa State University, 2003.
- [9] LIN C Y, WANG K H. Diesel engine performance and emission characteristics using three-phase emulsions as fuel[J]. Fuel, 2004, 83: 537-545.
- [10] KASS M D, LEWIS S A, SWARTZ M M, et al. Utilizing water emulsification to reduce NOx and particulate emissions associated with biodiesel[J]. Transactions of the ASABE, 2009 52(1): 5-13.
- [11] 叶丽华, 袁银南, 孙平, 等. 柴油机燃用多种燃料的性能与排放特性[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2010, 31(2): 155-159.
- YE LI-HUA, YUAN YIN-NAN, SUN PING, et al. Performance and emission characteristics of diesel engine with different fuels[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2010, 31(2): 155-159.
- [12] FERNANDO S, HANNA M. Phase behavior of the ethanol-biodiesel-diesel micro-emulsion system[J]. Transactions of the ASAE, 2005, 48(3): 903-908.
- [13] 倪良, 蒋文华, 韩世钧. 用相平衡理论研究微乳液的形成机理[J]. 石油化工, 2000, 10: 750-753.
- NI LIANG, JIANG WEN-HUA, HAN SHI-JUN. Mechanism of formation of micro-emulsions based on the theory of phase equilibrium[J]. Petrochemical Technology, 2000, 10: 750-753.
- [14] QI D H, CHEN H, MATTHEWS R D, et al. Combustion and emission characteristics of ethanol-biodiesel-water micro-emulsions used in a direct injection compression ignition engine[J]. Fuel, 2010, 89(5): 958-964.
- [15] 陈昊, 祁东辉, 边耀璋. 柴油机燃用生物柴油-乙醇-水微乳化燃料性能研究[J]. 内燃机工程, 2010, 31(1): 21-26.
- CHEN HAO, QI DONG-HUI, BIAN YAO-ZHANG. Study on performance of diesel engine fuelled with biodiesel-ethanol-water-emulsion fuel[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2010, 31(1): 21-26.

(编辑 张小强)

(上接第45页)

- [10] MOKHTAARI M, BORNEMANN J, AMARI S. Folded compact ultra-wideband stepped-impedance resonator filters [C]// Microwave Symposium, 2007. IEEE/MTT-S International. June 3-8, 2007, Honolulu, HI, [S. l.]: Institute of Electrical and Electronic Engineers, [2007-07-02].
- [11] HSU C L, KUO J T. A two-stage SIR bandpass filter with an ultra-wide upper rejection band[J]. IEEE Microwave and Wireless Components Letters, 2007, 17(1): 34-36.
- [12] 毛睿杰, 唐小宏, 王玲. 宽阻带阶跃阻抗夹线带通滤波器设计[J]. 微波学报, 2007, 23(1): 36-42.
- MAO RUI-JIE, TANG XXIAO-HONG, WANG LING. A bandpass filter with broad stopband using stepped impedance hairpin resonators[J]. Journal of Microwaves, 2007, 23(1): 36-42.
- [13] CHOI S U, CHUNG M S, YUN S W. Hairpin tunable bandpass filter with improved selectivity and tunability[C] // Asia-Pacific Microwave Conference, 2007. December 11-14, Bangkok. [s. l.]: Institute of Electrical and Electronic Engineers, [2008-06-27].
- [14] MOON H U, CHOI S U, CHO S W, et al. Size-reduced tunable hairpin bandpass filter using aperture coupling with enhanced selectivity and constant bandwidth [C] // 2008 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest. June 15-20, 2008, Atlanta, GA. [S. l.]: Institute of Electrical and Electronic Engineers, [2008-09-26].
- [15] 高媛, 邓中亮. 微带发夹型带通滤波器设计[J]. 电磁场与微波, 2008, 38(4): 40-42.
- GAO YUAN, DENG ZHONG-LIANG. Design of microstrip hairpin bandpass filter [J]. Electromagnetic Field and Microwave, 2008, 38(4): 40-42.
- [16] 张羽, 帐淑娥. 微带滤波器级间耦合系数的计算方法[J]. 华北电力大学学报, 2007, 34(5): 80-85.
- ZHANG YU, ZHANG SHU-E. Calculation of interstage coupling coefficient of microstrip filter[J]. Journal of North China Electric Power University, 2007, 34(5): 80-85.

(编辑 张小强)