

乙醇柴油混合燃料的制备工艺和废气的排放特性

张润铎, 贺泓*, 张长斌, 石晓燕(中国科学院生态环境研究中心大气污染控制技术室, 北京 100085)

摘要: 为降低柴油机排放对环境造成的污染, 用乙醇部分替代柴油, 探索了乙醇柴油混合燃料的制备方法, 研究了掺混乙醇及助溶剂对柴油机排放的影响。结果表明: 无水乙醇可以和柴油以任意比例混溶, 但痕量水(0.2%)的添加即导致混合物分层, 合成的有机助溶剂可保证乙醇-柴油-痕量水体系的稳定性。基于台架实验, 考察了掺混 10%、20%、30% 乙醇对燃料排放性能的影响。乙醇的最佳掺混比为 20%。在额定工况点(功率为 13 kW, 转速为 1540 r/min)时, 掺混 20% 乙醇的混合燃料可降低烟度 55%, 降低 HC 排放 70%, 降低 CO 排放 45%。不添加助溶剂时, 乙醇的掺混导致排放尾气中产生乙醇、微量乙醛等有机物。而添加非金属离子助溶剂可使 HC、乙醇、乙醛排放的浓度明显降低。

关键词: 乙醇柴油混合燃料; 掺混比; 排放特征; 助溶剂

中图分类号: X511 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-06-0001

Preparation of Ethanol-Diesel Fuel Blends and Exhausts Emission Characteristics in Diesel Engine

Zhang Runduo, He Hong*, Zhang Changbin, Shi Xiaoyan (Department of Air Pollution Control, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China)

Abstract: The technology that diesel oil is partly substituted by ethanol can reduce diesel engine exhausts emission, especially fuel soot. This research is concentrated on preparation of ethanol-diesel blend fuel and exhausts emission characteristics using diesel engine bench. Absolute ethanol can dissolve into diesel fuel at an arbitrary ratio. However, a trace of water (0.2%) addition can lead to the phase separation of blends. Organic additive synthesized during this research can develop the ability of resistance to water and maintain the stability of ethanol-diesel-trace amounts of water system. The effects of 10%, 20%, and 30% ethanol-diesel fuel blends on exhausts emission, were compared with that of diesel fuel in direct injection (DI) diesel engine. The optimum ethanol percentage for ethanol-diesel fuel blends was 20%. Using 20% ethanol-diesel fuel blend with 2% additive of the total volume, bench diesel engine showed a large amount decrease of exhaust gas, eg 55% of Bosch smoke number, 70% of HC emission, and 45% of CO emission at 13 kW and 1540 r/min. Without the addition of additive, the blend of ethanol produced new organic compounds such as ethanol and acetaldehyde in tail gas. However, the addition of additive obviously reduced the emission of ethanol and acetaldehyde.

Keywords: ethanol-diesel fuel blends; blend ratio; emission characteristics; additive

我国石油资源匮乏, 尤其是柴油的供应严重不足。另一方面, 我国近年来农业生产连年丰收, 仅玉米一项库存就达 1 亿 t 左右, 而且大都转化为陈化粮。采用乙醇部分替代柴油技术^[1~14], 不仅可缓解柴油的供求矛盾, 还可转化陈化粮, 减少污染物的排放, 社会和经济效益显著。

乙醇部分替代柴油的技术通常可分为进气管熏蒸^[1, 2]、缸内双喷射^[3~6]、乙醇柴油混合燃料^[1, 7~9]、乙醇柴油乳化燃料^[10, 11]。采用乙醇

柴油混合燃料的优点在于发动机的主要部件无需改动即可满足实际使用的要求^[15], 因而备受关注。M. Abur-Qudais^[1]考察了乙醇柴油混合燃料的燃烧、排放特性, 并指出 15% 的乙醇掺混可降低尾气中 32% 的碳烟。Ajav^[8]还发现采用

基金项目: 863 计划资源与环境技术领域课题 (2001 AA643040)

作者简介: 张润铎(1972~), 男, 工学博士, 助理研究员, 主要研究方向为催化治理大气污染。

收稿日期: 2002-10-17; 修订日期: 2002-12-16

* 通讯联系人 E-mail: honghe@mail.rcees.ac.cn

掺混 5 %、10 %、15 %、20 %乙醇的混合燃料较纯柴油时,CO的排放浓度分别下降了 36.8 %、56.5 %、58.8 %和 62.5 %。

国内乙醇在汽油机上的应用研究开展得比较多^[16, 17],在柴油机上的应用很少。一般是在不加任何助溶剂的情况下,在乙醇和柴油进入喷油泵之前进行混合^[3~5],而乙醇柴油混合燃料的研究尚未见报道。本文着眼于乙醇-柴油的助溶剂的开发,制备均匀、稳定的乙醇柴油混合燃料,并基于发动机台架试验系统,研究了掺混乙醇对柴油机排放的影响。考虑到掺混乙醇会导致新有害物质的生成,所以本研究中,除考察排放标准规定的烟度、NO_x、HC和CO 4个指标外,还对乙醇、乙醛的排放进行了研究。

1 研究方法

1.1 助溶剂的制备

助溶剂的主要成分为 A + B + C(A:不饱和酸、B:高分子聚合物、C:卵磷脂)。助溶剂的制备方法为将组分 A 和 B 按 3:1 的体积比混合,置于真空旋转蒸发仪中,加入体积约为组分 A 体积 15 %的二甲苯,体积约为组分 A 体积 5 %的酞酸四丁酯。反应过程中,水浴温度控制在 70 ℃,真空泵抽真空,反应时间 3 ~ 4 h。加入体积约为组分 A 体积 2 %的卵磷脂,得到棕黄色的粘稠状液体助溶剂。

1.2 乙醇柴油混合燃料的制备

试验采用 0 号柴油(中石化市售)与无水乙醇(分析纯,北京化工厂),将乙醇和柴油按不同的体积比进行混合,得到混合乙醇柴油(E_X-乙醇+柴油,X为乙醇的掺混比)。在搅拌的条件下加入总体积 2 %的助溶剂,经高速剪切搅拌、超声波震荡、过滤等工艺,得到乙醇柴油混合燃料(E_X-乙醇+柴油+助溶剂)。于室温下静置 15 d,观察相态。

1.3 排放特性试验

乙醇柴油的排放特性试验是在配有电涡流测功机的发动机台架上进行的,所用发动机为 2 L,二缸非增压直喷式 295 TA 型柴油机,压缩比为 17,额定功率为 20 kW,该功率下转速为 2200 r/min,最大扭矩 99 N·m,该扭矩下转速为 1540 r/min。

排放气体分成 2 路,一路进入排气分析系统(AVL GEM-110 型),用于测量排气 NO_x、HC 和 CO 浓度,过量空气系数根据各排气成分组成计算而得,排气烟度测量采用 FBY-1 型波许式烟度计;另一路被收集在气袋中,用于分析排气中的乙醛和乙醇含量。采用色谱 6890 N 质谱 5973 N(Agilent 公司,美国)联用手段,配有 PLOT-Q 极性毛细管柱,进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 乙醇柴油的混溶

乙醇和柴油是 2 种极性差别很大的物质。前者是含羟基的有机物,能与水以任意比互溶,具有亲水性,后者是成分复杂的石油产品,其成分随产地、生产工艺的不同而有差异,但总的来说是由含 C₁₅ ~ C₂₅ 的饱和烃、烯烃、单环芳烃、多环芳烃等有机物组成。乙醇是强极性的物质,要想得到稳定的乙醇柴油混合燃料,应该添加能够降低乙醇相和柴油相之间的表面张力的物质,使两相性质得到改善,有利于形成均匀、稳定的混合燃料。添加的物质不应造成乙醇柴油混合燃料与纯柴油的性质间有太大差异,以免在用于柴油机时出现各种问题。

本试验首先将无水乙醇按 10 %、30 %、50 %和 80 %的比例与柴油混合,发现乙醇和柴油能够均匀混合,并不发生分层现象。这表明在没有水存在的条件下,乙醇可以和柴油以任意比例混合,形成均一、透明的液体。

表 1 乙醇和柴油的理化性质

Table 1 Physical & chemical properties of ethanol and diesel

燃料	分子式	含氧量 / %	密度 / kg·m ⁻³	沸点 / ℃	凝点 / ℃	闪点 / ℃	着火界限 (体积分数) / %	汽化热 / kJ·kg ⁻¹	低热值 / ℃	着火温度 / ℃	十六烷值 / CN	辛烷值 / RON
乙醇	C ₂ H ₅ OH	34.73	0.7893	78.4	-117.3	13~14	3.5~18.0	0.854	26.778	434	8	-110
柴油		0	0.83~0.86	180~370	-1~3	65~88		0.25~0.30	42.5~42.8	270~350	45~65	-20

而在水存在的条件下则不同,因为水分子可以和乙醇分子形成氢键,所以水在乙醇柴油体系中的影响是不可忽视的.在柴油的存储、运输过程中,柴油中难免会带入少量的水分,因此配制的乙醇柴油混合燃料应具有一定的抗水性能.

将水添加至掺混 30 %乙醇的混合乙醇柴油中,发现随着水添加量的增加,混合液体逐渐变得混浊,当水的添加量达到总体积的 0.2 %时,混合液体发生分层现象.在含有 30 %乙醇、0.2 %水的分层混合乙醇柴油中加入 2 %的助溶剂(不饱和酸、高分子聚合物、卵磷脂按一定的工艺制备了乙醇柴油混合燃料助溶剂,本助溶剂成分中不含金属和 N、S 等能引起排放污染的成分),发现混合液体变得澄清,分层消失,长期(15 d)静置不会再次发生分层现象.试验还采用旋转式粘度计(NDJ-1,上海精科天平厂)对几种燃料的粘度进行了考察,如表 2 所示.混合乙醇柴油的粘度较柴油明显降低;添加助溶剂后,混合燃料的粘度稍有上升,但仍低于纯柴油的粘度.可见,助溶剂的添加,并不会导致混合燃料粘度的显著增加,避免了燃料在使用过程中由于粘度的增加而产生的困难.

综上所述,无水乙醇可以和柴油以任意比例互溶,少量水的添加(0.2 %)即可导致混合燃料的分层.助溶剂的添加将提高混合燃料的抗水性能,使乙醇、柴油、少量水的混合体系保持稳定.

表 2 几种燃料样品的粘度

Table 2 The viscosity of different fuels at ambient temperature				
液体名称	无水乙醇	0 号柴油	乙醇 + 柴油	乙醇 + 柴油 + 助溶剂
粘度 / mPa·s	1.48	3.2	1.66	2.3

2.2 烟度特性

碳烟是柴油机尾气的主要污染物之一,一般多在高负荷或者加速的条件下产生.图 1 给出了烟度排放与负荷的关系.由图 1 可知,当负荷小于 7 kW 时,烟度的排放维持在较低水平.随着负荷的增加,当负荷达到 13 kW 时,排气烟

度显著增加.其中纯柴油的波许烟度为 3.1,而 E10、E20、E30 乙醇柴油混合燃料分别为 2、1.4、1.8,分别降低了 35.5 %、54.8 %、41.9 %.可见,掺混乙醇的柴油较纯柴油燃烧排气烟度有显著的降低,并当乙醇掺混量为 20 %时,烟度排放降低效果最为显著.掺混乙醇导致烟度降低的主要原因为:乙醇是一种含氧的燃料,促进了混合燃料的燃烧,减少了由于燃烧不充分而产生的碳颗粒.

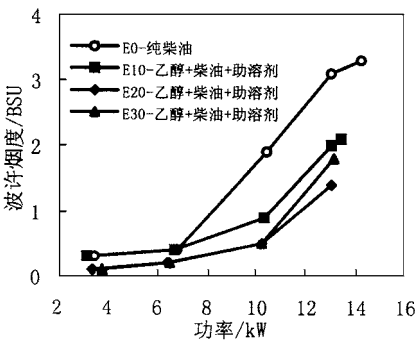


图 1 波许烟度与柴油机功率关系

Fig.1 The relationship between Bosch smoke number and diesel engine load

2.3 NO_x 排放特性

图 2 给出了 NO_x 排放浓度与发动机负荷的关系.从图 2 中可以看出,NO_x 排放随负荷的增加总体上呈上升趋势.混合乙醇柴油较纯柴油燃烧排放的 NO_x 有显著地增加.在混合乙醇柴油中添加助溶剂制成乙醇柴油混合燃料,助溶剂的添加可有效地降低 NO_x 的排放.不同乙醇掺混比的混合燃料其 NO_x 排放浓度相当,且接近于纯柴油燃烧排放的 NO_x 浓度.

2.4 HC 排放特性

图 3 给出了 HC 浓度与负荷的关系.从图 3 可以看出,随着负荷的增加,不同的燃料 HC 排放浓度随负荷增加而增大.纯柴油燃烧时,HC 的排放浓度较高,当负荷为 13 kW 时,HC 的排放浓度高达 2764 μL/L;乙醇的添加导致 HC 浓度下降至 1480 μL/L;助溶剂的添加,有助于乙醇在混合燃料中的均匀分布,进一步使 HC 的排放显著降低,并随乙醇掺混比例的增高而降低.当负荷为 13 kW 时,HC 的排放浓度可降低

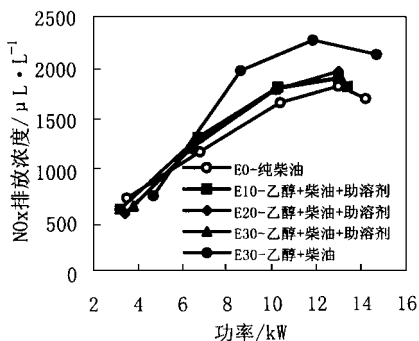
图2 NO_x 排放浓度与柴油机功率关系

Fig.2 The relationship between NO_x concentration and diesel engine load

70 % 负荷较低时,虽然燃烧室温度相对较低,但缸内局部区域燃料浓度相对较高的几率较低,HC 排放浓度较低;随着负荷的增加,缸内局部区域燃料浓度相对增加,HC 的排放有所增加.当掺混乙醇燃烧时,乙醇作为一种含氧有机燃料,在高负荷氧气不足的状态下,有利于促进 HC 的燃烧,导致排放的 HC 浓度显著降低.

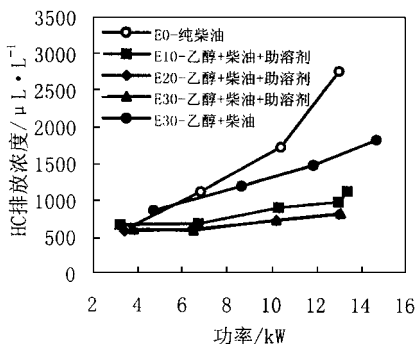


图3 HC 排放浓度与柴油机功率的关系

Fig.3 The relationship between HC concentration and diesel engine load

2.5 CO 排放特性

通常状况下,排气中 CO 主要产生于燃料的不完全燃烧.从图 4 可以看出,针对于纯柴油的燃烧,低负荷时,排气 CO 浓度变化不大.当达到最大负荷点时,由于燃烧不完全,其 CO 产生量大大增加.

从图 4 还可以看出,掺混乙醇有助于降低 CO 排放.相同负荷的情况下,CO 的排放随乙醇

掺混比例的提高而降低.对应 30 % 乙醇掺混的 CO 排放浓度在负荷为 13 kW 时,CO 排放浓度为 1531 μL/L,其降低幅度为 44.8 %.

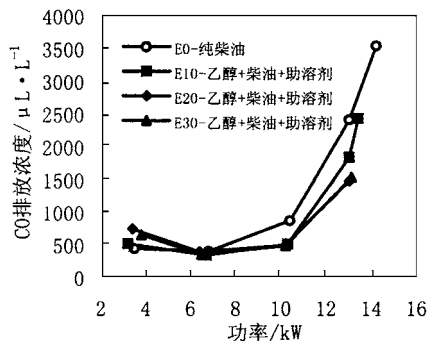


图4 CO 排放浓度与柴油机功率的关系

Fig.4 The relationship between CO concentration and diesel engine load

2.6 乙醛和乙醇排放特性

由于乙醇柴油混合燃料研制的主要目的之一是着眼于保护环境的燃烧排放效果,所以本研究高度重视乙醇、乙醛等新有害物质的产生和排放.由于目前还没有机动车辆乙醇、乙醛排放测定的国家标准,国外也未见相关报道,笔者开发了一种测定方法,采用色谱/质谱联用的技术对排气中的乙醛和未燃乙醇的含量进行了定量分析.图 5 给出了分析的一例,采用选择离子扫描(SIM)手段进行定量分析.乙醛和乙醇的扫描离子碎片分别为(29, 44, 43)和(31, 45, 27).由图 5 可见,乙醛和乙醇可被色谱柱很好地分离,以便准确定量.

2.6.1 乙醛的排放特性

乙醛的排放是由于乙醇的不完全燃烧形成的.由于乙醛是一种辛辣刺激性的有害气体,所以掺混乙醇对乙醛排放的影响倍受人们关注.如图 6 所示,纯柴油燃烧即可产生微量乙醛,其排放乙醛的最大值为 3 μL/L 左右.添加 30 % 乙醇得到混合液体,其燃烧排放的乙醛在低负荷点 4.7 kW 时,为 8.6 μL/L.助溶剂的添加有助于降低乙醛的排放,使乙醛的排放浓度接近于纯柴油燃烧排放相似的水平.总体来看,乙醛是在燃烧过程中产生的,无论是纯柴油还

是乙醇柴油混合燃料,乙醛的排放浓度均较低,乙醇的掺混并不会带来新的环境风险.

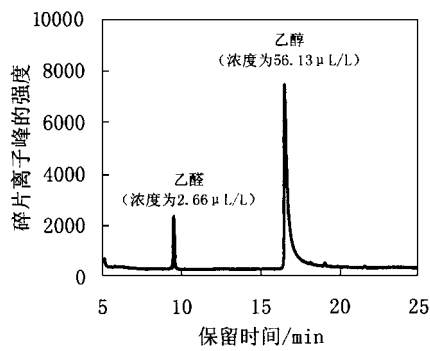


图 5 尾气排放的 GC/MS 分析
(E20-乙醇+柴油+助溶剂混合燃料
在发动机负荷为 3.4k W 时燃烧排放的尾气)

Fig.5 The GC/MS chromatogram of acetaldehyde and ethanol emission by 20 %ethanol- diesel fuel blend combustion at the load of 3.4 k W

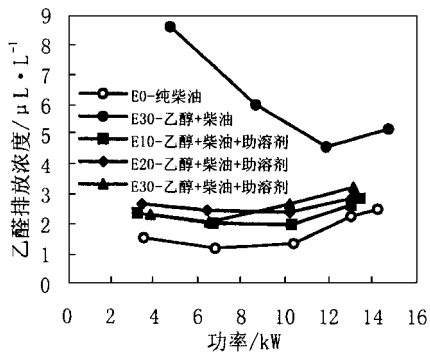


图 6 乙醛排放浓度与柴油机功率关系
Fig.6 The relationship between acetaldehyde concentration and diesel engine load

2.6.2 乙醇的排放特性

图 7 给出了排放乙醇浓度与负荷的关系.当不掺混乙醇时,排气中没有检测到乙醇.掺混乙醇导致排气乙醇浓度随负荷的增加显著增加,当负荷为 4.7k W 时,混合乙醇柴油中乙醇的排放浓度高达 132 μ L/L.乙醇排放的增加是由于添加的乙醇在混合燃料中分布不均匀导致自身燃烧不完全所致.对于乙醇柴油混合燃料来说,乙醇的排放浓度随乙醇掺混比的增加而增加,助溶剂的添加有助于乙醇和柴油的均匀

混合,因而大大降低了乙醇的排放浓度.由此可见,纯柴油燃烧时并不能产生乙醇,单纯乙醇的添加使乙醇的排放明显增加,但可通过添加助溶剂的方法来显著降低乙醇的排放.

笔者最近研制成功的新型金属氧化物负载型催化剂,可以有效利用尾气中残存的少量乙醇为还原剂,选择性还原尾气中的 NO_x ,并氧化除去未燃烧完全的 HC 和 CO,除去尾气中的所有主要污染物质^[18].

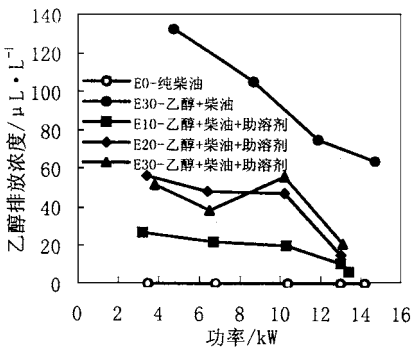


图 7 乙醇排放浓度与柴油机功率关系
Fig.7 The relationship between unburned ethanol concentration and diesel engine load

3 小结

(1) 无水乙醇可以和柴油以任意比例互溶,少量水的添加(0.2 %)即可导致混合燃料的分层.助溶剂的添加将提高混合燃料的抗水性能,使乙醇、柴油、少量水的混合体系保持稳定.

(2) 掺混乙醇的柴油较纯柴油燃烧排放的烟度有显著地降低,对试验柴油机当负荷达到 13 k W 时,掺混 20 %乙醇的混合燃料较纯柴油燃烧排放烟度降低值达 55 %.

(3) 纯柴油的燃烧不会产生乙醇,却会产生微量的乙醛.乙醇掺混导致乙醛的排放明显增加,但适当的助溶剂的添加,可以使乙醛排放增加量降低到可以忽略不计的程度,即纯柴油燃烧排放的水平.乙醇的掺混导致乙醇排放量明显增加,助溶剂的添加可在很大程度上降低排放乙醇的浓度.在适当的催化条件下,残余的乙醇可以作为还原 NO_x 的有效还原剂.

(4) 乙醇(特别是乙醇及助溶剂)的适当添

加大大地改善 HC 的排放。

致谢:本文乙醇-柴油混合燃料柴油机燃烧排放试验在清华大学汽车安全与节能国家重点实验室完成,感谢王建昕、帅石金、何邦全等老师给予的支持和协助,在此深表谢意。

参考文献:

1 Abur Qudais M, Haddad O, Qudaisat M. The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions. *Energ. Convers. Manage.*, 2000, **41**:389 ~ 399.

2 Ajav E A, Singh B, Bhattacharya T K. Performance of a stationary diesel engine using vaporized ethanol as supplementary fuel. *Biomass and Bioenerg.*, 1998, **15**:493 ~ 502.

3 王建昕, 闫小光, 程勇. 乙醇-柴油混合燃料的燃烧与排放特性. *内燃机学报*, 2002, **20**:225 ~ 229.

4 贾元华, 于喜顺, 鲁永良, 李宝春. 乙醇-柴油混合 X195 柴油机燃料性能实验研究与分析. *佳木斯大学学报(自然科学版)*, 2001, **19**(3):275 ~ 277.

5 杜德兴, 元广杰. 混燃甲醇和乙醇改善柴油机碳烟排放. *环境科学学报*, 2001, **21**(6):759 ~ 762.

6 Noguchi N, Terao H, Sakata C. Performance improvement by control of flow rates and diesel injection timing on dual-fuel engine with ethanol. *Bioresour. Technol.*, 1996, **56**:35 ~ 39.

7 Ajav E A, Singh B, Bhattacharya T K. Thermal balance of a single cylinder diesel engine operating on alternative fuels. *Energ. Convers. Manage.*, 2000, **41**:1533 ~ 1541.

8 Ajav E A, Singh B, Bhattacharya T K. Experimental study of some performance parameters of a constant speed stationary diesel engine using ethanol-diesel blends as fuel. *Biomass Bioenerg.*, 1999, **17**:357 ~ 365.

9 Ahmed I. Oxygenated diesel: emissions and performance

characteristics of ethanol-diesel blends in CI engines. *SAE Tech. Pap. Ser.*, 2001, No.012475.

10 Satgé de Caro P, Mouloungui Z, Vaitilingom G, Berge J Ch. Interest of combining an additive with diesel-ethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*, 2001, **80**:565 ~ 574.

11 Satgé de Caro P, Mouloungui Z, Gaset A. Synthesis of derivatives of alkylamino alkyloxy propanol structures by N-alkylation, acylation, and nitration. Application as fuel additives. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74**(3):241 ~ 247.

12 Zervas E, Montagne X, Lahaye J. Emission of alcohols and carbonyl compounds from a spark ignition engine. Influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**:2414 ~ 2421.

13 Zervas E, Montagne X, Lahaye J. C₁-C₅ organic acid emissions from an SI engine: influence of fuel and air/fuel equivalence ratio. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**:2746 ~ 2751.

14 Reddy CVR, Krishna MVS M, Prasad CMV. Studies exhaust emissions in semi-adiabatic compression ignition engine with alternate fuels. *Indian J. Eng. Mater. S.*, 1999, **6**(5):249 ~ 255.

15 Eugene E E, Bechtold R L, Timbario T J, McCallum P W. State of the art report on the use of alcohols in diesel engines. *SAE Tech. Pap. Ser.*, 1984, No.840118.

16 韩飞. 乙醇柴油的研究现状和应用前景. *辽宁化工*, 2001, **30**(11):493 ~ 497.

17 杜风光, 陈伟红, 刘钺, 武建锋. 车用乙醇汽油推广应用探讨. *河南化工*, 2001, **8**:39 ~ 40.

18 余运波, 贺泓. 富氧气氛中 Ag/Al₂O₃ 选择性催化还原 NO_x 的表面反应机理原位解析. *催化学报*, 2003, **23**(5):61 ~ 66.

19 贺泓, 冯庆彩, 余运波. 稀薄燃烧尾气氮氧化物净化催化剂及净化方法. 中国发明专利, 申请日:2002 年 2 月 20 日, 申请号:02100669.5.