生物乙醇柴油的特性及其在柴油发动机上的应用

贺泓，石晓燕，张长斌

(中国科学院生态环境研究中心，北京100085)

[摘要]含氧燃料乙醇和生物柴油都是重要的生物质燃料，它们与柴油掺混使用可以降低柴油发动机尾气的污染物排放，特别是颗粒物的排放。在分别对乙醇柴油(乙醇和柴油的混合燃料)和生物柴油作为柴油替代燃料的研究进行总结的基础上，介绍了一种新的柴油混和燃料——生物乙醇柴油，即生物柴油-乙醇-柴油三组分混合燃料。综述了有关生物柴油-乙醇-柴油三组分物系的混溶特性和相行为，以及生物乙醇柴油在柴油发动机上应用时的燃料性质及其排放特性的最新研究结果。

汽油和柴油等石油燃料是现今最重要的机动车用燃料。石油燃料是不可再生的，持续快速增长的需求量导致其供应日趋紧张。解决石油资源紧张的对策除了提高石油资源的利用效率外，寻求可以替代或部分替代石油燃料的可再生燃料也是重要途径之一。其中，生物质燃料由于具有可再生和减少温室气体CO2排放的特点，受到广泛的关注，成为具有应用前景的替代燃料。

目前，最重要的生物质液体燃料是生物质乙醇和生物柴油。生物质乙醇的原料来源有淀粉类(如小麦、玉米等)以及纤维素类(如秸秆、木材等)。生物质乙醇已被大范围推广应用于汽油发动机。在美国(主要以玉米为乙醇的原料)和巴西(主要以甘蔗为乙醇的原料)，被称为Gasohol的乙醇汽油已得到长期使用。目前我国已在9个省推广了E10乙醇汽油。生物柴油的原料来源主要有植物油(如大豆油、菜籽油、棕榈油等)以及一些动物油。生物柴油与柴油的主要燃料性质接近，生产技术也较成熟。生物柴油目前在欧盟的生物质燃料市场占82%。在美国，生物柴油与柴油掺混比例为20%的混合燃料B20，已在许多类型的柴油机上使用。我国近年来生物柴油的发展迅速，建成了年产量过万吨的生物柴油生产企业。

本文在对乙醇柴油和生物柴油作为柴油发动机燃料的研究进行综述的基础上，介绍了生物乙醇柴油(即生物柴油-乙醇-柴油三组分混合燃料)的混溶性质及其在柴油发动机上使用时对尾气排放的影响，并分析了生物乙醇柴油的应用前景。

1生物质柴油替代燃料

1.1乙醇柴油

乙醇柴油一般是指乙醇与柴油在一定助溶剂存在下形成的混合燃料。乙醇柴油应用的最大技术难点是乙醇与柴油的互溶性问题。乙醇与柴油的理化性质相差很大，在常温下乙醇与柴油是可以互溶的，但当温度降低或存在少量水分时，乙醇与柴油就会出现分层。而燃油在运输过程中，难免会带入微量的水分，同时燃料也不可避免地需要在气温较低的冬季使用。因此，乙醇柴油要得到应用，必须先解决其稳定性的问题。

目前解决乙醇与柴油互溶性问题的主要途径是通过添加助溶剂，使乙醇在柴油中形成微乳液。国外成功开发出乙醇柴油助溶剂的公司主要有美国PureEnergyCorporation、英国AEETechnologies和GEBetz公司，他们开发的助溶剂可使乙醇体积分数低于15%的乙醇柴油在水体积分数3%时，在-30°C以上的温度范围内不分层。国内也有研究者开发了乙醇柴油助溶剂，改善了乙醇柴油的润滑性能，使乙醇和柴油能以任意比例混合。

大量的研究结果表明，乙醇柴油能显著降低柴油发动机颗粒物和烟度排放，降低幅度随实验条件不同而不同。在美国国家可再生能源实验室的研究中，乙醇和助溶剂体积分数7.7%、含氧量(体积分数)约1.0%的乙醇柴油的颗粒物排放降低了7%。而在Ahmed的报道中，乙醇掺混量(体积分数)10%和15%的含氧柴油的颗粒物排放分别降低了27%和41%。Kass等测试了使用GEBetz公司的助溶剂配制的乙醇柴油的排放情况。研究结果显示，乙醇掺混量(体积分数)10%和15%的乙醇柴油的颗粒物排放降低了约20%和30%。张润铎等使用自主开发的助溶剂配制了不同乙醇掺混量的乙醇柴油，发动机台架实验的结果表明，该乙醇柴油对柴油发动机烟度排放的降低效果十分显著(图1)。

乙醇柴油可显著降低柴油发动机颗粒物排放是其受到广泛重视的主要因素之一。但乙醇作为柴油发动机燃料，由于它与柴油的性质相差很大，还存在许多亟待解决的问题:1)乙醇的发火性能差，乙醇柴油会造成发动机着火困难；2)乙醇的润滑性极差，会带来发动机磨损等问题；3)乙醇的闪点极低，乙醇柴油的闪点与乙醇接近，远远低于柴油的闪点，这使得乙醇柴油需要按照汽油的标准进行存储运输。这些问题都制约了乙醇柴油的推广使用。

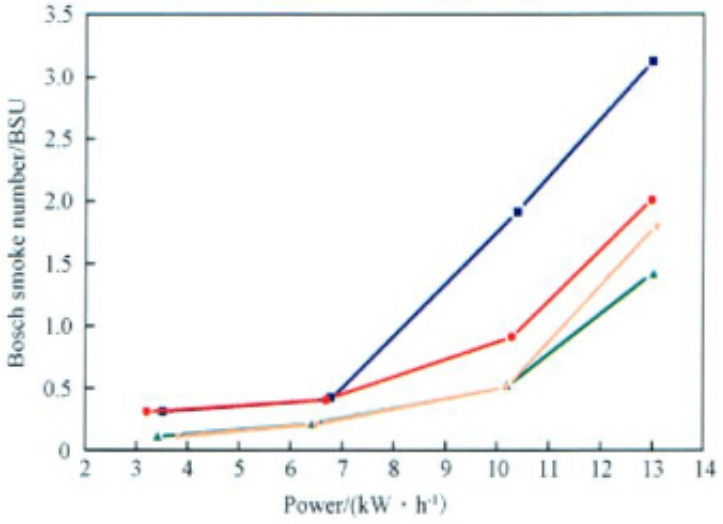

图 1　不同乙醇掺混量(φ)的乙醇柴油与柴油烟度排放情况的对比

Fig. 1　Comparison of Bosch smoke number of ethanol-diesel blended fuel with different ethanol content(φ) and diesel fuel.

■ Diesel fuel; ● Ethnaol-diesel(φ = 10%); ▲ Ethnaol-diesel(φ = 20%); ▼ Ethanol-diesel(φ = 30%)

1.2生物柴油

生物柴油是重要的柴油替代燃料，一般也称为脂肪酸甲酯。生物柴油目前主要通过植物油与甲醇的酯交换反应生产。植物油直接作为柴油发动机燃料存在黏度大、易积碳等缺点，经酯交换反应后，油品的黏度降低，平均相对分子质量也降低到与柴油接近的水平。

生物柴油具有很多优点，已在许多国家和地区得到推广使用。生物柴油作为生物质能源，可替代或部分替代石油燃料，减少CO2排放；作为含氧燃料，可降低柴油机颗粒物和烟度排放。从美国环保局对重型柴油发动机使用生物柴油的统计结果来看，使用生物柴油可降低颗粒物、CO、烃排放，但NOx排放略有增加。美国国家可再生能源实验室对来源于28种不同原料的纯生物柴油B100和4种生物柴油与柴油的混合燃料B20的研究表明，与柴油相比，所有含氧燃料的颗粒物排放均降低。生物柴油对颗粒物排放的降低幅度与生物柴油的原料来源无明显相关性，而主要取决于燃料的含氧量。进一步的研究表明，当生物柴油的十六烷值大于45或密度低于0.89g/cm3时，生物柴油对颗粒物排放的降低幅度与燃料的含氧量成正比。生物柴油与柴油掺混可提高燃料的润滑性能。此外，生物柴油比柴油的闪点高，安全性好；几乎不含硫，芳香烃的含量极低。

生物柴油存在的问题主要是其低温流动性差，在温度较低时会出现结晶或凝固现象，影响使用。另外，生物柴油较高的黏度、酸值、游离脂肪酸比例以及在存贮过程中因氧化和聚合形成胶体都是在使用过程中需要注意的问题。

1.3生物乙醇柴油

乙醇和生物柴油作为柴油发动机燃料各有其优缺点。尽管乙醇与柴油的性质差别很大，作为柴油的替代燃料还有很多需要解决的问题，但是乙醇作为原料来源广泛、价格便宜、含氧量高的生物质燃料，不论从替代能源还是从环境保护角度考虑都值得推广应用于柴油发动机。生物柴油是重要的柴油替代燃料，且同时可作为乙醇与柴油混合时的助溶剂，生物柴油、乙醇、柴油三者混合可形成均匀稳定的混合燃料，即生物乙醇柴油。

生物乙醇柴油结合了两种当前最主要的生物质液体燃料，利用了乙醇与生物柴油作为柴油机发动燃料时在燃料性质上具有的互补性(见表1)。生物柴油作为助溶剂同时作为替代燃料与乙醇和柴油混合，无需再添加其他成分，降低了含氧混合燃料的成本并简化了制备工艺。由表1可看出，生物柴油的十六烷值较高，可在一定程度上弥补乙醇掺混带来的十六烷值下降；生物柴油的黏度较大，可与低黏度的乙醇以一定比例混合，使混合燃料的黏度与柴油接近；乙醇

的凝固点低，可缓解生物柴油低温流动性差的问题。另外因为燃料含氧量与颗粒物排放降低的幅度密切相关，所以掺混高含氧量的乙醇可更好地降低颗粒物的排放。综合来看，生物乙醇柴油具有比乙醇柴油和生物柴油更好的燃料性质。

表 1　乙醇与生物柴油作为柴油发动机燃料的主要性质对比

Table 1　Important properties of ethanol and biodiesel as diesel engine fuel

Properties	Ethanol	Biodiesel
Cetane number	8	50　60
Gross heat content/ (MJ· kg ^{1})	27. 0	38. 0
Freezing point or cloud point /℃	98	6
Viscosity (40 ℃) / (10 ^{6} m ^{2}· s ^{1})	1. 2	4. 8
Flash point/℃	13	>110
Oxygen content(w), %	35	11

2生物乙醇柴油的性质及应用

2.1生物柴油-乙醇-柴油三组分物系的相稳定性

为防止因使用混合替代燃料造成发动机和燃料系统的损害，必须了解混合燃料组分在不同条件下的相行为和相稳定性。Fernando等研究了生物柴油-乙醇-柴油三组分物系的相行为。实验结果表明，在三者的混合物系中，生物柴油起到了表面活性剂的作用:生物柴油分子通过范德华力以一定的顺序排列，结合成同时具有非极性端和极性端的小微团，小微团的非极性端与柴油分子连接而极性端与乙醇分子相连，在一定的浓度下，三者可形成热力学上稳定的平均直径约15μm的液团，使乙醇稳定存在于混合燃料中。

在20°C时，乙醇、大豆油脂肪酸甲酯和柴油以任意比例混合，均能形成均相混合液体。Kwan－chareon等在研究不同纯度的乙醇与棕榈油脂肪酸甲酯和柴油的互溶性时发现，在室温下，纯度为99.5%和99.9%的乙醇也能以不同的比例与生物柴油和柴油形成稳定的混合燃料，而纯度为95%的乙醇却不能与生物柴油和柴油形成稳定的混合燃料。原因是质量分数5%的水分破坏了生物柴油的乳化作用，使三者的混合物系在一定时间后分为极性层和非极性层。乙醇纯度不同时，菜籽油脂肪酸甲酯-乙醇-
柴油三组分物系在20°C时的互溶性曲线见图2。由图2可见，乙醇的纯度越高，三组分物系的互溶性越好。

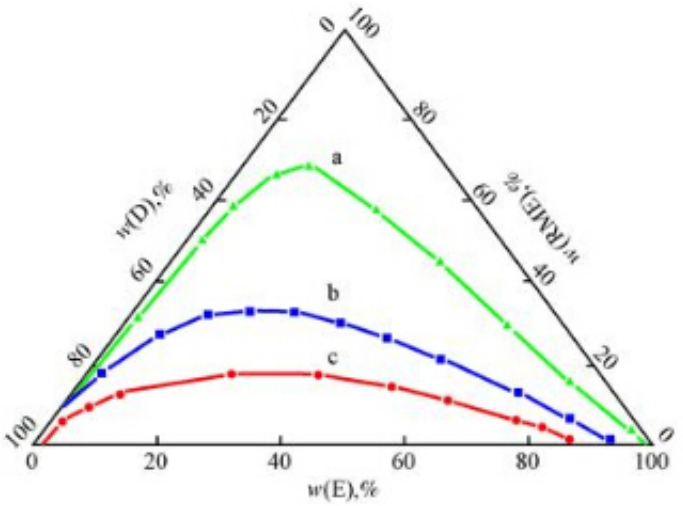

图 2 乙醇纯度不同时菜籽油脂肪酸甲酯 乙醇 柴油三组分物系在 20 ℃下的互溶性曲线

Fig 2 Isotherms of solubility of rapeoil methyl ester (RME)-ethanol(E)-diesel(D) system with different ethanol purity at 20 ℃

Ethanol purity: a 94%; b 98.5%; c 99.8%

温度对三组分物系的相稳定性有重要影响。菜籽油脂肪酸甲酯-乙醇(纯度100%)-柴油三组分物系在不同温度下的互溶性曲线见图3。由图3可见，升高温度有利于三者的互溶。Kwan－chareon等的研究结果显示，棕榈油脂肪酸甲酯-乙醇(纯度99.5%)-柴油三组分物系，在10°C时形成含有结晶的液体，而在20，30，40°C下，都形成均相液体。Fernando等研究了在-10～30°C内，乙醇质量分数为5%～30%的乙醇柴油与不同比例的大豆油脂肪酸甲酯互溶物物系的相行为。实验结果表明，在无大豆油脂肪酸甲酯存在时，乙醇柴油在20°C以下出现分层；当大豆油脂肪酸甲酯体积分数从5%增加到20%～30%时，物系的分层温度逐渐降低。但当大豆油脂肪酸甲酯体积分数增加到90%时，由于大豆油脂肪酸甲酯的凝固点高，在一定温度区间出现胶状，然后出现凝固状。

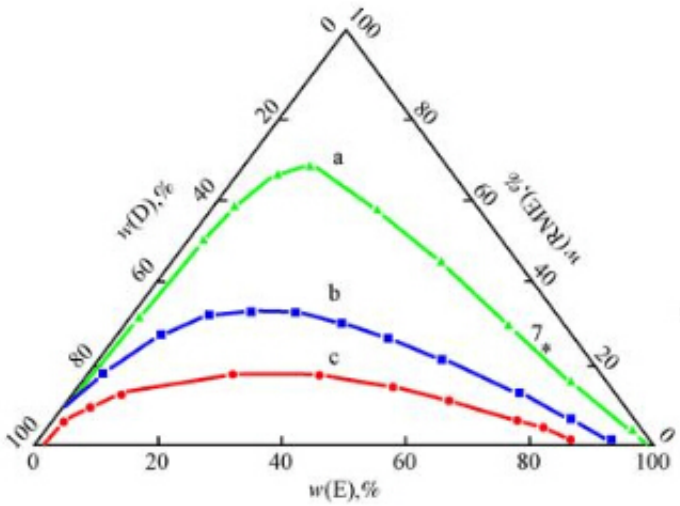

图 3 菜籽油脂肪酸甲酯 乙醇(纯度 100%) 柴油三组分物系在不同温度下的互溶性曲线

Fig. 3 Isotherms of solubility of RME-E(purity 100%)-D system at different temperatures.

a 10 ℃ b 0 ℃ c 20 ℃

除了价格便宜的甲醇用于生产生物柴油外，乙醇也可用来生产生物柴油，即得到脂肪酸乙酯。

Makareviciene等的研究结果显示，菜籽油脂肪酸甲酯-乙醇-柴油三组分物系比菜籽油脂肪酸乙酯-乙醇-柴油三组分物系的互溶性好，也好于菜籽油脂肪酸甲酯-甲醇-柴油三组分物系的互溶性。

2.2生物乙醇柴油的燃料性质

Kwanchareon等研究了棕榈油脂肪酸甲酯-乙醇-柴油混合燃料的燃料性质:密度、热值、十六烷值、闪点和倾点。与柴油相比，添加乙醇和棕榈油脂肪酸甲酯使混合燃料的燃料性质与柴油相比有一些变化。V(棕榈油脂肪酸甲酯)：V(乙醇)：V(柴油)=15：5：80的混合燃料与柴油相比，十六烷值提高了2%，闪点降低了53°C，倾点降低了3°C，密度几乎无变化，热值下降了4%。

乙醇的低位热值为27.0MJ/kg，生物柴油的低位热值约为40MJ/kg，柴油的低位热值约为42.5MJ/kg。乙醇和生物柴油的低位热值都小于柴油，导致生物乙醇柴油的低位热值比柴油低。因此，当发动机使用生物乙醇柴油燃料时，其燃油消耗率比以柴油为燃料时略有增加。在发动机台架实验中，V(生物柴油)：V(乙醇)：V(柴油)=20：5：75的混合燃料的燃油消耗率为225.4g/(kW·h)，而柴油为213.5g/(kW·h)。生物乙醇柴油作为含氧燃料，提高了燃料与空气的混合比例，减小了燃料缺氧的几率，有助于燃烧过程的进行，因此，燃油消耗率有所改善。

据文献[3]报道，乙醇柴油的闪点非常低，与乙醇的闪点相当，远远低于柴油的闪点。从防火安全角度考虑，乙醇柴油必须按照汽油的安全指标进行管理，这也是乙醇柴油推广受到限制的重要原因之一。Kwanchareon等报道，生物乙醇柴油中乙醇体积分数为5%时，生物乙醇柴油的闪点下降到与乙醇的闪点接近。但Fernando等发现，生物乙醇柴油中的各组分以合适的比例混合时，闪点下降不大。使用低硫柴油(硫质量分数0.05%)和超低硫柴油(硫质量分数1.2×10-6)配制的V(生物柴油)：V(乙醇)：V(柴油)=20：4：76的混合燃料，其闪点都为60°C，与柴油相比，闪点仅分别降低了1.5%和9%，满足柴油燃料闪点大于55°C的要求。

这可能是由于混合物系中微团内的分子间作用力使乙醇分子完整地存在于微乳液中而不能蒸发出来的原因。

2.3生物乙醇柴油在柴油发动机上的燃烧排放情况

前面已提到，含氧燃料可降低柴油发动机的颗粒物排放。尽管目前对于含氧燃料降低颗粒物排放的原因与机理的研究尚无明确结论，但大量的研究结果表明，含氧燃料对颗粒物排放降低的幅度与燃料的含氧量成正比。乙醇和生物柴

油都是含氧燃料，添加这两种成分提高了燃料的含氧量。

V(大豆油脂肪酸甲酯)：V(乙醇)：V(柴油)=16：4：80和20：5：75的混合燃料，在两台柴油发动机台架上的测试结果都表现出大幅度降低颗粒物和烟度排放的效果，其中V(大豆油脂肪酸甲酯)：V(乙醇)：V(柴油)=20：5：75的混合燃料在Cummins-4B型发动机上固定最大负荷变动转速时的颗粒物排放对比见图4。

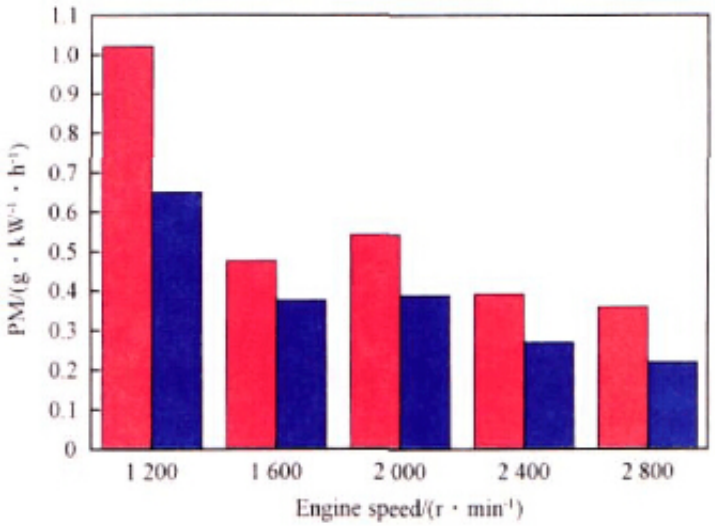

图 4　生物乙醇柴油与柴油在 Cummins－4B 型发动机上固定最大负荷变动转速时的颗粒物(PM)排放对比

Fig. 4　Comparison of particulate matter emission(PM) of biodiesel-ethanol-diesel blend and diesel from a Cummins－4B diesel engine at full load of various speeds.

■ Diesel; ■ V(Soybean oil methyl esters): V(Ethanol): V(Diesel) = 20 : 5 : 75

生物柴油为棕榈油脂肪酸甲酯时，生物柴油体积分数为15%、乙醇体积分数为5%的生物乙醇柴油在发动机工况为满负荷时显著降低CO和烃的排放。目前报道的发动机台架实验结果表明，生物乙醇柴油在一定程度上增加了NOx的排放。含氧燃料对NOx排放的影响非常复杂，尚无统一的结论。生物柴油或生物柴油与柴油混合燃料导致柴油发动机NOx排放增加已有大量报道，且以大豆油脂肪酸甲酯对NOx排放的增加最显著。研究表明生物柴油对NOx排放的影响主要与生物柴油的密度、十六烷值和碘值3个指标紧密相关。生物乙醇柴油的NOx排放增加，可能是由于生物柴油的存在以及乙醇降低了十六烷值等因素造成的。由于乙醇和生物柴油几乎不含硫，因此，生物乙醇柴油的硫含量小于柴油，燃烧产生的SO2也相应减少。理论上讲，生物乙醇柴油SO2排放降低的程度应与乙醇和生物柴油替代柴油的比例相当。但实验结果表明，生物乙醇柴油SO2排放降低的程度远大于其中替代柴油的比例。含替代燃料体积分数25%的生物乙醇柴油，其SO2排放比柴油平均降低37%。zer等在乙醇柴油的排放研究中也发现了相似的现象:乙醇体积分数为10%和15%的乙醇柴油，其SO2排放比柴油降低了50%以上。这有可能是由于含氧燃料促进了燃料中的硫向硫酸盐的转化，使颗粒物中硫酸盐比例增加所致。生物乙醇柴油对含硫颗粒物的影响还需要进一步研究。

机动车尾气排放是城市大气中羰基化合物的主要来源。由于羰基化合物对大气光化学过程和人体健康有重要的影响，因此，含氧燃料(如乙醇汽油、乙醇柴油和生物柴油等)对机动车尾气中的羰基化合物排放的影响是研究者关注的对象。

V(生物柴油)：V(乙醇)：V(柴油)=20：5：75的混合燃料的排放实验结果显示，生物乙醇柴油尾气中含有一定量的未燃乙醇，其排放尾气中的主要羰基化合物成分与柴油相似，甲醛、乙醛、丙醛和丙酮4种组分占总羰基化合物的70%(质量分数)以上，随测试工况点不同，生物乙醇柴油尾气中的总羰基化合物的质量分数相对于柴油增加了1%～22%。生物乙醇柴油尾气中的乙醛含量高于柴油，但甲醛含量有所降低。但总的来讲，羰基化合物的绝对排放量还是很低的。

NOx和颗粒物排放是柴油发动机尾气中的两大主要污染物。He等已开发出具有实际应用前景的Ag/Al2O3催化剂-乙醇还原剂组合体系选择性催化还原NOx技术，在发动机台架实验中表现出很好的NOx净化效果。最近，将生物乙醇柴油与NOx净化催化剂后处理体系结合起来同时去除颗粒物和降低NOx排放，在发动机台架实验中取得了很好的效果，在无颗粒物捕集器的情况下，颗粒物去除率达40%，NOx去除率达74%。

3结语

生物乙醇柴油结合了两种当前最主要的生物质液体燃料:乙醇和生物柴油。在生物柴油-乙醇-柴油三组分物系中，生物柴油起到了表面活性剂的作用，使乙醇稳定存在于混合燃料中。温度、乙醇的纯度对生物柴油-乙醇-柴油三组分物系的相行为和稳定性有很大的影响。一定混合比例的生物乙醇柴油与柴油相比燃料性质相差不大，具有很好的稳定性，其闪点可以满足柴油燃料的要求。作为替代燃料，生物乙醇柴油具有比乙醇柴油和生物柴油更好的燃料性能，发动机台架实验的结果表明，生物乙醇柴油可直接在现有的柴油发动机上使用，对发动机动力性能无明显影响，并可大幅度降低柴油发动机尾气中颗粒物的排放。

总之，生物乙醇柴油是具有明显环保效益的生物质柴油替代燃料，值得进一步深入研究和推广应用。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/96566.html