

Study on Stability of Medium Proportion Methanol-Gasoline System

Sansan Yu*, Can Xu, Wenxiu Li**, Shuangming Li, Pei Yuan

College of Chemical Engineering Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China

*yu.sansan@gmail.com, **wxli@syict.edu.cn

Abstract: The stability of methanol gasoline of different proportion in the presence of water and under low temperature were studied by using cat gasoline as starting material. In addition, the mechanism of separation of methanol from gasoline was discussed. The results showed that the stability of methanol gasoline increased with the increasing of methanol content. The more the content of latent solvent was, the lower the temperature of phase disengagement was. The adding volume of straight chain alcohol decreased with the increasing of carbon numbers and reduction of HLB value, in which, the adding volume of n-octyl alcohol was the least. When the water content of M30 and M50 were 1%, the needing content of n-octyl alcohol was 5% and 2%, respectively. When the content of n-octyl alcohol was 3%, the temperature of phase disengagement were lower than -20 °C.

Keywords: Methanol gasoline; Cosolvent; Water resistance; Low-temperature stability;

中比例甲醇汽油的稳定性

于三三*, 许灿, 李文秀**, 李双明, 袁培

沈阳化工大学, 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142

*yu.sansan@gmail.com, **wxli@syict.edu.cn

摘要: 实验采用催化汽油为基础油, 调制不同配比的甲醇汽油作为研究对象, 探究其遇水和低温稳定性, 探讨甲醇汽油的分层机理。实验结果表明: 甲醇含量增大时, 体系的遇水抗相性和低温稳定性增强; 助溶剂含量增高时, 相分离温度越低。直链醇助溶剂随碳原子数增加和 HLB 值的减小, 助溶剂用量减少, 其中辛醇的用量最少。M30、M50 含水量为 1% 时, 需要辛醇的体积含量分别占总体积的 5% 和 2%; 当辛醇含量在 3% 时, 相分离温度均小于 -20°C。

关键词: 甲醇汽油; 助溶剂; 抗水性; 低温稳定性

引言

目前, 不断提高的石油对外依存度严重影响着我国的能源安全与国民经济的发展, 而我国是一个“富煤贫油”的国家, 这就决定了在今后较长的一段时间内我国仍将呈现以煤为主的能源消耗结构。因此, 煤基车用替代燃料有着广泛的应用前景。甲醇作为一种主要的煤化工产物, 在我国有着巨大的产能。甲醇汽油燃料本身含氧, 在汽车发动机中燃烧效率高, 排放污染少, 并且燃料辛烷值提高, 发动机抗爆震性能增强, 而且甲醇的物化性能与汽油相近, 原料价格低廉、来源广泛、工艺成熟, 被认为是最具推广应用价值的替代性车用清洁燃料之一^[1]

3]。

从20世纪80年代起国内外就已经开始甲醇燃料的研究, 国外已开发出M100、M85型甲醇燃料, 美国、德国等也相继设计出M60、M85甲醇汽车, 同时在汽油中掺烧低比例甲醇已得到应用, 但是没有统一标准。国内先后对M3、M5、M15、M25甲醇燃料进行了研究测试, 已证明了技术上的可行性。目前, 我国在山西、陕西等地推广使用低比例甲醇汽油, 同时陕西省颁布实施了DB61/T352-2004《车用M15甲醇汽油》、DB61/T353-2004《车用M25甲醇汽油》、DB61/T351-2004《车用燃料甲醇》等地方标准, 还有刚刚颁布的《车用M85甲醇汽油》国家标准^[4-7]。低比例甲醇汽油在全国范围内推广使用还缺

少相应的国家标准。

但是由于甲醇的热值低、冷启动困难、腐蚀性、溶胀性、挥发性等原因^[8-11]，用于发动机的甲醇汽油掺烧比例一般小于15%，同时由于甲醇含有羟基，具有很强的吸水性，水分的存在严重影响了甲醇汽油的遇水抗相性和低温稳定性，从而影响到其储存和安全使用等问题，解决甲醇汽油稳定性问题是其推广应用的关键。本文以M30、M50中比例甲醇汽油为研究对象，探究其遇水抗相性和低温稳定性，并通过添加不同醇类助溶剂探究多碳醇^[12]对甲醇汽油稳定性的影响，探讨其分层机理。

1 实验部分

1.1 实验仪器及药品

低温槽；正丁醇，异丁醇，叔丁醇等，所用醇类试剂均为分析纯（购自国药试剂）；催化汽油（沈阳石蜡化工有限公司）

1.2 实验方法

以催化汽油为基础油，调制不同比例的甲醇汽油为研究对象，进行遇水抗相性和低温稳定性的研究。本文中如无特殊说明均为体积比例。

甲醇汽油遇水抗相性：取M30、M50甲醇汽油20 mL，分别置于具塞量筒中，加入一定量的水，密封量筒，振荡5min，在室温下观察样品是否出现相分离；再加入一定量的助溶剂，测定甲醇汽油由相分离状态变为透明均匀时所需添加剂剂的最小用量。

甲醇汽油低温稳定性：取M30、M50甲醇汽油10 mL，加入不同含量的助溶剂，置于试管中，放入低温槽，测定甲醇汽油变浊分层的温度。

2 结果与讨论

2.1 甲醇与汽油的相溶性

醇类分子中既含有羟基，又含有羟基，所以醇类既有亲油的特性，又有亲水的特性。而且醇类含碳数越少，亲水性越强。在一元醇中甲醇的亲水性、吸水性、与水的互溶性均为最大。因此，即使甲醇与汽油已经形成稳定均一的混合物，水分的存在也会使甲醇与汽油的临界互溶性降低，相分离温度提高，使甲醇—汽油体系产生分层现象，降低燃料的稳定性，甚至在某些情况下从潮湿空气中吸收的水分，也会引起甲醇与汽油重新分层。

Table 1 System stability of the methyl alcohol-gasoline

表 1 甲醇—汽油体系稳定性

序号	甲醇含量/%	最大含水量/mL	分层温度/℃
1	30	0.03	3
2	50	0.06	-1

由表 1 可知，M30 和 M50 甲醇—汽油体系在含水量为 0.03~0.06 时就会出现分层，遇水抗相性较差；而且 M30 在 3℃时就分层低温稳定性也较差，很难达到汽车正常使用的标准，所以，研究甲醇汽油的抗水性和低温稳定性，是甲醇汽油运输、安全存储和使用的重点问题之一。

2.2 甲醇—助溶剂—汽油体系遇水稳定性

室温条件下，在含水量 1%^[13]的甲醇汽油中，加入不同助溶剂探究其对甲醇汽油遇水抗相性的影响，所得数据如下：

Table 2 cosolvents to the influence that contains water and measures for 1% methyl alcohol gasoline stability

表 2 助溶剂对含水量为 1%的甲醇汽油稳定性的影响

序号	助溶剂种类	助溶剂最小含量/mL	
1	正丁醇	1.50 ^a	0.75 ^b
2	异丁醇	1.55 ^a	0.80 ^b
3	叔丁醇	1.62 ^a	0.68 ^b
4	正戊醇	1.45 ^a	0.65 ^b
5	异戊醇	1.50 ^a	0.70 ^b
6	正己醇	1.35 ^a	0.65 ^b
7	环己醇	1.40 ^a	0.85 ^b
8	庚醇	1.20 ^a	0.75 ^b
9	辛醇	1.00 ^a	0.40 ^b
10	异辛醇	1.10 ^a	0.45 ^b

注：a 甲醇含量为 30%；b 甲醇含量为 50%

Table 3 straight chain alcohol influence on M30 methyl alcohol gasoline

表 3 直链醇对 M30 甲醇汽油遇水抗相性的影响

直链醇	△HLB 值	△碳原子数	△助溶剂用量/mL
C ₄ -C ₅	0.5	1	0.05
C ₄ -C ₆	1.0	2	0.15
C ₄ -C ₇	1.4	3	0.30
C ₄ -C ₈	2.4	4	0.50

由表 2 和表 3 实验表明：在室温条件下，含水量一定时，M30 甲醇汽油中加入直链多碳醇类助溶剂，随碳原子的增加和亲水亲油平衡值（HLB）的减小，相邻多碳醇助溶剂的用量减少幅度增大，庚醇和辛醇的用量相差 0.20mL；同样，M50 甲醇汽油中助溶剂的用量减少幅度也较大。这是由于碳原子数的增加，HLB 值的减小使亲油性能提高，显著降低了汽油表面的张力，使水形成分散的小液滴，形成油包水型乳化液。相同助溶剂，甲醇增加 20%，助溶剂用量减少约 50%—60%。同时实验表明直链醇比带有支链的醇助溶效果好，这是由于带支链的醇其甲基数目增多，增强了羟基的极性，使其更易与水之间形成氢键；而且三级醇比一级醇的助溶效果差。单一助溶剂中辛醇的用量是最少的，约占 M30、M50 的 5%和 2%。

2.3 甲醇—助溶剂—汽油体系低温稳定性

甲醇—汽油的互溶性受温度的影响较大，在较低温度下甲醇和汽油易分层，互溶性降低，将甲醇—汽油—助溶剂体系在低温冷槽中冷却，测定体系变油时的温度，实验结果如图 1、图 2 所示：

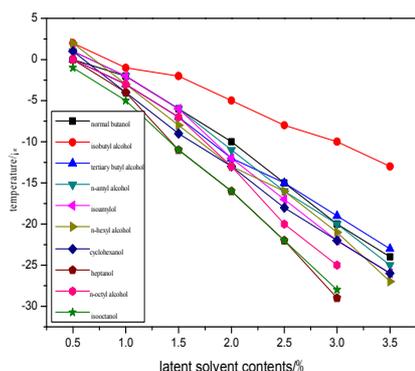


Figure 1 Influence of the different content upon the M30 methyl alcohol gasoline low temperature stability of the different cosolvent
图 1 不同助溶剂不同含量对 M30 甲醇汽油低温稳定性的影响

由图 1 和图 2 可以看出，同种助溶剂的含量越高，相分离温度越低。相同助溶剂含量时多碳醇随碳原子的增加甲醇汽油的相分离温度逐渐降低。例如 M30 中加入 3%的辛醇，相分离温度为-25℃。由于多碳醇和汽油的结构比较相近，当温度降低时，多碳醇与汽油间的范德华力的增大程度远远大于甲醇和汽油间的范德华力的增大程度，多碳醇与甲醇间的氢键键能和范德华力的增大程度也较大，两种

力相互制衡，这样多碳醇在甲醇和汽油之间形成桥梁的作用，降低了表面张力，从而降低了出现甲醇聚集的可能性，降低了分层现象出现的温度，即相分离温度。

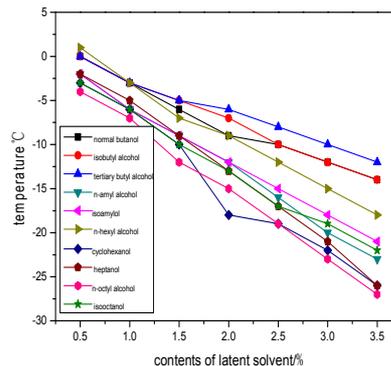


Figure 2 Influence of the different content upon the M50 methyl alcohol gasoline low temperature stability of the different cosolvent
图 2 不同助溶剂不同含量对 M50 甲醇汽油低温稳定性的影响

2.4 甲醇汽油分层机理的探讨

由上述实验结果知，甲醇、微量水和汽油可以形成均一稳定的体系，但是水的进入和温度的降低都会使体系破坏，产生两相分层，助溶剂的加入可以增大体系的含水量，降低相分离的温度。

在一定温度下，甲醇和汽油有一定的互溶性，而且由于汽油中的芳烃含有大π键，在芳烃分子和甲醇分子间产生类似氢键的作用，使甲醇分子随同芳烃一起进入汽油分子中，从而增大了甲醇在汽油中的溶解度。但如果甲醇中含有水，甲醇和汽油的互溶性就会降低。由于甲醇溶于汽油这种弱极性溶剂时，分子间的氢键被削弱，缔合度减小，而水分子形成氢键的能力比甲醇强，水分子的存在促进了水分子和甲醇分子的氢键缔合。同时，温度的降低使体系的内能和势能降低，从而分子间的运动范围减小，分子间隙减小，分子间作用力和氢键键能增大，这就使得甲醇内部出现了聚集，当聚集到达一定程度时就会出现分层现象^[14]。

多碳醇在甲醇汽油中起到表面活性剂的作用，它包含亲水和亲油两个基团，多碳醇的加入可以降低混合体系的表面张力，有利于形成油包水型乳化液，起到对水的增溶作用。而且多碳醇的结构和汽油的结构相似，根据相似相溶原理，多碳醇与汽油形成范德华力，与甲醇形成氢键和范德华力。当温

度降低时，多碳醇与汽油间的范德华力的增大程度远远大于甲醇和汽油间的范德华力的增大程度，多碳醇与甲醇间的氢键键能和范德华力的增大程度也较大，两种力相互制衡，这样助溶剂在甲醇和汽油之间形成桥梁的作用，降低了表面张力，从而降低了出现聚集的可能性，降低了分层现象出现的温度，即相分离温度。

3结论

在室温条件下，含水量一定时，加入相同助溶剂，甲醇含量越大，助溶剂用量越少；加入不同助溶剂，随碳原子数的增加和大分子醇 HLB 值的减小，直链醇的用量减小幅度较大。而且相同碳原子数，直链醇的助溶效果优于带支链的醇。单一助溶剂中辛醇的用量最少，分别占 M30、M50 的 5%和 2%。

甲醇汽油低温稳定性差。相同体积的甲醇汽油，加入相同含量不同助溶剂时，随碳原子的增加，相分离温度降低；相同助溶剂，随助溶剂含量的增加，相分离温度降低。当助溶剂含量在 3%左右时，相分离温度均低于-20℃

改善甲醇汽油稳定性的有效方法是加入助溶剂，由于多碳醇与汽油中的烃类有相似的结构，多碳醇常用作甲醇汽油的助溶剂，它可以降低油醇和油水之间的界面张力，增加甲醇汽油的含水量，降低相分离温度。

References (参考文献)

- [1] Liu Shengquan, Ma Zhiyi, Wang Pingfu, Gao Guangxin, Liu Dandan. Technical performance of methanol gasoline fuel for vehicle [J] Journal of Chang'an University. 2007, 27(4), p88-91(Ch).
刘生全, 马志义, 王平福, 高广新, 刘丹丹, 车用甲醇汽油燃料技术性能[J],长安大学学报, 2007,27(4), p88-91.
- [2] Qiao Yingbin. Exploration on issues related to methanol gasoline [J] Petroleum & Petrochemical Today, 2003,11(6),p6-8(Ch).
乔映宾. 甲醇汽油有关问题的探讨[J].当代石油化工.2003, 11(6),p6-8.
- [3] Wu Jia you, Methanol gasoline additive and technology of deployment [J]. Shanxi Energy and Conservation, 2009, 56(5), p34-36(Ch).
吴家友. 甲醇汽油添加剂与调配技术[J]山西能源与节能 2009,56(5), p34-36.
- [4] Sun Yujian, Sun Ruiyu. Current situation of methanol-gasoline and its development in china [J].Chemical Industry, 2007,25(12), p15-19(Ch).
孙玉建, 孙瑞玉. 我国甲醇汽油的现状和发展趋势[J]化学工业 2007, 25(12), p15-19.
- [5] Liang Wei, Research and applications of methanol gasoline [J] China foreign energy. 2006, 11(2), p95-100(Ch).
梁玮. 甲醇汽油的研究开发及应用现状[J]. 中外能源,2006,11(2), p95-100
- [6] Li Wenle. Methanol gasoline and its application analysis [J]. Chemical Industry and Engineering Progress. 2010, 29(3), p457-464(Ch).
李文乐. 甲醇汽油在国内外应用情况及分析[J]化工进展 2010,29(3),p457-464.
- [7] Atilla Bilgin Ismet Sezer. Effects of methanol addition to gasoline on the performance and fuel cost of a spark ignition engine[J]Energy & Fuels 2008, 22(4), p2782-2788
- [8] Qiao Ying bin, Zhang Yong guang. Study on application and problems of methanol gasoline Petrochemical Technology [J]. 2005,34(z1),p74-77(Ch).
乔映宾, 张永光. 甲醇汽油应用情况及存在问题探讨[J].石油化工. 2005,34(z1): 74-77
- [9] Xu Shi hai,Liu Xiao,Qin Min. Study on the evaporation property and gas block tendency of methanol gasoline[J]Vehicle Engine, 2008(3),p90-92(Ch).
- [10] 许世海,刘晓,秦敏. 甲醇汽油的蒸发性与气阻倾向研究[J]车用发动机.2008(3),p90-92
- [11] Li Sheng yong, Li Sheng tao,Study on corrosiveness and swelling property of methanol-gasoline[J] Journal of Chemical Industry & Engineering 2007, 28(6), p33-34(Ch).
李圣勇,李圣涛.甲醇汽油的腐蚀性和溶胀性研究[J]学与工程技术.2007, 28(6), p33-34.
- [12] Liu Shenghua, Eddy R. Cuty Clemente, Tiegang Hu, and Yanjv Wei. Study of spark ignition engine fueled with methanol/gasoline fuel blends[J].Applied Thermal Engineering,2007,27(11-12),p1904-1910
- [13] Zhou Rui, Stability Study of Methanol-gasoline Blend Fule[D],Xi'an Shiyou University, 2008,5(Ch).
周瑞.甲醇汽油稳定性能研究.[D].西安石油大学,2008,5.
- [14] Shan Xi Provincial Quality and Technical Supervision DB61/T352-2004 《M15 methanol gasoline for motor vehicles》(Ch).
陕西省质量技术监督局 DB61/T352-2004《车用 M15 甲醇汽油》.
- [15] Si Rui. Study on the problems of phase separation of ethanol gasoline [D], Tianjin University 2008(Ch).
司瑞. 乙醇汽油分层问题研究 [D] 天津大学 2008.