

Progress of Phase Stability, Evaporation and Controlling of Gasoline-Methanol

Ying Tang¹, Changchun Yang^{2,3}, Jie Zhang^{1*}

¹School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an Shaanxi

²MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing

³Petroleum Engineering Faculty, China University of Petroleum, Beijing

Email: tangying78@xsyu.edu.cn, yangchangchun1000@163.com, *zhangjie@xsyu.edu.cn

Received: Mar. 9th, 2015; accepted: Mar. 20th, 2015; published: Mar. 26th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

With China's growing demand for oil, the development of methanol-gasoline energy alternatives for car becomes more and more urgent, but there are also some problems needed to be solved in methanol-gasoline comprehensive promotion and application. This article reviewed the impact of gasoline component, methanol content, water content and co-solvent on evaporation and stability of methanol-gasoline, and analyzed the research status of co-solvent and vapor lock lowering agent. Based on the review, the development direction of methanol-gasoline was prospected.

Keywords

Methanol-Gasoline, Stability, Co-Solvent, Evaporation, Vapor Lock Lowering Agent

甲醇 - 汽油相稳定性与蒸发性及其控制研究进展

汤颖¹, 杨长春^{2,3}, 张洁^{1*}

¹西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安

²中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京

³中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京

*通讯作者。

Email: tangying78@xsyu.edu.cn, yangchangchun1000@163.com, * zhangjie@xsyu.edu.cn

收稿日期: 2015年3月9日; 录用日期: 2015年3月20日; 发布日期: 2015年3月26日

摘要

随着中国对石油需求量的日益增大, 发展车用能源替代品甲醇 - 汽油显得越来越紧迫, 然而目前甲醇 - 汽油的全面推广和应用还面临一些问题亟待解决。本文综述了汽油组分、甲醇含量、水的含量及助溶剂对甲醇 - 汽油体系稳定性以及挥发性的影响, 对几类助溶剂和降气阻剂的研究现状进行了分析, 在此基础上对今后甲醇 - 汽油的发展方向提出了展望。

关键词

甲醇 - 汽油, 稳定性, 助溶剂, 挥发性, 降气阻剂

1. 引言

随着中国对石油需求量的日益增大, 发展车用能源替代品甲醇 - 汽油显得越来越紧迫[1] [2]。目前, 甲醇 - 汽油的全面推广和应用还面临一些问题亟待解决。由于甲醇与汽油极性的差异, 存在低温相稳定性问题[3]-[5], 影响到其储存和安全使用; 此外, 甲醇的蒸气压比汽油低, 甲醇与汽油混合后, 混合燃料中会产生低沸点共沸物, 对拉乌尔(Rault)定律呈正偏差, 在高温下汽油机产生气阻的可能性增加[6] [7]。因此, 在低温下的稳定性以及高温下的气阻问题成为甲醇 - 汽油最急需解决的问题。本文从低温相稳定性和高温挥发性及其控制剂等方面进行了评述, 并提出了在这两方面的存在的问题和发展方向。

2. 甲醇 - 汽油稳定性影响因素

甲醇含羟基, 具有较强的极性, 可与水以任意比互溶。而汽油主要由 C4-C12 脂肪烃和环烃类, 并含少量芳香烃和硫化物的一个低极性多组分混合体系[8] [9], 但与甲醇在很大比例范围内互不相溶, 并且两者之间的相容性还受到汽油组分、甲醇加量、含水量、助溶剂和外界环境温度的影响[10], 在应用时需要根据原料的具体情况, 进行调配研究, 在复合燃油标准前提下, 降低成本、简化调配工艺。

2.1. 汽油组分

汽油含有 C4-C12 脂肪烃和环烃类以及少量芳香烃和硫化物, 是一个低极性多组分混合体系。汽油中不同组分对甲醇 - 汽油稳定性的影响不尽相同。其中汽油中芳烃含量是影响甲醇 - 汽油稳定性的重要因素。这是由于芳烃有显著的极性和氢键亲和力, 可以降低甲醇 - 汽油之间的极性差, 促进两者共溶。付文慧[11]等系统考察了汽油中不同组分的物质对甲醇 - 汽油稳定性的影响, 研究发现芳烃含量越高其甲醇 - 汽油互溶性越好。汽油的异构化程度即异构烷烃的含量也是影响甲醇 - 汽油体系的关键因素。周瑞等[12]研究发现, 汽油中直链烷烃与甲醇互溶性差, 烷烃的异构化程度增加能够促进其与甲醇互溶性。因此, 不同来源(炼油厂或者原油)的汽油用于调配甲醇 - 汽油时差异较大, 需要针对每一批汽油进行调配实验小试之后, 才能放大生产。

2.2. 甲醇含量

不同系列(甲醇的体积含量)的甲醇 - 汽油稳定性不同, 甲醇 - 汽油体系存在有甲醇分子间氢键的作用

力和甲醇与汽油、汽油与汽油之间的分子作用力,当甲醇的含量较少时,甲醇与汽油分子间的作用力强于氢键的作用力,表现出良好互溶性。随着甲醇含量增加,甲醇分子间氢键作用力强于汽油分子间的作用力,互溶性降低。施加外力,可以促进汽油在甲醇中的分散,体系均处于相稳定状态。高于临界温度,甲醇可与汽油以任意比例互溶[13]-[17]。杨学军等[15]研究了常压下不同甲醇含量对 70#汽油的互溶情况。不含水的甲醇与汽油在温度高于 28℃时能完全互溶,低于此温度就有可能出现分层现象。当甲醇含量小于 8%和大于 70%时,甲醇与汽油互溶性很好,甲醇含量在 8%~70%之间时,二者会发生分层。在调配甲醇 - 汽油时就需要根据甲醇含量,选择适当的添加剂助溶,以及针对不同的使用温度,选择不同的甲醇 - 汽油。

2.3. 水含量

甲醇极性很强,可以与水以任意比互溶,因而纯甲醇具有很强的吸水性。水会与甲醇形成氢键,新的氢键作用力打破体系的原始平衡状态,需要外力促使体系产生新的平衡,如升高体系温度、使用大量助溶剂等[18] [19]。Lykovop 等[20]研究发现,含 5% (v)甲醇和 1.7% (v)异丁醇的甲醇 - 汽油,水分含量为 0.02% (v)时,相分离温度为-40℃,水分含量增加到 0.1% (v)时,相分离温度升高为-5℃。崔玲[21]以 2 号调合油为基础(2 号调合油组分即催汽:甲醇:裂汽:异丁醇 = 74:5:20:1)。当水含量由 283 ppm 增至 1220 ppm 时,相分层温度由-32℃升高到 0℃。助溶剂的加入能改善甲醇 - 汽油含水体系的相稳定性。张楠嵩等[22]通过分别在 15℃及-25℃的温度环境中,对含有不同添加剂的甲醇汽油 M5、M15 以及 M30 进行调和发现:在 15℃下,水含量的增加会使各甲醇 - 汽油体系所需添加剂的用量逐渐增大。对比 1%与 5%两种水含量的情况,添加剂用量后者比前者增加了接近 10 倍。此外,甲醇 - 汽油中甲醇含量也对体系的耐水性也会造成影响[23] [24]。王幼慧[25]发现当含水量大于 300 ppm 时甲醇 - 催化重整汽油调合油的相分离温度随甲醇比例的增加而下降,水含量小于 300 ppm 时则相反。甲醇 - 催化裂化汽油的调合油中也有同样的规律,但水含量约以 500 ppm 为界。工业甲醇中含水量不一,并且甲醇在存储过程中容易吸水,这都对甲醇 - 汽油的调配造成不良影响,因此,需要在调配前严格检测甲醇的含水量。

2.4. 助溶剂

液体互溶遵循“相似相溶”的原理,即溶剂和溶剂分子间力与溶质和溶质分子间力近似相等,则两相互溶性好[26] [27]。目前,甲醇 - 汽油所用的助溶剂有醚类、酮类、高级醇类、低碳杂醇类、脂肪烃类、脂肪酸类、芳香族化合物类、非离子表面活性剂类、缩醛(酮)类、天然油脂衍生物类、脘类、聚醚胺类、酯类。由于种类繁多,在选择助溶剂时在考虑其助溶效果的同时,还要考虑对其他性能的影响,尽量筛选出兼具其他功能的多功能型添加剂。

2.4.1. 醚类

醚类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括甲基叔丁基醚、仲丁基甲醚类,或者是二者的混合;以及乙二醇二乙醚、乙二醇一甲醚类和四氢呋喃类等。一般单独采用醚类化合物为助溶剂时用量在 5%~15%之间,而加入醇类化合物后醚类助溶剂的量可以降低到 4%以下。宋树新等[28]开发的甲基叔丁基醚、仲丁基甲醚助溶剂。当含量为 5%~15%时,可以将汽油组份油为 65%~85%、甲醇为 10%~20%的甲醇 - 汽油体系,相稳定温度降低到相对较低值。姜彬等[29]采用乙二醇二乙醚和乙二醇一甲醚为助溶剂,加入少量醇做助剂,能使助溶剂量降低到 2%~4%。醚类助溶剂应用时有很好的相溶性和冷起动性、不污染环境、生产成本低、与无铅汽油相比有较高的应用价值和经济价值。

2.4.2. 酮类

酮类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括丙酮、丁酮等。张明全[30]发明了以丙酮作为助溶剂,当含量在 4%~8%

时, 可以将甲醇 40%~60%、商品汽油 20%~60%的甲醇 - 汽油体系, 相稳定温度降低到相对较低值。酮类助溶剂具有不分层、无气阻、抗爆性能好优点。

2.4.3. 脂肪醇类

脂肪醇类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括丙醇、异戊醇、正丁醇、异丁醇、戊醇、己醇、庚醇等。张洁等[31]考察系列正构脂肪醇助溶剂对甲醇 - 直馏汽油体系相稳定的影响。结果发现, C4-C10 正构醇对甲醇 - 直馏汽油体系的相稳定作用效果远好于低碳醇, 并且该相稳定作用还与正构醇的 HLB 值以及体系中甲醇所占比例有关; 在 M15 和 M85 体系中以正己醇作用效果最好, 在 M30, M50, M65 体系中以正癸醇作用效果最好; 随着正构醇 HLB 值减小其对相同甲醇比例的甲醇 - 直馏汽油体系相稳定作用增强, 随着体系中甲醇比例增大同一正构醇对体系相稳定作用逐渐减弱。

低碳杂醇类为杂醇油提炼异戊醇后的剩余物, 包括正丙醇、异丁醇、正丁醇、异戊醇、戊醇等混合物[32]。研究表明: 添加少量杂醇就能显著地改善甲醇 - 汽油混合燃料的低温互溶性, 在-10℃时, 杂醇用量也只有 5.6%, 杂醇的增溶效果略优于正丁醇, 同时, 加入杂醇后饱和蒸汽压明显降低, 最大值为 61 kPa, 低于 SYB 所规定的汽油标准, 可抑制气阻的形成, 杂醇对提高辛烷值与甲醇大体相当。

2.4.4. 酯类

酯类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括脂肪醇与脂肪酸、无机酸合成的酯类。张洁等人系统研究过一系列乙酸酯作助溶剂对甲醇 - 直馏汽油体系相稳定性的影响, 发现在实验温度-30℃~40℃范围内, C3-C7 乙酸酯皆对 M15、M30、M50、M65 不含水和含水甲醇 - 直馏汽油体系有一定的助溶效果; 乙酸丁酯和乙酸戊酯相比于其它酯对各不含水体系有较好的助溶效果, 在加量约 5%时开始产生助溶效果, 约 10%时保持体系在 0℃处于相稳定状态; 乙酸异戊酯相比于其它酯对各含水体系有较好的助溶效果, 特别是对 M50 和 M65 两含水体系, 分别在加量约 17%和 13%时开始产生助溶效果, 约 30%和 20%时保持体系在 0℃处于相稳定状态[33]。Anders Jonsson 等[34]研究了以脂肪醇与无机酸亚硝酸合成的酯类亚硝酸甲酯作为助溶剂, 能显著地改善甲醇 - 汽油混合燃料的低温互溶性。

2.4.5. 烃类

脂肪烃类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括饱和烷烃或环烷烃, 包括 2-甲基丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等。张成如[35]发明了以正己烷作为助溶剂, 加入 5~10 份表面活性剂作为助剂, 能使助溶剂量降低到 30 份左右。但其中高碳饱和烷烃或环烷烃组成, 存在成本问题, 增加了甲醇 - 汽油的造价。使用该发明的甲醇汽油复合添加剂调和制成的甲醇 - 汽油, 具有稳定性好、便于储运且长时间和低温存放也不发生相分离和沉淀现象的特点。

芳香烃类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括苯、甲苯、二甲苯等。付文慧[11]等发现甲苯可以改善甲醇 - 汽油的抗水性能和低温稳定性, 减少助溶剂的用量。张柏义[36]发明一种甲醇汽油, 采用 0.5%~1.5%的二甲苯作为助溶剂。它具有集抗爆性好, 稳定性好, 不具腐蚀性和造价低等优点。陈庆福等[37]发明了 M10-M80 甲醇汽油及 MxEx 双醇汽油的制备方法, 其组成是基础油加甲醇、乙醇和添加剂。添加剂组成为: 苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、异丁醇、叔丁醇、异丙醇、T501、PEA。采用该发明技术制备的甲醇 - 汽油和双醇汽油性能稳定, 长期存放不分层、不变质、动力性能好、环保, 与同标号汽油比较, 尾气排放仅为国标油的百分之一[38]。

2.4.6. 脂肪酸类

脂肪酸类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括油酸、环烷酸等。王建业[39]在专利中公开了以油酸作为助溶剂, 加入 5%~20%MTBE 作为助剂, 能使助溶剂量降低到 10%左右。油酸能起到互溶效果, 促进甲醇 - 汽油的稳定周期, 可满足使用要求。但油酸是一种酸性物质, 加入甲醇 - 汽油中对存储和发动机燃烧不利。

2.4.7. 非离子表面活性剂类

非离子表面活性剂类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括吐温(Tween)系列、司班(Span)系列、脂肪醇聚氧乙烯醚。向胜树[40]发明了以吐温-20 或吐温-80 作为助溶剂, 加入 1%~2.2%叔丁醇作为助剂, 能使助溶剂量降低到 0.3%~1.8%。该发明耐水性好, 甲醇掺入量大, 使用中不分层、稳定性好; 用于汽油发动机, 结构不作改动, 燃烧效果好, 产生的一氧化碳和氮氧化合物量较汽油明显降低, 利于环境保护, 是较为理想的车用替代燃料。

翟雁萍[41]发明了以脂肪醇聚氧乙烯醚作为助溶剂, 加入一定量醚、醇作为助剂, 能使助溶剂量降低到 0.1%~10%。加入该发明的组合物用于甲醇和汽油混配, 使之互溶性好, 且可提高甲醇 - 汽油和相关理化性能。

2.4.8. 缩醛(酮)类

缩醛(酮)类甲醇 - 汽油助溶剂主要包括乙氧基甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷等。以乙醇、甲醇以及 30% 甲醛水溶液为原料, 强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst35 为催化剂, 通过缩醛反应制备乙氧基甲氧基甲烷, 可用作甲醇 - 汽油的增溶剂。该制备方法步骤简单、原料易得、转化率较高、分离方式简易可行, 适宜于实现工业化生产[42]。胡教平[43]采用二甲氧基甲烷作为添加剂, 将甲醇含量提高到 50%~65%, 并提高了甲醇 - 汽油的贮存稳定性。从调整油、机配伍条件入手, 解决了因甲醇热值低随其含量增加甲醇 - 汽油的动力性, 经济性下降的矛盾, 提高了实用性。由于其汽油含量仅占 25%左右。如能得以推广, 可使车用汽油产量从现基础上增加三倍。

2.4.9. 天然油脂衍生物类

天然油脂衍生物类甲醇 - 汽油助溶剂主要是脂肪酸甲酯, 即生物柴油, 生物柴油一端具有与汽油结构相近的长链烷基, 一端具有与甲醇结构相近的甲酯基, 因而可以作为甲醇 - 汽油的相稳定剂。李搏等[44]开发的生物柴油助溶剂, 当含量为 1%~5%时, 可以将石化汽油 65%~90%、甲醇 9%~30%的甲醇 - 汽油体系, 相稳定温度降低到相对较低值。该发明具有成本较低、低温冷启动好、夏天不气阻、对橡胶不腐蚀等特点, 同时将生物柴油产业与甲醇 - 汽油产业贯穿, 有利于促进替代能源的全面发展。

2.4.10. 脒类

脒类甲醇 - 汽油助溶剂主要有正庚脒等。正庚脒是一种在碳原子上连有一个氨基和一个亚氨基的化合物, 烃基端作为疏水基, 易溶于有机相, 脒基端作为亲水基, 易溶于水相或极性较大的有机相。甲醇 - 汽油加入脒后, 相当于在烃类和醇分子之间架设了一座分子连接桥, 增加了相平衡的稳定性, 使互溶能力增强。在敞口体系中, 加入脒互溶剂配制的甲醇 - 汽油 48 小时仍可保持相平衡。任涛[45]采用脒类互溶添加剂以解决醇类汽油分层问题。采用的技术方案是: 异丁醇 5~12 份、异戊醇 5~12 份、正庚脒 0.5~1.5 份、抗溶胀剂 1~5 份。该体系中添加水分高达 6%时仍然稳定, 提高了生产、运输和储存中的稳定性。

2.4.11. 聚醚胺类

李治等[46]研究了一种聚醚胺及其生产方法。它能使甲醇 - 汽油的互溶抗水性、防止气阻、酸中和能力同时获得提高, 甲醇 - 汽油的添加剂配方和生产过程得以简化。该聚醚胺由己胺和环氧乙烷加成而得, 实验表明, 它与占总重量 2%~3%的丁醇或者辛醇其中的一种合用, 可使甲醇 - 汽油抗水能力达到 1%~2%。

3. 甲醇 - 汽油挥发性影响因素及降气阻剂

甲醇的饱和蒸气压比汽油低, 与汽油中的轻组分形成饱和蒸气压大的共沸物, 从而使甲醇 - 汽油的挥发性变好。但是汽油蒸发过快也会带来两个问题: 一是汽油机供给系统易产生气阻, 即汽油蒸汽阻滞

了汽油的供给使正常供油中断；二是汽油在储存、运输中增加了损耗[47]-[49]。可以通过加入降气阻剂解决甲醇 - 汽油的蒸发性问题[50]。

3.1. 甲醇的含量对甲醇 - 汽油蒸发性影响

甲醇含量对甲醇 - 汽油蒸气压有很大影响。王明清等[51] [52]研究了 93#汽油以及用其配制的不同比例甲醇 - 汽油的饱和蒸气压发现饱和蒸气压随甲醇含量增加的变化趋势是先增大后减小。加入 10% 体积的甲醇，饱和蒸气压达到最大值，甲醇含量在 15%~30% 变化时，饱和蒸气压变化不大，接近纯汽油的饱和蒸气压，即在低比例甲醇时需要调控饱和蒸气压，高比例时无需调控。

3.2. 汽油组分对甲醇 - 汽油蒸发性影响

汽油组分对甲醇 - 汽油蒸发性的影响显著，汽油组分中物质其相对分子质量较大，其对体系蒸气压降低贡献越大。罗陶涛[53]考察了基础汽油的饱和蒸气压。芳构化汽油、醚化汽油、重催化汽油 10% 内的蒸馏图相对较低，重化汽油相对较高。因而重化汽油对于甲醇 - 汽油的蒸气压降低具有很大的贡献，将其加入其它汽油可以部分解决气阻问题。因此，需要针对具体的汽油产品选择合适的添加剂控制蒸气压。

3.3. 甲醇 - 汽油降气阻剂

3.3.1. 脂肪醛、酮、醚类

脂肪醛、酮、醚类降气阻剂，主要包括甲基叔丁基酮、二甲基乙二酮、三甲基环己酮、异戊醛、异丁醛、辛醛、二丁醚、二异丙醚等组成。脂肪醚类降气阻剂，主要包括。酮类、醛类、醚类等物质，能与甲醇的羟基形成氢键，可使甲醇 - 汽油的馏程第一滴(即初馏点)温度升高。从而改变甲醇 - 汽油的蒸气压，有效的解决了甲醇 - 汽油的气阻问题。占小玲[54]发明一种甲醇 - 汽油降气阻剂，其组分及重量百分比为脂肪酮 80%~90%、吗琳类 4%~12%、脂肪醛 3%~8%、脂肪醚 2%~6%。其中脂肪酮为甲基叔丁基酮；吗琳类为吗琳；脂肪醛为异戊醛；脂肪醚为二丁醚。温度升高效果显著，加剂前后馏出温度趋于不同值，可明显的降低气阻率。其发明的复合配方，比现有的技术单一组分效果明显。有效的抑制了饱和蒸气压的升高，降低了甲醇 - 汽油的气阻发生。在无须调制基础汽油的饱和蒸气压情况下，直接加入降气阻剂即可使甲醇 - 汽油达到国家标准，对全面普及甲醇 - 汽油带来重要实用价值。

3.3.2. 缩醛(酮)类

缩醛(酮)类降气阻剂，主要有丙三醇环缩醛酮、丙三醇环缩醛醚。商红岩等[55]发明一种作为甲醇 - 汽油添加剂的丙三醇环缩醛(酮)醚。该发明充分利用低附加值的丙三醇为基础原料，合成出不含氮和硫的、清洁的甲醇 - 汽油添加剂丙三醇环缩醛(酮)醚，将丙三醇环缩醛(酮)醚与市售甲醇 - 汽油按照 0.5~5:100 的重量份比混合后，能使甲醇 - 汽油在 $-20^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下保持稳定不发生相分离，同时甲醇 - 汽油的雷德法饱和蒸气压低于 72 kPa，并且随着缩醛酮上取代基碳链增长，甲醇 - 汽油体系蒸气压呈现出降低的趋势。

丙三醇环缩醛(酮)醚的制备方法中使用的卤代烃的碳原子数(R1、R2)为 1~2 时，潜热值低，丙三醇环缩醛(酮)醚作为添加剂与甲醇 - 汽油混合以后具有一定的挥发特性，可使甲醇 - 汽油在低温条件下保持两相稳定，所以可以提高甲醇 - 汽油的冷启动性能。在冬季强调的是汽油的挥发特性要好，这样才有良好的低温启动性。而碳原子数低的丙三醇环缩醛(酮)醚(R = 1~2)的挥发特性要高于碳原子数大的丙三醇环缩醛(酮)醚(R > 3)。GB17930-2006 车用汽油的技术指标规定在冬季 11 月 1 日~4 月 30 日汽油燃料的饱和蒸气压不大于 88 kPa 即可。

使用的所述卤代烃的碳原子数为 3~5 时, 调整了甲醇-汽油组成比例, 破坏了甲醇与轻组分的共沸体系, 可用于降低甲醇-汽油的饱和蒸气压, 添加量为 5%~10% 时可降低饱和蒸气压 3~4 个单位, 所以可以降低甲醇-汽油的饱和蒸气压, 可以使甲醇-汽油的饱和蒸气压低于 74 kPa, 满足 GB17930-2006 车用汽油的技术标准(夏季 5 月 1 日~10 月 30 日)。其发明的含所合成丙三醇环缩醛(酮)醚的甲醇汽油, 低温冷启动性能优良, 并且可以解决在高温环境下汽车发动机使用甲醇-汽油可能产生的气阻问题。

3.3.3. 天然油脂衍生物类

天然油脂衍生物类降气阻剂, 主要包括脂肪酸甲酯(生物柴油)类、C8-C18 脂肪醇类。李搏等[44]发明公开了一种高性能甲醇-汽油, 由下述体积份的原料制得: 石化汽油 65~90 份、甲醇 9~30 份、生物柴油 1~5 份。该发明具有成本较低、低温冷启动好、夏天不气阻、对橡胶不腐蚀。实施例中将 3 L 甲醇加入到小型反应釜中, 然后再加入 0.6 L 生物柴油, 搅拌均匀, 得变性醇混合液, 在混合液中加入 16.4 L 石化汽油, 充分混合均匀, 即得甲醇-汽油。所得产品经贵州省产品质量检验检测院检测, 体系馏程即 50% 蒸发温度为 86℃, 夏天使用时不产生气阻; 11 月 1 日至 3 月 31 日, 在-20℃ 条件下, 4 小时后, 体系清亮透明, 无相分离; 向体系加水 0.15%, 振荡 5 min 后, 体系清亮透明且无相分离。

汤颖等[56]发明了一种环保复合型甲醇汽油, 采用了蓖麻油和由蓖麻油制备的生物柴油辅以碳酸二甲酯、二甲醚和丙炔醇作为添加剂。该体系在 40℃ 到-20℃ 下保持稳定不分层, 饱和蒸气压能控制在 50 kPa 以内, 有效地降低气阻倾向。由于本发明主要采用蓖麻油和由蓖麻油制备的生物柴油作为甲醇汽油的助溶剂和降气阻剂, 同时避免使用非环保性的添加剂, 保证燃料的环保性, 能够有效地降低生产成本, 提高经济效益。

3.3.4. 聚醚胺类降气阻剂

李治等[46]发明了一种聚醚胺及其生产方法, 能使甲醇-汽油的互溶抗水性、防止气阻、酸中和能力同时获得提高。该聚醚胺由己胺和环氧乙烷加成而得, 实验表明, 它与(占总重量 7%~8%) 200# 溶剂油或者 C9 芳烃其中的一种合用, 可使饱和蒸气压小于 65 kPa。该聚醚胺的应用, 提供了一种简便、高效、较低成本的甲醇-汽油生产方法。

汤颖等[56]发明了一种环保复合型甲醇-汽油, 采用了蓖麻油和由蓖麻油制备的生物柴油辅以碳酸二甲酯、二甲醚和丙炔醇作为添加剂。该体系在 40℃ 到-20℃ 下保持稳定不分层, 饱和蒸气压能控制在 50 kPa 以内, 有效地降低气阻倾向。由于本发明主要采用蓖麻油和由蓖麻油制备的生物柴油作为甲醇-汽油的助溶剂和降气阻剂, 同时避免使用非环保性的添加剂, 保证燃料的环保性, 能够有效地降低生产成本, 提高经济效益。

3.3.5. 酯类降气阻剂

酯类降气阻剂, 主要包括甲酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、酒石酸酯、乙醇酸酯等。李国钦等[57]发明一种多功能醇燃料添加剂, 包括按体积份计算的以下组分: 助溶剂包括高碳的饱和烷烃、异丙醚、2-甲基丙醇、四氢呋喃为 50~60 份; 降气阻剂包括甲酸乙酯、乙酰乙酸乙酯为 0~15 份; 腐蚀抑制剂包括丙炔醇、羟基丁二酸乙酯、N-甲基吗琳、环己胺为 5~10 份、清净分散剂包括 1-丙醇、2-丙醇、双戊烯为 0~30 份、橡胶增塑剂碳酸二甲酯为 0~10 份。具有辛烷值高, 动力性强, 稳定性好, 互溶性佳的特点, 能有效抑制金属腐蚀, 改善油品清洁性, 解决气阻问题, 具有环保、节能的优点。张洁、汤颖[58] [59]等发明了醇酯型的甲醇汽油添加剂, 该类添加剂通过乙醇酸、酒石酸等羟基羧酸与醇的酯化反应制备系列羟基羧酸酯, 用作甲醇汽油添加剂, 可以显著降低 M15、M30 的饱和蒸气压, 加量在小于 1% 时可将饱和蒸气压降至 60 kPa 以内。此外, 该类添加剂对甲醇汽油还具有一定的相稳定作用。

4. 结论与展望

目前, 甲醇汽油的相稳定剂和降气阻剂种类及其组合形式繁多, 但是缺乏系统的添加剂结构与作用效能的关系研究, 并且由于各地汽油组分的差异导致添加剂的作用效果也差异较大。此外, 甲醇 - 汽油中除了添加相稳定剂和降气阻剂还需要添加缓蚀剂、清净剂、助燃剂、抗爆剂等多种添加剂, 一方面增加生产成本, 另一方面添加剂之间有可能产生不良影响。因此, 今后甲醇 - 汽油添加剂的研究方向将是开发兼具两种或者更多功能的多功能型添加剂, 有利于简化甲醇 - 汽油体系、降低生产成本、促进甲醇 - 汽油的推广应用。

基金项目

国家自然科学基金项目(21306149)和陕西省教育厅科研计划项目(2013JK0646)。

参考文献 (References)

- [1] 刘俊, 杨鲲鹏 (2006) 甲醇燃料的研究现状及发展前景. *新疆石油科技*, **1**, 74-77.
- [2] 安增虎, 陈小飞 (2001) 甲醇汽油发展及应用. *河北化工*, **5**, 58-59.
- [3] Maeda, A. and Seko, T. (1998) Effect of Hydrocarbon Compositions in the M85 Fuel on Catalytic Conversion. *Catalysis Today*, **45**, 58-59.
- [4] Bleischwitz, R. and Bader, N. (2010) Policies for the Transition towards a Hydrogen Economy: The EU Case. *Energy Policy*, **38**, 5388-5398.
- [5] Williams, R. and Ray, J.H. (1991) Impact of methanol fuel blends on activated carbon performance. *The Transportation Research Board (TRB) Annual Meeting*, Washington DC, 5 July 1991, 153-162.
- [6] 张凤岐 (2010) 甲醇汽油推广前景的初探. *山西能源与节能*, **1**, 36-37.
- [7] 刘筠 (2009) 甲醇及乙醇替代汽油的经济效益和社会效益分析. *科技信息*, **4**, 36-37.
- [8] Nasrollahi, F., Roodpeyma, Sh. and Vakili-Nezhaad, G.R. (2009) Liquid-liquid equilibrium calculations for methanol-gasoline blends using continuous thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria*, **284**, 1-9.
- [9] 沈燕华 (2010) 国外甲醇汽油的发展与启示. *中外能源*, **12**, 23-27.
- [10] 张洁, 杨程程, 汤颖 (2011) 甲醇汽油稳定性及清净性研究进展. *精细石油化工*, **4**, 66-72.
- [11] 付文慧, 张寿增, 陆婉珍 (2011) 甲醇 - 汽油互溶性的研究. *石油学报*, **3**, 69-78.
- [12] 周瑞, 黄凤林, 倪炳华 (2011) 甲醇汽油的稳定性能研究. *西安文理学院学报: 自然科学版*, **1**, 64-67.
- [13] 许世海, 刘晓, 秦敏 (2008) 甲醇汽油的挥发性与气阻倾向研究. *车用发动机*, **3**, 90-92.
- [14] 梁玮 (2006) 甲醇汽油的研究开发及应用现状. *中外能源*, **2**, 95-96.
- [15] 杨学军, 朱军, 李继中 (1995) MTBE 作为甲醇汽油助溶剂的研究. *化学工程师*, **3**, 8-11.
- [16] 王芸志, 司利增 (2006) 车用甲醇汽油的理化性能研究. 硕士论文, 长安大学, 西安.
- [17] 曹国忠, 谭世语 (2008) 甲醇汽油及其应用性能研究. 硕士论文, 重庆大学, 重庆.
- [18] Osten, D.W. and Sell, N.J. (1983) Methanol-gasoline blends: Blending agents to prevent phase separation. *Fuel*, **62**, 268-270.
- [19] 朱清江, 司利增 (2006) 车用甲醇汽油的理化性能研究. 硕士论文, 长安大学, 西安.
- [20] Lykov, O.P. (1994) Stabilization of methanol-containing gasoline. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, **30**, 64-68.
- [21] 崔玲 (1987) M5 甲醇汽油的研究. *齐鲁石油化工*, **4**, 13-16.
- [22] 张楠嵩, 熊云, 刘汉臣 (2011) M5 甲醇汽油添加剂的研制与应用. *中国储运*, **5**, 13-16.
- [23] Lee, R.C. and Parrish, W.R. (1989) Feasibility of stabilizing water-methanol-gasoline mixtures by emulsification. *Fuel*, **68**, 1429-1433.
- [24] 宋家龙, 赫家衡 (2014) 中 - 低比例甲醇汽油应用性能研究. 硕士论文, 华东理工大学, 上海.
- [25] 王幼慧 (1998) 甲醇作为汽油调合组分的特性. *石油炼制*, **10**, 33-37.

- [26] 常志鹏, 陈浩, 刘宗海 (1987) 国内甲醇汽油的应用进展及思考. *精细与专用化学品*, **3**, 5-6.
- [27] 杜秋龙, 黑斌权, 屈鹏飞, 宋娜, 王姗姗, 杨长春, 汤颖 (2013) 醚对甲醇 - 直馏汽油体系稳定性及清净性影响研究. *化工技术与开发*, **11**, 10-15.
- [28] 宋树新, 王志发 (2002) 车用甲醇汽油. 中国专利: 1332227A.
- [29] 姜彬 (2006) 车用甲醇汽油. 中国专利: 1743432A.
- [30] 张明全 (2003) 车用清洁甲醇汽油. 中国专利: 1400290A.
- [31] 张洁, 杨程程, 汤颖, 陈刚 (2012) 正构醇对甲醇 - 直馏汽油体系相稳定影响规律研究. *石油炼制与化工*, **11**, 16-21.
- [32] 胡教平 (1987) 高含量甲醇汽油. 中国专利: 86104230A.
- [33] 张洁, 杨程程, 陈刚, 汤颖 (2012) 乙酸酯对甲醇 - 直馏汽油体系相稳定性的影响. *石油炼制与化工*, **7**, 56-59.
- [34] Jonsson, A., Berg, S. and Bertilsson, B.M. (1979) Methylnitrite in the exhaust from a methanol-gasoline fueled automobile. *Chemosphere*, **8**, 835-841.
- [35] 张成如 (2010) 一种甲醇汽油复合添加剂及制备方法. 中国专利: 101705122A.
- [36] 张柏义 (2002) 一种甲醇汽油. 中国专利: 1371963A.
- [37] 陈庆福, 王建业 (2006) 甲醇汽油及 MxEx 双醇汽油的制备方法. 中国专利: 1821359A.
- [38] Olah, G.A., Hills, B. and Surya Prakash, G.K. (2009) Environmentally friendly ternary transportation flex-Fuel of gasoline, Methanol and Bioethanol. United States Patent No. US20090172997A1.
- [39] 王建业 (2007) 一种 M80-M90, E80-E90 醇基车用燃料添加剂的制备方法. 中国专利: 1916126A.
- [40] 向胜树 (2002) 一种车用甲醇汽油. 中国专利: 1364856A.
- [41] 翟雁萍 (2006) 配制甲醇汽油的助溶剂组合物. 中国专利: 1740283A.
- [42] 车春玲 (2011) 一种甲醇汽油增溶剂. 中国专利: 200910230802.
- [43] 胡教平 (1987) 高含量甲醇汽油. 中国专利: 86104230A.
- [44] 李搏 (2010) 高性能甲醇汽油及其制备方法. 中国专利: 86104230A.
- [45] 任涛, 孟庆凯, 孟宪伟 (2007) 醇类燃料互溶添加剂. 中国专利: 101037625A.
- [46] 李治, 陈瑛 (2011) 一种聚醚胺及其生产方法和在甲醇汽油中的应用. 中国专利: 101948396A.
- [47] Tachiki, K. (1994) Gasoline-blended methanol fuel for internal combustion engines. United States Patent No. US005338321A.
- [48] Guo, H.J. (2002) Development of gasoline detergent additive research. *Polymer Material Science and Engineering*, **18**, 171-175.
- [49] 何萍 (2010) 甲醇汽油添加剂的研究及应用. 硕士论文, 辽宁师范大学, 大连.
- [50] 华洪基 (2003) 甲醇汽油的研制及应用. 硕士论文, 西南石油学院, 成都.
- [51] Neroorlcar, K. and Schmidt, D. (2011) Modeling of vapor-liquid equilibrium of gasoline-ethanol blended fuels for flash boiling simulations. *Fuel*, **90**, 665-673.
- [52] 王明清, 胡玉斌 (2012) 低比例甲醇汽油的蒸发性研究. *广州化工*, **2**, 87-88.
- [53] 罗陶涛, 杨林, 杨世光 (2012) 基础汽油对甲醇汽油气阻影响研究. *化工时刊*, **4**, 3-4.
- [54] 占小玲 (2010) 一种甲醇汽油降气阻剂. 中国专利: 200910160503.
- [55] 商红岩, 林殷平 (2011) 一种甲醇汽油添加剂及其制备方法与应用. 中国专利: 102031104A.
- [56] 汤颖, 张洁, 冯超, 钟文静, 孔一 (2013) 一种环保复合型甲醇汽油的制备方法. 中国专利: 201310064713X.
- [57] 李国钦, 李威威, 师晓艳 (2008) 高比例甲醇汽油. 中国专利: 101285010A.
- [58] 张洁, 汤颖 (2006) 一种环保复合型甲醇汽油的制备方法. 中国专利: 201210184252.5.
- [59] 汤颖, 张洁, 陈刚 (2006) 一种多功能甲醇 - 汽油添加剂的制备方法. 中国专利: 201210184236.6.