

大豆油甲酯-柴油混合燃料特性研究

宋建桐, 吕江毅, 黎兰豪崎, 朱春红

(北京电子科技职业学院, 北京 100026)

摘要:近年来,生物柴油作为一种无毒的、可生物降解的、可再生的柴油机代用燃料倍受关注。为优化生物柴油的应用,对比分析了大豆油甲酯生物柴油与柴油混合液的低温流动性、雾化和蒸发性、安定性、腐蚀性、清洁性和互溶性。结果表明:与柴油相比,B5、B10、B15、B20、B25 和 B30 的凝点和冷滤点保持不变;闪点、20℃运动粘度、40℃运动粘度、密度和 50% 馏出温度分别平均增加 26.8%、7.2%、10.8%、1.3% 和 12.6%,而 90% 和 95% 馏出温度基本不变;胶质和残碳分别平均增加 62.3% 和 6.5%;硫含量平均降低 15.7%,但酸度平均升高 4.1%;灰分平均增加 22.7%,但机械杂质平均降低 13.7%。经分析,大豆油甲酯生物柴油与柴油混合液基本符合国家标准 GB252-2000 对轻柴油的要求。

关键词:生物柴油;大豆油甲酯;燃料特性;代用燃料;理化特性

中图分类号:U473.19 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2008)06-1041-04

Fuel Properties of Soybean-Oil-Methyl-Ester-Diesel Blends

SONG Jian-tong, LU Jiang-yi, LILAN Hao-qi, ZHU Chun-hong

(Beijing Electronic Science and Technology Vocational College, Beijing 100026, China)

Abstract: Biodiesel is receiving attention as an alternative, non-toxic, biodegradable and renewable diesel fuel recently. In order to optimize the application of biodiesel, the low-temperature fluidity, pulverization, evaporation, invariability, erosion capability, cleanliness and mutual solubility of soybean oil methyl ester with different blend ratios were compared and analyzed. Experiment result showed that compared with diesel fuel, B5, B10, B15, B20, B25, and B30 had no change for solidifying point and cold filter plugging point. Flash point, kinematic viscosity at 20℃ and 40℃, density and distillation temperature at 50% increased averagely by 26.8%, 7.2% and 10.8%, 1.3% and 12.6%, respectively, but distillation temperature was not obviously variable at 90% and 95%. Gelatine and carbon residue increased averagely by 62.3% and 6.5%, respectively. Sulphur content reduced averagely by 15.7%, but acidity increased averagely by 4.1%. Ash content increases averagely by 22.7%, but mechanical impurity reduced averagely by 13.7%. As conclusion soybean-oil-methyl-ester-diesel blends conform to the standard GB252-2000 of China.

Key words: Biodiesel; Soybean oil methyl ester; Fuel properties; Alternative fuel; Physicochemical property

生物柴油是以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂,以及动物脂肪、餐饮废油等为原料油,通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料。生物柴油是一种很具潜力的、可再生的、清洁的代用燃料,各个国家均在大力发展,但目前由于价格等多方面的原因,纯生物柴油的应用较少,大多是以一定比例与石化柴油相混合,形成生物柴油-柴油混合液。

以大豆油甲酯生物柴油和 0#柴油作为试验用油,对比研究了低比例生物柴油-柴油混合液的低温

流动性、雾化和蒸发性、安定性、腐蚀性、清洁性和互溶性,为低比例生物柴油-柴油混合液在柴油发动机的优化应用提供了理论基础。

1 试验设计

1.1 生物柴油混合液

所用大豆油甲酯生物柴油与 0#柴油的理化性质对比见表 1。

所用生物柴油-柴油混合液是按质量掺混比混合,分别含生物柴油 0(纯柴油)、5%、10%、15%、

收稿日期:2008-06-05

基金项目:北京电子科技职业学院院内课题资助项目(08QK006)。

作者简介:宋建桐(1980-),男,讲师,硕士研究生,现主要从事汽车代用燃料应用研究。E-mail:tjsjt@126.com。

20%、25%和30%，依次记为B0、B5、B10、B15、B20、B25和B30。

表1 燃料性质
Table1 Fuel properties

特性 Property	0#柴油(B0) 0# Diesel	大豆油甲酯(B100) Soybean oil methyl ester
20℃时密度 Specific gravity at 20℃/ g · mL ⁻¹	0.798	0.875
冷滤点 Cold filter plugging point/℃	3	1
凝点 Solidifying point/℃	-6	-1
闪点 Flash point/℃	64	140
40℃时运动粘度 Kinematic viscosity at 40℃/ mm ² · s ⁻¹	2.84	5.06
十六烷值 Cetane number	≥49	≥56
氧含量 Oxygen content/wt%	0.4	10.1
理论空燃比 Theoretical air-fuel ratio/kg · kg ⁻¹	14.33	12.29
质量低热值 Net heating value/MJ · kg ⁻¹	42.77	36.94
铜片腐蚀等级 Copper corrosion	<1	1a
硫含量 Sulphur content/wt%	0.0274	0.0102
残碳 Carbon residue/wt%	0.178	0.244
机械杂质 Mechanical impurities/%	0.028	0.002
灰份 Ash/%	0.055	0.225

1.2 测定方法

凝点、冷滤点、馏程、闪点、运动黏度、密度、胶质、10% 蒸余物残碳、硫含量、酸度、铜片腐蚀性实验、水分、灰分以及机械杂质的测定方法参照相应国家标准^[1-14]。

2 结果与分析

2.1 低温流动性对比

不同掺混比下，凝点和冷滤点对比如图1所示。与柴油相比，随掺混比的增大，混合液的凝点和冷滤点均没有发生变化。凝点是衡量生物柴油低温性能的常用指标。如果燃料的低温性能不好，将严重影响发动机的工作或造成事故。液体燃料的低温性还

和燃料的贮存运输还有密切的关系^[15-16]。只有低温性良好的燃料才能保证在低温下顺利地装卸和远距离输送^[17]。

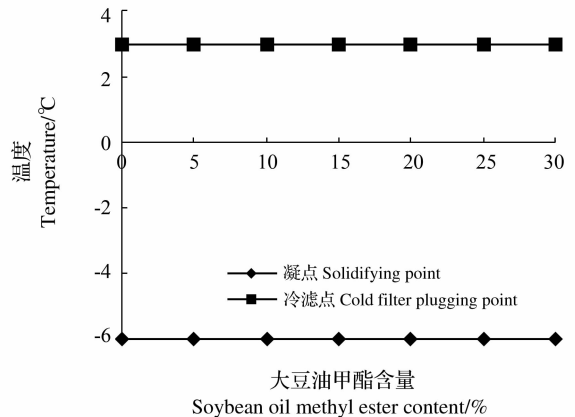


图1 低温流动性对比

Fig. 1 Low-temperature fluidity

生物柴油的凝点和冷滤点均比柴油高，见表1，而混合液的凝点和冷滤点并没有随混合比的增大，而升高。其主要原因是生物柴油-柴油掺混比较小，并不能大幅度改变柴油的凝点和冷滤点。另外，所用温度计的最小刻度为1℃，并不能观察出凝点微小的变化。

2.2 雾化与蒸发对比

不同掺混比下，馏出温度和闪点对比如图2a所示。与柴油相比，随掺混比的增大，混合液的50%馏出温度平均升高12.6%，90%和95%的馏出温度基本不变；混合液闪点呈线性升高，平均升高26.8%。因为生物柴油的碳链主要为C₁₄~C₂₀，密度大(如图2b所示)，挥发性差，所以闪点高。这有利于运输、存储及使用安全等。

运动粘度和密度的对比如图2b所示。混合液的密度呈线性升高，平均升高1.3%。因为生物柴油中含有长碳链，其分子质量大。这也说明生物柴油可以与0#柴油以任意比例掺合。随温度的升高，混合液密度降低。

温度升高，生物柴油的一部分碳链就会断开，相对分子也会变小，分子质量变小；混合液的运动粘度增大；随温度的升高，混合液运动粘度降低。与柴油相比，混合液20℃运动粘度平均升高7.2%，40℃运动粘度平均升高10.8%。相同混合液，温度越高，粘度越低，而且40℃时的趋势比20℃时的更平缓些，这说明温度越高粘度降低的幅度越大。粘度增大，低温流动性变差，但润滑改善，可减少机件的摩

擦损耗^[15,18]。另外,生物柴油的运动粘度对它在柴油机中供油量的大小及雾化的好坏还有密切的关

系,所以生物柴油的运动粘度应该适当,过大过小都会对柴油发动机的工作造成不良影响^[19]。

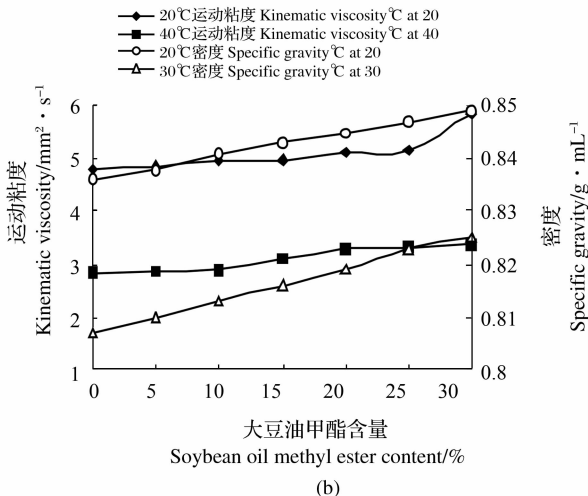
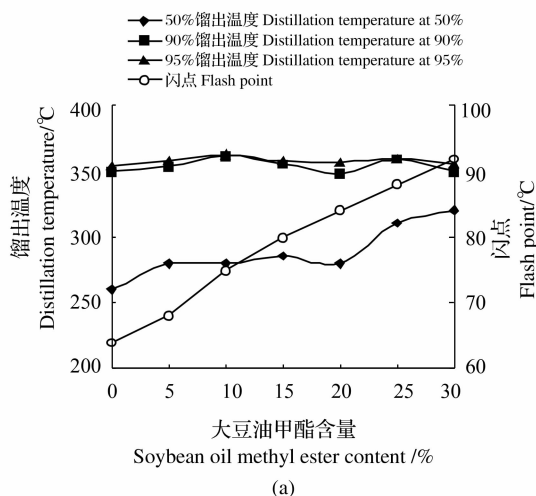


图2 雾化与蒸发性对比

Fig. 2 Pulverization and evaporation

2.3 安定性对比

不同掺混比下,胶质和残碳对比如图3所示。随掺混比的增大,混合液的胶质含量增大,平均增加62.3%。因为植物油含有大量的不饱和脂肪酸,不饱和脂肪酸容易被空气氧化生成胶质。另一方面,生物柴油在生产过程中会残留一些磷脂、水分或胶质等杂质。生物柴油中的胶质具有一定的润滑作用,可以补偿石化柴油因降低其中的硫含量而引发的润滑不良问题^[15];10%蒸余物残碳增多,平均增加6.5%。因为动植物油提炼物和残渣燃料中存在高级脂肪酸、高级醇及其酯,此类化合物分子量,溶点和沸点高,难以正常燃烧^[20]。

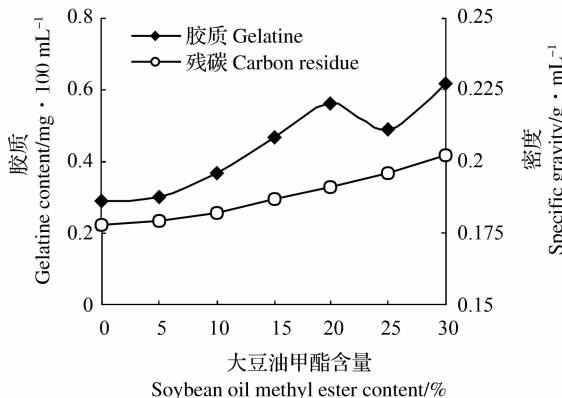


图3 安定性对比

Fig. 3 Invariability

2.4 腐蚀性对比

不同掺混比下,酸度和硫含量对比如图4所示。

随掺混比的增大,混合液的酸度增大,平均升高4.1%。因为生物柴油中有机酸的含量较大;混合液的硫含量降低,平均降低15.7%。因为生物柴油在整个生产过程中基本无硫化,其燃烧对空气质量的影响远远低于石化柴油,这是生物柴油的重要优势之一^[18]。

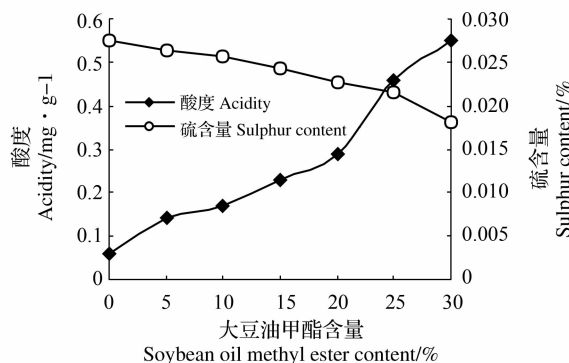


图4 腐蚀性对比

Fig. 4 Erosion capability

生物柴油的铜片腐蚀等级比柴油高,见表1,但在B30以下的各种生物柴油-柴油混合液试验过程中,铜片未出现黑色、深褐色、钢灰色的薄层或斑点,腐蚀等级没有增加。

2.5 清洁性对比

不同掺混比下,灰度和机械杂质含量对比如图5所示。与柴油相比,随掺混比的增大,混合液灰分含量增大,平均增加22.7%。因为生物柴油在生产过程中,碱催化时的灰分主要取决于皂,而使

用未精练的油为原料来制备生物柴油时还和磷含量有关,这可能是造成生物柴油中灰分含量高的原因。

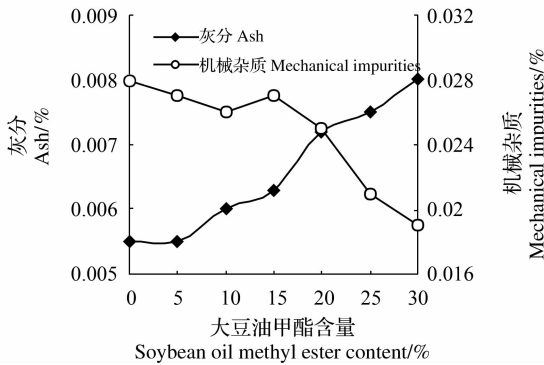


图5 清洁性对比

Fig. 5 Cleanliness

混合液的机械杂质含量降低,平均降低13.7%。试验用0#柴油的机械杂质含量不符合国标规定,这可能是由于市售石化柴油由于运输,储存的器皿不干净所致,而生物柴油的机械杂质含量非常低,见表1。

2.6 互溶性对比

如图6所示,生物柴油与石化柴油的临界分层温度随掺混比的增大而升高。因为柴油的凝点比生物柴油低,两者混合以后,当温度降低时,生物柴油会先凝固^[21]。结果发现,混合液未分层前会出现浑浊现象;分层后凝固部分变成蜡状,颜色减淡,当温度进一步降低,油样全部凝固失去流动性,且看不出分层。

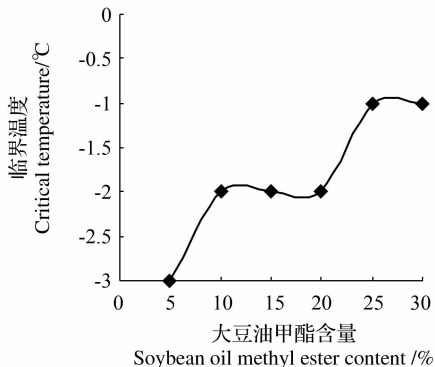


图6 互溶性对比

Fig. 6 Mutual solubility

3 结论与讨论

随掺混比的增大,所用大豆油甲酯-柴油混合液低温流动性没有发生变化,凝点和冷滤点均符合

国家标准 GB252-2000^[22]对0#柴油的要求;混合液雾化与蒸发性变差,但除B25和B30的50%馏出温度外其它各参数均符合国家标准 GB252-2000对轻柴油的要求;混合液安定性变差,但残碳含量符合 GB252-2000的要求,而该标准并未对胶质做出明确规定;混合液腐蚀性降低,完全符合 GB252-2000的要求;混合液灰分含量增大,但远低于 GB252-2000的要求;混合液机械杂质含量降低,但试验所用柴油不符合 GB252-2000对轻柴油的要求;混合液的临界分层温度升高,互溶性变差。因此,大豆油甲酯生物柴油与柴油混合液基本符合国家标准 GB252-2000对轻柴油的要求。

参考文献

- [1] GB/T 510-1991. 石油产品凝点测定法[S]. (GB/T 510-1991. Petroleum products--Determination of solidification point[S].)
- [2] SH/T 0248-1992. 馏分燃料冷滤点测定法[S]. (SH/T 0248-1992. Determination of cold filter plugging point of distillate fuels[S].)
- [3] GB/T 255-1977. 石油产品馏程测定法[S]. (GB/T 255-1977. Determination of distillation of petroleum products[S].)
- [4] GB/T 261-1991. 石油产品闪点测定法(闭口杯法)[S]. (GB/T 261-1991. Petroleum products--Determination of flash point--Closed cup method[S].)
- [5] GB/T 265-1988. 石油产品运动粘度测定法[S]. (GB/T 265-1988. Petroleum products--Determination of kinematic viscosity[S].)
- [6] GB/T 1884-2000. 原油和液体石油产品密度实验室测定法(密度计法)[S]. (GB/T 1884-2000. Crude petroleum and liquid petroleum products--Laboratory determination of density--Hydrometer method[S].)
- [7] SH/T 0175-1994. 馏分燃料油氧化安定性测定法(加速法)[S]. (SH/T 0175-1994. Determination of oxidation stability of distillate fuels--acceleration method[S].)
- [8] GB/T 268-1987. 石油产品残炭测定法(康氏法)[S]. (GB/T 268-1987. Petroleum products - Determination of carbon residue - Conradson method[S].)
- [9] GB/T 380-1977. 石油产品硫含量测定法(燃灯法)[S]. (GB/T 380-1977. Determination of sulfur content in petroleum products (lamp method)[S].)
- [10] GB/T 264-1983. 石油产品酸值测定法[S]. (GB/T 264-1983. Petroleum products--Determination of acid number[S].)
- [11] GB/T 378-1964. 发动机燃料铜片腐蚀试验法[S]. (GB/T 378-1964. Test for copper strip corrosion of engine fuels[S].)
- [12] GB/T 260-1977. 石油产品水分测定法[S]. (GB/T 260-1977. Determination of water content in petroleum products[S].)
- [13] GB/T 508-1985. 石油产品灰分测定法[S]. (GB/T 508-1985. Petroleum products--Determination of ash[S].)

由表3看出,除改性温度外,其他各因素水平对胶的剪切强度及耐水性的影响趋势是一致的。考虑到改性温度对剪切强度影响不大,所以选为对提高耐水性有利的第三水平。因此,从正交试验得到最佳复合胶配方为:A₁B₃C₁D₃,即乙醇浓度为25%,改性时间为45 min,蛋白与乙醇水溶液质量比为1:9、改性温度为75℃。将上述最佳条件下制得的豆胶施在胡桃木样品上,浸泡前的剪切强度为81.6 MPa。样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度为73.9 MPa,仅下降了9.4%。而在相同配方下未改性豆胶在胡桃木样品上的剪切强度为54.3 MPa,样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度下降了17.2%。

3 结论

经有机溶剂乙醇改性大豆蛋白既能提高豆胶的粘结强度,又能提高豆胶的耐水性。

在乙醇浓度25%,改性时间45 min,蛋白与乙醇水溶液质量比1:9、改性温度为75℃条件下,经乙醇改性,豆胶施在胡桃木上的样品经三个循环的48 h水浸泡和48 h空气干燥后剪切强度由未浸泡前的

80 MPa降至72.8 MPa,仅下降了9.4%。与未改性豆胶相比,粘结强度和耐水性都有所提高。

参考文献

[1] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 2000, 77: 705-708.

[2] Zhong Z K, Sun X S, Fang X H, et al. Adhesion properties of soy protein with fiber cardboard[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 2001, 78(1): 37-41.

[3] 季佳. 木材胶黏剂生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. (Ji J. Production technology of wood adhesive[M]. Peking: Chemical Industry Press, 2000.)

[4] Franzen K L, Kinsella J E. Functional properties of succinylated and acetylated soy protein[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 1976, 24(4): 788-795, 1976.

[5] Hettiatachchy N S, Kalapathy U, Myers D J. Alkali- modified soy proteins with improved adhesive and hydrophobic properties[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1995, 72(12): 1461-1464.

[6] Sun X Z, Bian K. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives[J]. Journal of the American Oil Chemist's Society, 1999, 76(8): 977-980.

(上接第1044页)

[14] GB/T 511-1988. 石油产品和添加剂机械杂质测定法(重量法)[S]. (GB/T 511-1988. Petroleum products and additives-- Determination of mechanical impurities-- Gravimetric method[S].)

[15] 司利增, 边耀璋, 张春化. 生物柴油特性分析与应用[J]. 小型内燃机与摩托车, 2006, 35(2): 31-34. (Si L Z, Bian Y Z, Zhang C H. Analysis on the properties of biodiesel and its application [J]. Small Internal Combustion Engine and Motorcycle, 2006, 35(2): 31-34.)

[16] Chiu C W, Schumacher L G, Suppes G L. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27: 485-491.

[17] 张红云, 郭和军, 马志卿. 豆油乙二醇醚酯生物柴油燃料特性研究[J]. 大豆科学, 2007, 26(3): 391-395. (Zhang H Y, Guo H J, Ma Z Q. Reserarch on the fuel properties of ethylene glycol monoethyl ether soyate biodiesel [J]. Soybean Science, 2007, 26(3): 391-395.)

[18] 陈瑞文, 罗钰萌, 王运, 等. 生物柴油及其调和油理化性能的测定[J]. 化学与生物工程, 2007, 24(1): 74-76. (Chen R W, Luo Y

M, Wang Y, et al. The determination of physicochemical characteristics of biodiesel and its blending oils[J]. Chemistry & Bioengineering, 2004, 27: 485-491.)

[19] 李伟, 邬国英, 巫淼鑫. 生物柴油及其原料中水分含量的测定[J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(4): 20-21. (Li W, Wu G Y, WU M X. Determination of water content in biodiesel fuels and their raw materials[J]. Journal of Jiangsu Polytechnic University, 2003, 15(4): 20-21.)

[20] 蔡智鸣, 张俊勇, 杨科峰, 等. 色谱-质谱测定市售0号柴油成分[J]. 同济大学学报, 2002, 30(1): 124-126. (Cai Z M, Zhang Z Y, Yang K F, et al. Determination of composition of 0# diesel being sold at market oil by gas chromatography- mass spectrometry [J]. Journal of Tongji University, 2002, 30(1): 124-126.)

[21] 郎全栋, 董元虎. 汽车运行材料[M]. 北京: 人民交通出版社, 2003. (Lang Q D, Dong Y H. Automotive running materials [M]. Beijing: China Communications Press, 2003.)

[22] GB 252-2000. 轻柴油[S]. (GB252-2000. Light Diesel fuels [S].)