

豆油乙二醇乙醚酯生物柴油燃料特性研究

张红云¹, 郭和军², 马志卿³

(1. 第二炮兵士官学校, 青州 262500; 2. 第二炮兵工程学院, 西安 710025; 3. 武警山东总队直属支队, 济南 250012)

摘要 以乙二醇乙醚和精制大豆油在金属钠催化下合成出了豆油乙二醇乙醚酯生物柴油, 考察了该生物柴油作为替代燃料在性能方面与柴油的差别; 研究了作为柴油添加剂, 其加入量对混合燃料性能的影响。结果表明, 豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的燃料特性达到了国外生物柴油生产标准, 可以直接作为柴油使用, 也可与矿物柴油掺合使用, 提高了柴油的使用性能。

关键词 生物柴油; 乙二醇乙醚豆油单酯; 燃料特性; 酯交换; 替代燃料

中图分类号 S565.1; TQ223.16⁺2 **文献标识码** A **文章编号** 1000-9841(2007)03-0391-05

RESEARCH ON THE FUEL PROPERTIES OF ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHER SOYATE BIODIESEL

ZHANG Hong-yun¹, GUO He-jun², MA Zhi-qing³

(1. *Second Artillery Soldier School, Qingzhou, 262500*; 2. *Second Artillery Engineering College, Xi'an, 710025*; 3. *Directly Subordinating Detachment of Shandong General Team in Armed Police Force, Jinan, 250012*)

Abstract Ethylene glycol monoethyl ether soyate, a new kind of biodiesel has been synthesized using ethylene glycol monoethyl ether and refined soybean oil as reagents and Na as catalyst. The differences between the newly prepared biodiesel and diesel oil were studied. The effects of the dosage of Ethylene glycol monoethyl ether soyate on the performance of mix fuel were investigated. Experimental results show that the physical and chemical properties of Ethylene glycol monoethyl ether soyate satisfy the national standard of biodiesel to be directly used as diesel oil. And as an additional component of diesel oil, Ethylene glycol monoethyl ether soyate can improve the performances of the diesel.

Key words Biodiesel; Ethylene glycol monoethyl ether soyate; Fuel properties; Transesterification; Substitute fuel

生物柴油既可作为一种生物燃料, 又可作为柴油机燃料的添加剂, 可以用于任何柴油机引擎。近20年来, 由植物油制备生物柴油作为石油燃料的替代物, 已引起世界各国的广泛关注。已经开发出的生物柴油主要是采用动植物油脂与普通一元醇(甲

醇、乙醇、丙醇和丁醇)通过酯交换反应得到的脂肪酸单酯。本试验选用乙二醇乙醚来代替普通的一元醇, 和精制食用大豆油通过酯交换反应合成出了乙二醇乙醚豆油单酯。它兼有醚类物质和酯类物质的优点^[1,2], 是一种典型的绿色清洁含氧燃料。

生物柴油的燃料特性,是由生物柴油的化学组成及其空间结构决定的。生物柴油主要是由 C、H、

O 三种元素组成。豆油乙二醇醚酯生物柴油的化学组成如表 1 所示:

表 1 豆油乙二醇醚酯生物柴油化学组成

Table 1 Chemical Compositions of EthyleneGlycol Monoethyl Ether Soyate

类型 Type	名称 Name	结构 Structure
饱和 Saturation	软脂酸乙酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
脂肪 Fat	硬脂酸乙酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
酸酯 Acid ester	花生四烯酸乙酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
不饱和 Unsaturated	亚油酸乙酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
脂肪 Fat	油酸乙酯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
酸酯 Acid ester	亚麻酸乙酯	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

从表 1 可以看出,豆油乙二醇醚酯生物柴油的分子结构基本上与理想柴油替代燃料的相类似。但评价生物柴油是否可以作为柴油替代燃料,应当看其是否具有同矿物柴油相近的性质,如良好的发火性,较低的粘度和良好的低温流动性能,良好的安全性能,对发动机没有腐蚀,良好的可燃性等^[3]。本文研究了豆油乙二醇醚酯生物柴油作为柴油替代燃料在性能方面与柴油的区别,并分析了作为柴油添加剂时,加入量对油品性能的影响。

2 试验部分

2.1 豆油乙二醇醚酯生物柴油的制备^[4,5]

采用碱催化酯交换反应进行合成。其基本过程是以钠为催化剂,通过乙二醇醚将豆油甘油三酯中的甘油取代下来,使一个脂肪酸甘油三酯分子变成三个长链脂肪酸单酯。主要反应如下:

制备豆油乙二醇醚酯生物柴油的工艺流程如图 1:

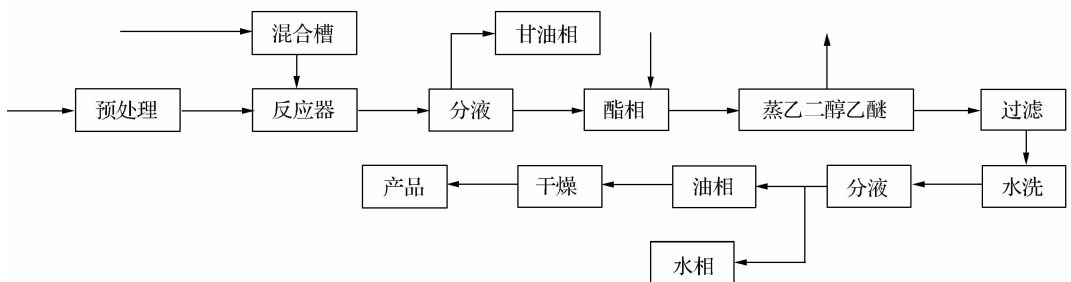


图 1 生物柴油制备工艺流程

Fig. 1 Process of Preparation Biodiesel

2.2 燃料特性测试

按照国标方法对豆油乙二醇醚酯生物柴油的燃料特性指标如油溶性、密度、烟点、运动粘度、凝

点、铜片腐蚀、酸值、水分含量、闪点、热值等进行了测试。性能测试中所用的试剂均符合性能测试标准方法所规定的要求;柴油为 0 号商品柴油。

3 结果与讨论

3.1 豆油乙二醇醚酯生物柴油燃料特性

表 2 豆油乙二醇醚酯生物柴油与 0 号柴油的燃料特性

Table 2 Fuel properties of Ethylene glycol monoethyl ether soyate and No. 0 diesel

特性 Property	豆油乙二醇醚酯 Ethylene glycol monoethyl ether soyate	0 号柴油 0# diesel	测试标准 Test criterion	德国 DIN V 51606 Germany	美国 ASTM6751 -03 US
密度 kg/m ³ Density	902.7 (25 ℃)	858.1 (25 ℃)	GB/T1884 - 200 0	0.875 - 0.90 (15 ℃)	——
20 ℃ 动力粘度 mm ² /s 20 ℃ viscosity	12.0497	3.8397	GB 265 - 88	——	——
40 ℃ 动力粘度 mm ² /s 40 ℃ viscosity	6.0392	2.5125	GB 265 - 88	3.5 ~ 5.0	1.9 ~ 6.0
酸值 mg KOH/g Acid value	0.46	——	——	0.5 max	0.8 max
水分% (质量) Water	0.04	0.1	GB9104.6—88	0.03 max	0.05 max
低热值 MJ/kg Loa heat value	38.65	42.50	GJB770A—97	——	——
闪点 ℃ Flash point	216	>60	GB/T3536	110 min	130 min
烟点 mm Smoke point	——	14.8	GB 382 - 83	——	——
铜片腐蚀 Copper corrosion	合格	合格	GB378 - 64	1(3 h/50 ℃)	3(3 h/50 ℃)
凝点 ℃ Condensation point	-9	-5	GB/T510	——	——

3.2 燃料特性分析

生物柴油是一种单烷基酯含氧清洁燃料,不含矿物油,能以任何比例与矿物柴油掺合。目前,国际上惯用的是 B20。本研究对 0#柴油和豆油乙二醇醚酯生物柴油以不同比例进行掺合,考察掺合后混合燃料的性能。

3.2.1 油溶性 0#柴油分别与 10%、20%、35%、50%、70% (体积百分含量)的豆油乙二醇醚酯生物柴油混合,溶解性结果如表 3 所示。

表 3 0#柴油与豆油乙二醇醚酯生物柴油的溶解性

Table 3 Solubility of No. 0 diesel and produced biodiesel

体积含量 Volume percent	10%	20%	35%	50%	70%
10 ℃	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
25 ℃	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
40 ℃	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解

从表 3 可以看出,0#柴油与豆油乙二醇醚酯生物柴油无论以何种体积比例混合都能互溶。这是由于柴油属于石油系燃料,其组成成份主要是饱和烷烃、环烷烃、烯烃和芳香烃,豆油乙二醇醚酯生物柴油分子中有较长的碳链、不饱和双键、酯基团和

酯基团等。所以根据相似相溶原理,二者能够互溶。如表 2 所示。由表 2 数据可看出,豆油乙二醇醚酯生物柴油的密度与 0 号柴油接近,其它各理化性能指标均达到了美国和德国生物柴油生产标准。

醚基团等。所以根据相似相溶原理,二者能够互溶。

3.2.2 密度 实验中测得的各混合燃料的密度数据如表 4 所示,豆油乙二醇醚酯生物柴油的体积含量对混合燃料密度的影响如图 2 所示。混合燃料的密度随豆油乙二醇醚酯生物柴油体积分含量的增加呈线性增加,说明豆油乙二醇醚酯生物柴油可以与 0#柴油以任意比例掺合。

表 4 密度(g/mL)数据

Table 4 Density data

名称 Name	B0	B25	B50	B75	B100
体积含量% Volume percent	0	25	50	75	100
密度 g/mL Density	0.8581	0.8689	0.8790	0.8905	0.9027

3.2.3 烟点 通过实验测得的混合燃料的烟点数据如表 5 所示,豆油乙二醇醚酯生物柴油的体积分含量对混合燃料烟点的影响如图 3 所示。混合燃料的烟点随豆油乙二醇醚酯生物柴油体积分含量的增加呈线性增大,说明柴油中掺加一定比例的该生物柴油可以大大改善碳烟排放。

图2 生物柴油体积含量对密度的影响

Fig.2 Effect of biodiesel blend on density

表5 烟点(mm)数据

Table 5 Smoke point data

混合燃料 Blends	B0	B10	B20	B30	B40
体积含量/% Volume percent	0	10	20	30	40
烟点/mm Smoke point	14.8	15.6	16.5	17.5	18.3

图3 体积百分含量对运动粘度的影响

Fig.3 Effect of biodiesel blend on smoke point

3.2.4 运动粘度 生物柴油的运动学粘度为 $3 \times 10^{-6} \sim 6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (38°C),与柴油接近(柴油规格为 $1.9 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$),比植物油($30 \times 10^{-6} \sim 40 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)低得多^[6]。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机发动机的工作造成不良影响^[7]。

通过实验测得的各混合燃料的运动粘度数据如表6所示,豆油乙二醇乙醚酯生物柴油体积含量对混合燃料运动粘度的影响如图4所示。

原料豆油的运动粘度为 $63.1401 \text{ mm}^2/\text{s}$ (20°C),粘度比较大,这也是其不能直接在柴油机上长时间燃用的主要原因。原料油经过酯化后得到了豆油乙二醇乙醚酯生物柴油,其运动粘度明显减小,为 $6.0392 \text{ mm}^2/\text{s}$ (40°C),接近美国生物柴油标准。从图4可以看出,混合燃料的粘度随豆油乙二醇乙醚酯生物柴油体积含量的增加而增大;温度对粘度的影响很大,粘度

图4 生物柴油体积百分含量对运动粘度的影响

Fig.4 Effect of Biodiesel Blend on Viscosity

随着温度的升高大幅度降低, 40°C 的趋势比 20°C 的更平缓些,说明温度越高粘度降低的幅度越大。

表6 运动粘度(mm^2/s)数据

Table 6 Viscosity data

混合燃料 Blends	B0	B25	B50	B75	B100
体积含量/% Volume percent	0	25	50	75	100
20 °C	3.8397	5.2125	6.9429	9.0080	12.0497
40 °C	2.5125	3.2775	4.0286	5.0238	6.0392

3.2.5 凝点 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,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有密切的关系。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。

通过实验测得的各混合燃料的凝点数据如表7所示,豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的体积含量对混合燃料凝点的影响如图5所示。

表7 凝点($^\circ\text{C}$)实验数据

Table7 Condensation point data

混合燃料 Blends	B0	B25	B50	B75	B100
体积含量/% Volume percent	0	25	50	75	100
凝点/ $^\circ\text{C}$ Condensation point	-5	-6	-7	-8	-9

纯豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的凝点比较低,为 -9°C ,这说明它的低温性能比较好,可以在温度较低的气候下保存和使用。从图5可知,混合燃料的冷凝点随豆油乙二醇乙醚酯生物柴油体积含量的增加而呈线性降低。

3.2.6 铜片腐蚀 实验中选取豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的体积含量分别为0、25%、50%、75%和100%,实验结果如表8所示。经实验发现,各种混

图5 体积含量对凝点的影响

Fig. 5 Effect of biodiesel blend on condensation point

合燃料均未出现黑色,深褐色,钢灰色的薄层或斑点,试样合格。

3.2.7 酸值 测得豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的酸值为 0.46 mgKOH/g,达到了国外生物柴油标准。一般油品中的酸性物质以有机酸为主,当有水存在时,能与金属作用,使设备腐蚀;有机酸对金属铝和锌也有腐蚀作用,生成金属皂类,聚集在油中形成沉积物,破坏机器正常运行。而通过酯交换反应制备的豆油乙二醇乙醚酯生物柴油,其酸值比较低,在燃烧过程中,没有上述不良现象发生。

表8 铜片腐蚀实验

Table 8 Copper corrosion experiments results

混合燃料 Blends	B0	B25	B50	B75	B100
体积含量/% Volume percent	0	25	50	75	100
铜片腐蚀 Copper corrosion	合格	合格	合格	合格	合格

3.2.8 水分含量 采用烘干法测定豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的水分含量仅为 0.04%,达到了美国生物柴油标准。水分含量对生物柴油的使用有非常大的影响,主要为:①生物柴油中如果含有水分,在冬季低温下会结成冰粒,堵塞油路。②水分可以提高生物柴油的化学活性,使其容易变质,影响生物柴油的燃烧性能。而且水分的存在,还会降低生物柴油的热值^[10]。③水分的存在还会对贮油容器和用油机械造成腐蚀。

3.2.9 闪点 测得豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的开口闪点为 216 °C,远高于美国和德国生物柴油的标准值,说明该生物柴油馏分比较重,不属于危险品,所以其在生产、储运和使用中非常安全。

3.2.10 热值 测得豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的质量低热值为 38.65 MJ/kg,比 0#柴油(42.50 MJ/kg)的低。豆油酯化后质量低热值降低,比 0#柴油

低 9%。文献^[4]报道茶籽油酯化后热值降低,酯比柴油低 10%左右。大豆油是含氧燃料,含氧 9%~11%(柴油几乎不含氧),酯化后得到了豆油乙二醇乙醚酯生物柴油,其含氧量增加,与柴油相比,其减少了可燃物质(C、H),而增加了助燃物质(O),表现为它的质量低热值比柴油低。

4 结论

4.1 0#柴油与豆油乙二醇乙醚酯生物柴油无论以何种体积比混合都能互溶。

4.2 混合燃料的密度、烟点、运动粘度均随豆油乙二醇乙醚酯生物柴油体积含量的增加呈增大,凝点随其体积含量的增加而降低。

4.3 通过铜片腐蚀、酸值和水分含量实验,证实了燃用豆油乙二醇乙醚酯生物柴油对发动机没有腐蚀性,燃烧过程中,发动机工作正常。

4.4 豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的开口闪点高达 216 °C,其在生产、储运和使用中非常的安全。

4.5 豆油乙二醇乙醚酯生物柴油的质量低热值为 38.65 MJ/kg,比柴油低。

总之,豆油乙二醇乙醚酯生物柴油可以直接作为柴油使用,也可与矿物柴油掺合使用,提高了柴油使用性能,减少柴油燃烧时对环境造成的污染。

参 考 文 献

- [1] 郭和军,刘治中,朱德振. 柴油机燃用含氧燃料的研究[J]. 新能源,1999,12,pp43~46
- [2] 郭和军,张剑,王煊军,等. 国外柴油机低排放含氧燃料及其研究进展[J]. 拖拉机与农用运输车,2004,1,pp43~46
- [3] 范航,张大年,赵一先. 生物柴油的研究与应用[J]. 上海环境科学,2000,19(11):516~518
- [4] 张红云,郭和军,郑利,等. 一种新型生物柴油的制备[J]. 西北农业学报,2006,15(1):139~143.
- [5] 张红云,郭和军,刘圣华,等. 一种新型生物柴油的探讨[J]. 内燃机工程,2006,27(5):16~19.
- [6] 马荣朝,秦文,张黎骅,等. 茶籽油的燃烧特性研究[J]. 农机化研究,2003(4):204~206.
- [7] 巫森鑫,郭国英,李伟. 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.
- [8] 唐本义. 油料应用[M]. 西安:第二炮兵工程学院,1997,901~105.