

低碳醇对食用油下脚料制生物柴油燃料特性的影响

赵旭毅,刘增强

(长安大学 汽车学院,陕西 西安 710064)

摘要:添加低碳醇是解决生物柴油黏度大且低温流动性差等问题的一种有效途径。随着醇类体积比例的增加,混合燃料的密度、十六烷值、运动黏度、凝点、冷滤点、质量低热值降低,氧含量与汽化潜热增加,从而对发动机性能产生直接影响。在动力性降低不超过5%的前提下,醇类体积比例不超过10%,可以明显降低黏度,使燃料流动性增强、雾化质量变好、燃烧完全、排放改善;增加氧含量,有利于提高燃烧速度、促使放热更加集中且燃烧更加完全、排放改善;降低了凝点与冷滤点,提高了低温流动性。

关键词:生物柴油;燃料特性;SWOT分析

中图分类号:TE667

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2016)03-0009-06

我国经济的可持续发展面临着能源和环境问题的严峻挑战,而寻求拥有巨大资源保障、环境友好的石油替代能源是解决此问题的根本途径。生物柴油是以大豆和油菜籽等油料作物、油棕和黄连木等油料林木果实、工程微藻等油料水生植物以及动物油脂、废餐饮油等各种脂肪酸为原料,与甲醇进行酯化反应生成的多种脂肪酸甲酯混合物(FAME)^[1]。《可再生能源中长期发展规划》指出:到2020年,生物燃料乙醇年利用量达到1000万t,生物柴油年利用量达到200万t,总计年替代约1000万t成品油^[2];《“十二五”生物技术发展规划》指出:发展生物质能将有效缓解能源短缺压力,环境生物技术将在治理环境污染、改善生态环境方面发挥巨大作用^[3];《生物质能发展“十二五”规划》指出:完善生物液体燃料在交通领域的强制使用机制和措施,扩大生物液体燃料的市场范围,以替代石油为目标的生物质能梯级综合利用将是主要发展方向^[4]。由此可见,发展生物柴油在我国具有良好的政策环境与资源保障。

生物柴油是柴油机的清洁代用可再生燃料,具有来源广泛,含氧、理化指标与柴油接近的优点;同时具有黏度高、氧化安定性与低温流动性差的缺点。研究表明许多原料生物柴油的凝点在

-3℃之上^[5-8],低温流动性差;40℃时运动粘度在5mm²/s以上^[5-11],粘度高。

矿物柴油只含有C与H两种元素,属于非极性分子,而甲醇与乙醇是极性分子,与柴油不能互溶,但生物柴油具有一定的极性,可以与低比例的甲醇或乙醇混合、互溶,形成均一、澄清的微乳化燃料。利用甲醇和乙醇的低黏度、低凝点与低冷滤点可以改善生物柴油的低温流动性和黏度。本文以食用油下脚料制生物柴油为研究对象,测试其主要理化特性指标,研究不同醇类体积比例对混合燃料理化特性的影响;基于SWOT分析确定醇类适宜的体积比例,为进一步的发动机台架试验验证提供基础依据。

1 生物柴油燃料特性测试

1.1 燃料特性测试仪器与方法

表1为生物柴油主要燃料特性测试仪器。凝点的测定按照文献[12]的步骤进行,将装有试样的试管在规定的温度中冷却至预期温度,倾斜45°并保持1min左右,观察液面是否移动,不移动时的最高温度即为凝点。燃料冷滤点的测定按照文献[13]的要求,将试样装在可控的泵吸装置里,在要求的冷却温度下泵吸试样流过标准滤网,

每次降低 1 ℃ 连续实验,直至流速降低至泵吸 60 s 试样无法充满吸量管或无法流回时的温度即为冷滤点,凝点、冷滤点测定仪如图 1 所示。黏度测试仪器如图 2 所示,在规定温度下,记录一定体积燃料自然流过某一玻璃管黏度计所消耗的时间,然后用毛细管常数乘以该时间即为测定的运动黏度,如式(1)所示。热值测定采用 XRY-1B 型微机氧弹热量计,如图 3 所示,将一定质量的试样装在密封的胶囊内,置于热值测定仪中进行燃烧测试,试验完成后,由仪器输出显示的热值是燃料弹热值,并不是试样单位质量高热值,需要将燃料弹热值通过式(2)换算成燃料高热值。

表 1 主要试验仪器
Table 1 Major instruments

序号	名称型号	生产厂家
1	HH·SH-1 型 电热恒温水浴锅	北京长安科学仪器厂
2	RJM-28-10 型茂福炉	沈阳市电炉厂
3	MC 电光分析天平	上海天平仪器厂
4	SD-1 型 石油产品运动粘度试验器	上海地学仪器研究所
5	SYP1022 型倾点、凝点、 浊点、冷滤点试验器	上海石油仪器厂
6	SY-II 型石油密度计	上海天文仪器厂



图 1 SYP1022 型测试器
Fig. 1 SYP1022 test instrument

$$v_t = C\tau_t \quad (1)$$

式中: C 为粘度计常数, mm^2/s^2 ; τ_t 为试样的平均流动时间, s 。



图 2 黏度测试仪
Fig. 2 Test instrument for viscosity



图 3 氧弹热量计
Fig. 3 Oxygen bomb calorimeter

$$Q_z = Q_D - (94.20S + N) \quad (2)$$

式中: Q_z 为试样高热值, J/g ; Q_D 为试样弹热值, J/g ; 94.20 为每 1% 相硫含量产生的热量, J/g ; S 为试样的硫含量, %; N 为硝酸的生成剂溶解于水的热量, J/g 。

1.2 生物柴油燃料特性分析

-10 号轻柴油国家标准^[14]、生物柴油国家标准^[15]、试验用生物柴油燃料特性测试及换算结果如表 2 所示。发动机性能取决于结构设计参数与使用燃料的理化特性(简称燃料特性),在结构参数未作调整的前提下,燃料特性直接影响发动机的燃烧过程与排放结果。由表 2 可知,虽然试验用食用油下脚料制生物柴油的主要理化指标符合生物柴油国家标准 GB/T 20828—2007 的要求,但其黏度、密度、凝点等指标明显高于 -10 号轻

柴油指标的上限值。密度高导致进入缸内燃料质量增加;黏度高导致生物柴油的雾化质量变差,从而导致燃料燃烧不完全,进而导致排放结果的变化;凝点与冷滤点高导致低温流动性变差;十六烷值高说明生物柴油着火性好于柴油,燃烧有靠近上止点的趋势,有利于提高热效率;热值低使得发

动机动力性有下降的趋势。柴油机代用燃料氧含量(燃料氧)对燃烧速度和完全程度有积极的影响,生物柴油是多种脂肪酸甲酯组成的复杂混合物,其氧含量在 10% 左右,以 10% 作为生物柴油氧含量的平均值,一旦燃烧开始,生物柴油内含氧使燃烧有加速的趋势。

表 2 相关国家标准与生物柴油燃料特性测试值

Table 2 Corresponding national standards and fuel characteristics of biodiesel

项目	-10 号轻柴油 (GB 19147—2009)	生物柴油 (GB/T 20828—2007)	试验用生物柴油
密度/(g · cm ⁻³)	810 ~ 850	820 ~ 900	882
运动黏度/(mm ² · s ⁻¹)	2.5 ~ 8.0(20 °C)	1.9 ~ 6.0(40 °C)	8.07(40 °C 为 5.61)
凝点/°C	≤ -10	/	0
冷滤点/°C	≤ -5	报告	1
十六烷值	≥ 49	≥ 49	≥ 53
酸值(KOH)/(mg · g ⁻¹)	/	0.8	2.126

2 试验用生物柴油燃料特性的改善

2.1 醇类体积比例对燃料特性的影响

为了改善生物柴油的燃料特性,优化发动机燃烧过程与排放结果,在食用油下脚料制纯生物柴油中添加低碳醇类(甲醇、乙醇),以降低燃料的黏度,改善其低温流动性,同时提高其氧含量。将生物柴油(用 B100 表示)与乙醇(甲醇)以 (100 - X):X 的体积比例混合,形成 EX(MX) 混合燃料。测定其密度、十六烷值、运动黏度、热值与凝点随醇类体积比的变化如图 4 ~ 图 8 所示。由图 4 ~ 图 8 可知,与 B100 相比,随着乙醇或甲醇体积比例的增加,混合燃料的密度、十六烷值、

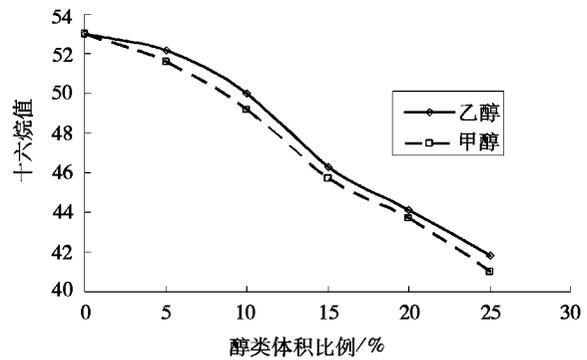


图 5 醇类体积比例对混合燃料十六烷值的影响
Fig. 5 Influence of alcohol volume proportions on cetane numbers of mixed fuels

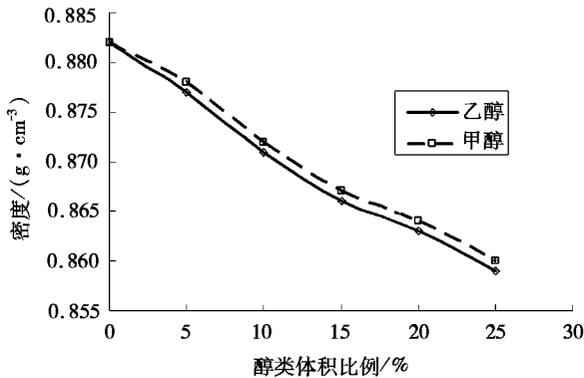


图 4 醇类体积比例对混合燃料密度的影响(20 °C)
Fig. 4 Influence of alcohol volume proportions on densities of mixed fuels

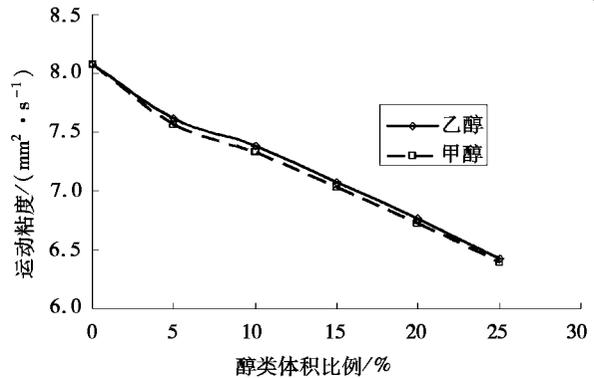


图 6 醇类体积比例对混合燃料运动粘度的影响(20 °C)
Fig. 6 Influence of alcohol volume proportions on viscosities of mixed fuels

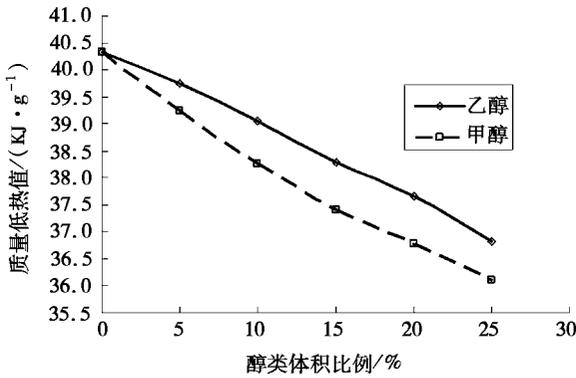


图 7 醇类体积比例对混合燃料质量低热值的影响
Fig. 7 Influence of alcohol volume proportions on heat values of mixed fuels

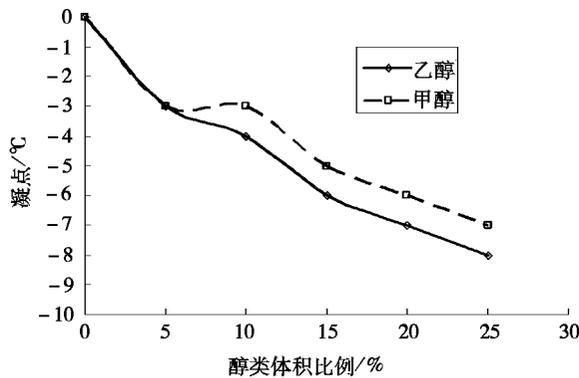


图 8 醇类体积比例对混合燃料凝点的影响
Fig. 8 Influence of alcohol volume proportions on freezing points of mixed fuels

运动黏度、凝点、冷滤点、质量低热值降低,氧含量与汽化潜热增加;与添加乙醇相比,添加甲醇形成的混合燃料的密度、凝点、冷滤点、汽化潜热及氧含量增加,十六烷值、运动黏度、质量低热值降低。

2.2 基于 SWOT 分析醇类最佳比例

所谓 SWOT 分析,即基于内外部竞争环境和竞争条件下的态势分析,列举与研究对象密切相关的各种主要内部优势、劣势和外部的机会和威胁,运用系统方法把各种因素相互匹配加以分析,从而得出带有一定决策性的目标结论。运用 SWOT 理论,在不使发动机某项性能出现明显恶化的前提下,为了改善下脚料生物柴油燃料特性并确定醇类最佳的添加比例,分析燃料特性变化(由醇类比例增加引起)的潜在优势与劣势,见表 3。由表 3 可以看出醇类比例增加可以:1)降低混合燃料的运动黏度、凝点与冷滤点,有利于改善其低温流动性与雾化质量;2)引起氧含量增加,有利于加快燃烧速度,使燃烧更加完全,从而降低 HC、CO 与碳烟排放;3)引起混合燃料十六烷值降低,导致燃料着火性变差;4)引起热值降低,导致动力性降低;5)引起沸点降低,容易发生气阻现象。总体来看,醇类比例增加带来的优势有 4 点(凝点与冷滤点是同一因素),劣势也有 4 点,尤其是动力性降低的劣势最为显著。

表 3 基于 SWOT 分析确定的醇类添加比例
Table 3 Main characteristics of modified fuels

燃料特性指标	醇类比例增加引起的变化	优势	劣势
十六烷值	降低	/	着火性变差、燃烧滞后
运动粘度 20 °C / (mm ² · s ⁻¹)	降低	流动性及雾化质量变好、燃烧完全、排放改善	/
凝点/°C	降低	低温流动性变好	/
冷滤点/°C	降低	低温流动性变好	/
质量低热值/(kJ · g ⁻¹)	降低		进入缸内能量减少、动力性变差
氧含量/%	增加	有利于提高燃烧速度,促使放热更加集中、燃烧更加完全	/
汽化潜热/(J · g ⁻¹)	增加	降低燃烧温度、降低 NO _x 排放	燃烧滞后
沸点/°C	降低		容易发生气阻

根据 SWOT 分析,以动力性为主要指标对 B100、E10 与 M10 3 种燃料进行对比,如图 9 所示。表 4 为 B100、E10 与 M10、E5 与 M5 等燃料理化特性实测数值。由于甲醇和乙醇的热值低,

混合燃料热值低导致进入缸内的能量降低,发动机功率降低;当醇类体积比例超过 10% 后,动力性下降超过 5%,这是不可以接受的。因此,在动力性降低不超过 5% 的前提下,可以显著降低燃

表 4 改性燃料主要理化特性
Table 4 Main characteristics of modified fuels

燃料理化性质	B100	乙醇	甲醇	E5	M5	E10	M10
20 °C 密度/(g · cm ⁻³)	0.882	0.789	0.792	0.877	0.878	0.871	0.872
十六烷值	53	8	5	52	51.6	50	49.2
20 °C 运动粘度/(mm ² · s ⁻¹)	8.07	/	/	7.62	7.56	7.38	7.33
凝点/°C	0	-117	-97.8	-3	-3	-4	-3
冷滤点/°C	1	/	/	-2	-2	-3	-2
质量低热值/(kJ · g ⁻¹)	40.32	26.78	19.70	39.74	39.23	39.04	38.27
汽化潜热/(J · g ⁻¹)	235	862	1101	/	/	/	/
氧含量/%	10	34.78	50	11.24	12	12.48	14

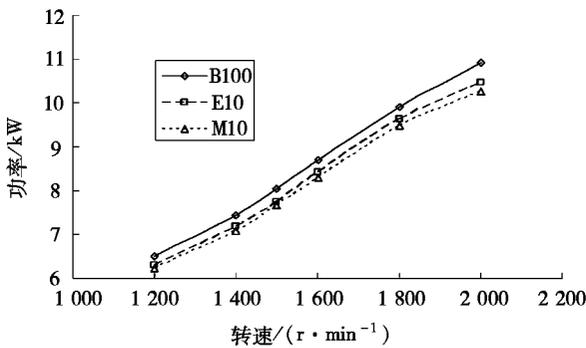


图 9 E10、M10 与 B100 动力性对比

Fig. 9 Power performance comparison of E10, M10 and B100

料黏度、凝点与冷滤点,并提高燃料氧含量。由此可见,期望适当掺混醇类来改善燃料及发动机的综合性能,可以将醇类体积比例定为不超过 10%。

3 结论

在生物柴油中添加乙醇或甲醇,混合燃料的密度、十六烷值、运动黏度、凝点、冷滤点、质量低热值降低,氧含量与汽化潜热增加;与添加乙醇相比,添加甲醇形成的混合燃料的密度、凝点、冷滤点、汽化潜热及氧含量增加,十六烷值、运动黏度、质量低热值降低。SWOT 分析表明乙醇掺混比例不宜过高。

参考文献:

- [1] XUE J L, GRIFT T E, HANSEN A C. Effect of biodiesel on engine performances and emissions[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011,15(2):1 098-1 116.
- [2] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 国家发展改革委关于印发可再生能源中长期发展规划的通知[A/OL]. (2007-08-31)[2016-04-12]. http://www.gov.cn/zwgg/2007-09/05/content_738243.htm.
- [3] 中华人民共和国科学技术部. 关于印发十二五生物技术发展规划的通知[A/OL]. (2011-11-14)[2016-04-12]. http://www.most.gov.cn/fggw/zfwj/zfwj2011/201111/t20111128_91115.htm.
- [4] 中华人民共和国国家能源局. 国家能源局关于印发生物质能发展“十二五”规划的通知[A/OL]. (2012-07-24)[2016-04-12]. http://www.gov.cn/zwgg/2012-12/28/content_2301176.htm.
- [5] 耿莉敏,董元虎,边耀璋,等. 生物柴油与轻柴油混合燃料的理化特性[J]. 长安大学学报(自然科学版),2008,28(3):88-91.
- [6] SZULCZYK K R, MCCARL B A. Market penetration of biodiesel[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010,14(8):2 426-2 433.
- [7] DELRUE F, SETIER P A, SAHUT C, et al. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae[J]. Bioresource Technology 2012,111:191-200.
- [8] RAWAT I, RANJITH K R, MUTANDA T, et al. Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production[J]. Applied Energy 2013,103:444-467.

- [9] ASHRAFUL A M, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non - edible vegetable oils: A review[J]. Energy Conversion and Management 2014, 80:202-228.
- [10] PARK S H, YOON S H, LEE C S. Bioethanol and gasoline premixing effect on combustion and emission characteristics in biodiesel dual - fuel combustion engine[J]. Applied Energy 2014, 135:286-298.
- [11] CHEN Y H, HUANG B Y, CHIANG T H, et al. Fuel properties of microalgae (Chlorella protothecoides) oil biodiesel and its blends with petroleum diesel[J]. Fuel, 2012, 94:270-273.
- [12] 中华人民共和国石油工业部. 石油产品凝固点测定法:GB/T 510—1983[S]. 北京:中国标准出版社,1983.
- [13] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 柴油和民用取暖油冷滤点测定法:SH/T 0248—2006[S]. 北京:中国石化出版社,2006.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局,中国国家标准化管理委员会. 车用柴油:GB 19147—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫局,中国国家标准化管理委员会. 柴油机燃油调和用生物柴油:GB/T 20828—2007[S]. 北京:中国标准出版社,2007.

Influence of Low Carbon Alcohol on Fuel Characteristics of Biodiesel Derived from Waste of Edible Oil

ZHAO Xuyi, LIU Zengqiang

(School of Automobile, Chang'an University, Xian Shaanxi 710064, China)

Abstract: Adding low carbon alcohol is an effective way to solve the problem of high viscosity and bad low temperature fluidity of biodiesel. With the increase of alcohol volume ratio, fuel density, cetane number, kinematic viscosity, pour point, cold filter plugging point, and LHV quality decrease, oxygen content and latent heat of vaporization increase, which have a direct impact on the performance of the engine. Under the premise of reducing the power of no more than 5%, the proportion of alcohol volume does not exceed 10%, which can significantly reduce the viscosity, so that the fuel flow is enhanced, the quality of atomization is improved, the combustion is complete, and the emission is improved. Increasing the oxygen content is beneficial to increase the burning rate, make the heat release more concentrated, and the combustion is more complete, and the emission is improved. By reducing the pour point and cold filter plugging point, the low temperature fluidity is improved.

Keywords: Biodiesel; fuel characteristics; SWOT analysis

(责任编辑:李华云)