

# 生物柴油的低温流动特性及其改善

陈秀<sup>1</sup>, 袁银男<sup>1\*</sup>, 来永斌<sup>2</sup>

(1. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013; 2. 江苏大学能源与动力工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 使用气-质联用仪和低温性能测试仪, 运用溶液结晶原理和电子效应理论研究生物柴油的低温流动性。依据生物柴油的结晶机理, 提出并验证了与石油柴油调合、添加低温流动性改进剂和结晶分馏3种措施改善生物柴油的低温流动性。研究表明: 棕榈油生物柴油和-10号柴油的冷滤点分别为8和-7℃。与-10号柴油调合, 调合油的冷滤点最低降到-12℃; 棕榈油生物柴油调合体积分数为5%~20%时能形成最低共熔物, 冷滤点为-12℃。添加低温流动性改进剂, 棕榈油生物柴油的冷滤点最低降到2℃。结晶分馏, 棕榈油生物柴油的冷滤点降到0℃, 得率为68.2%。该研究为寒冷地区使用生物柴油提供技术支持。

**关键词:** 生物柴油, 结晶, 液流, 低温流动性, 气相色谱-质谱

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2010.03.047

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2010)-03-0277-04

陈秀, 袁银男, 来永斌. 生物柴油的低温流动特性及其改善[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 277-280.

Chen Xiu, Yuan Yinnan, Lai Yongbin. Flow properties of biodiesel at low temperature and its improvement[J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(3): 277-280. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

与石油柴油相比, 生物柴油的低温流动性较差。随着石油柴油的紧缺、生物柴油的产业化和市场化, 改善生物柴油的低温流动性是亟待解决的问题。目前针对生物柴油的研究比较多, 主要集中在制备和燃烧排放方面<sup>[1-7]</sup>, 对生物柴油的低温流动性研究较少, 研究包括: 低温流动性改进剂(cold flow improver, CFI)的研制, 如聚甲基丙烯酸酯、聚异丁烯酸酯、甘油醚衍生物和氧化植物油等<sup>[8-11]</sup>; 采用与石油柴油调合<sup>[11-13]</sup>、添加CFI<sup>[13-14]</sup>和冬化<sup>[15]</sup>等措施改善生物柴油的低温流动性; 利用热力学研究生物柴油的组成对浊点的影响<sup>[16]</sup>。然而, 这些研究均未涉及结晶机理, 无法为改善生物柴油的低温流动性提供理论指导。本文在研究生物柴油组成的基础上, 使用低温性能测试仪, 运用电子效应理论和溶液结晶理论研究生物柴油的低温流动性, 提出结晶机理和改善低温流动性的有效措施, 为寒冷地区使用生物柴油提供技术支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验原料

1) 油样: -10号柴油(-10 petrodiesel, -10PD)和棕榈油生物柴油(palm methyl ester, PME), 其中-10PD为中石化产品, PME为本实验室制备。

收稿日期: 2009-03-11 修订日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50376021)

作者简介: 陈秀(1964-), 女, 安徽淮南人, 博士生, 副教授, 研究方向: 生物柴油。镇江 江苏大学汽车与交通工程学院, 212013。

Email: chenxiuhn@foxmail.com

\*通信作者: 袁银男(1959-), 男, 江苏常熟人, 教授, 博士生导师。镇江 江苏大学汽车与交通工程学院, 212013。Email: yuanyan@uj.edu.cn

2) 低温流动性改进剂: Flow Fit、Flow Fit K 和 T818, 其中 Flow Fit 和 Flow Fit K 为 Liqui Moly 产品, T818 为上海任英联产品。

### 1.2 试验仪器

利用美国 Finnigan 公司的 Trace MS 型气-质联用仪(gas chromatography-mass, GC-MS)分析柴油的组成。色谱柱: DB-WAX, 30 m×0.25 mm×0.25 μm; 进样量: 0.1 μL; 载气: He; 程序升温: 初始温度为 160℃, 保持 0.5 min, 升温速率 1 为 6℃/min, 升到 215℃, 升温速率 2 为 3℃/min, 升到 230℃, 保持 13 min。

利用上海彭浦 BLY-10A 型低温性能测试仪, 根据 GB/T 20828-2007 测定生物柴油的冷滤点(cold filter plugging point, CFPP)。

### 1.3 结晶机理

根据生物柴油主要组分的熔点<sup>[17]</sup>, 可将生物柴油近似为由高熔点组分的饱和脂肪酸甲酯(saturated fatty acid methyl ester, SFAME)和低熔点组分的不饱和脂肪酸甲酯(unsaturated fatty acid methyl ester, UFAME)组成的伪二元组分溶液。由溶液结晶理论, 生物柴油的结晶过程分为过饱和溶液的形成、成核和晶体生长3个阶段。

#### 1) 过饱和溶液的形成

随着温度的降低可使生物柴油从不饱和状态达到过饱和状态, 形成过饱和溶液。

#### 2) 成核

生物柴油的成核分为均匀成核和非均匀成核两种。均匀成核是 SFAME 分子在过饱和溶液中自发地成核; 非均匀成核是 SFAME 分子在固相外来物(尘埃和容器壁)表面吸附成核。

#### 3) 晶体生长

由电子效应理论, SFAME 的首基为两性基团(见图

1), 1 个 SFAME 分子首基带负电荷的 O 和带正电荷的 -CH<sub>3</sub> 分别与另 1 个 SFAME 分子首基的 -CH<sub>3</sub> 和 O 之间存在相互吸引作用, 首基与尾基、尾基与尾基之间存在相互排斥作用, SFAME 分子以首基对首基的双分子层形式堆积, 因此, 生物柴油的晶体沿着 X 和 Y 轴两个方向上生长, 形成双分子层片状晶体结构 (见图 2)。测定 PME 冷滤点时观察到的片状晶体见图 3。

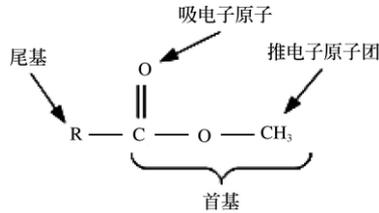


图 1 SFAME 分子结构示意图

Fig.1 Schematic of SFAME (saturated fatty acid methyl ester) molecular structure

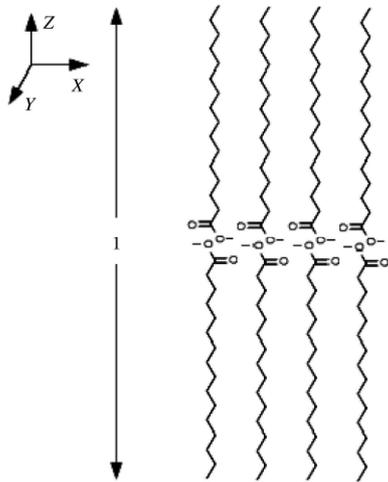


图 2 硬脂酸甲酯 (C<sub>18:0</sub>) 的双分子层片状晶体结构示意图  
Fig.2 Schematic of bilayer crystal structure of methyl stearate

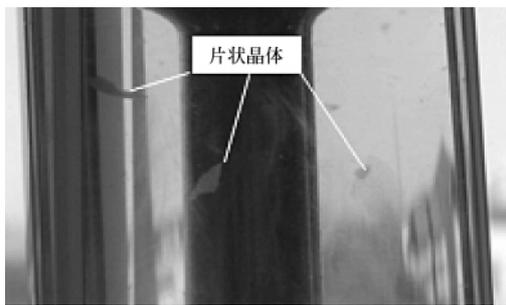


图 3 片状晶体

Fig.3 Platelet lamellae

## 2 结果与分析

### 2.1 -10PD 和 PME 的组成

GC-MS 分析-10PD 和 PME 的主要组成如表 1 和表 2 所示。

由表 1 和表 2 可见, 石油柴油的主要组成为由 8~26 个碳原子组成的长链烷烃; 生物柴油主要为由 14~24 个偶数碳原子组成的长链脂肪酸甲酯 (SFAME: C<sub>14:0</sub>~C<sub>24:0</sub>,

UFAME: C<sub>16:1</sub>~C<sub>22:1</sub>、C<sub>18:2</sub> 和 C<sub>18:3</sub>)。

表 1 -10PD 的主要组成

Table 1 Main composition of -10PD (-10 petrodiesel)

	%							
-10PD	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>
质量分数	0.36	1.75	5.51	4.09	6.70	2.24	4.37	12.69
-10PD	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>26</sub>
质量分数	3.83	6.65	1.38	0.81	1.35	8.52	0.74	0.27

注: -10PD——10 号柴油; C<sub>k</sub>——烷烃的速记表示, k——烷烃中碳原子数。

表 2 PME 的主要组成

Table 2 Main composition of PME (palm methyl ester)

	%					
PME	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>20:0</sub>	C <sub>22:0</sub>	C <sub>24:0</sub>
质量分数	1.44	26.95	6.40	0.72	0.21	0.14
PME	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>20:1</sub>	C <sub>22:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>
质量分数	0.42	42.13	0.34	0.15	18.20	1.59

注: PME——棕榈油生物柴油; Cm:n——脂肪酸甲酯的速记表示, m——脂肪酸基的碳原子数; n——脂肪酸基的双键个数。

### 2.2 低温流动性

GB/T 20828-2007 中规定中国生物柴油的低温流动性用 CFPP 来衡量。CFPP 越低, 低温流动性越好。PME 的 CFPP 较高, 为 8℃, 严重制约生物柴油的推广和使用。由结晶机理可见, 要改善生物柴油的低温流动性, 主要从防止过饱和溶液的形成和成核, 阻碍晶体生长 3 个方面采取措施。

1) 防止过饱和溶液的形成: 选择饱和和脂肪酸含量较低的原料油或支链醇制备冬季使用的生物柴油; 降低 SFAME 含量的方法: 结晶分馏, 与石油柴油调合等。

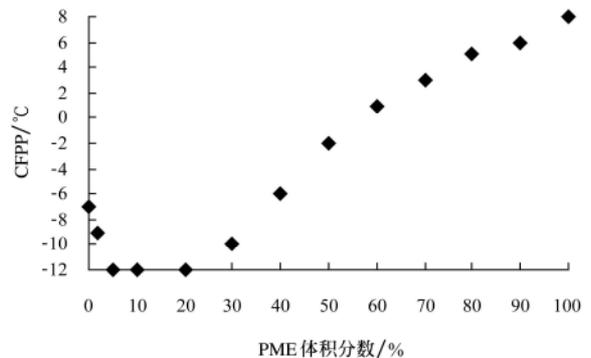
2) 防止成核: 生物柴油中尽量少含杂质, 寒冷地区存贮和使用生物柴油时尽量使用大容器。

3) 阻碍晶体生长: 添加 CFI 阻碍晶体在 X 和 Y 轴方向的生长, 减小晶体尺寸。

本文采用与石油柴油调合、添加 CFI 和结晶分馏 3 种措施改善生物柴油的低温流动性。

### 2.3 与石油柴油调合

PME 与-10PD 调合的 CFPP 如图 4 所示。



注: CFPP——冷滤点; PME——棕榈油生物柴油

图 4 调合油的冷滤点

Fig.4 CFPP (cold filter plugging point) of blending oil

随着 PME 调合比例的增加, CFPP 从 $-7^{\circ}\text{C}$ 降低到最低值 $-12^{\circ}\text{C}$ , 然后维持在 $-12^{\circ}\text{C}$ 不变, 最后增高到 $8^{\circ}\text{C}$ 。这主要是因为生物柴油中长链 SFAME 与石油柴油中长链烷烃能形成最低共熔物, 所以在调合时出现最低共熔现象, 即调合油的 CFPP 比生物柴油和石油柴油都低。形成最低共熔物时, PME 调合体积分数为 $5\% \sim 20\%$ 。由此可见, 与-10PD 调合既降低了 SFAME 的含量, 又能形成最低共熔物, 降低 CFPP, 改善生物柴油的低温流动性。

#### 2.4 添加低温流动性改进剂

在 PME 中分别添加体积分数为 $1.0\%$  Flow Fit、 $1.5\%$  Flow Fit K 和 $1.5\%$  T818 3 种 CFI, 加剂后的 CFPP 分别降到 $3^{\circ}\text{C}$ 、 $2^{\circ}\text{C}$ 和 $3^{\circ}\text{C}$ 。由此可见, CFI 能有效阻碍晶体生长, 降低 CFPP, 改善生物柴油的低温流动性。

#### 2.5 结晶分馏

结晶分馏: 将 PME 从室温以 $1^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的降温速率降至 $0^{\circ}\text{C}$ , 保持 24 h 后进行固液分离, 得到生物柴油 PME-CF, 其得率较高, 体积分数为 $68.2\%$ 。副产固体可以在夏季作生物柴油使用或用于油脂化工。

GC-MS 分析 PME-CF 中 SFAME 的质量分数为 $25.01\%$ , 比 PME 的 $35.86\%$ 低了 $10.85$ 个百分点。PME-CF 的 CFPP 为 $0^{\circ}\text{C}$ 。结晶分馏有效降低了生物柴油中 SFAME 的含量, 降低 CFPP, 改善生物柴油的低温流动性。

### 3 结论

1) 依据生物柴油的结晶机理, 提出了改善生物柴油低温流动性的 3 种有效措施: 与石油柴油调合、添加低温流动性改进剂和结晶分馏。棕榈油生物柴油的冷滤点为 $8^{\circ}\text{C}$ , 与-10 号柴油调合, 冷滤点最低降到 $-12^{\circ}\text{C}$ ; 添加低温流动性改进剂, 冷滤点最低降到 $2^{\circ}\text{C}$ ; 结晶分馏, 冷滤点降到 $0^{\circ}\text{C}$ , 得率为 $68.2\%$ 。

2) 棕榈油生物柴油与-10 号柴油能形成最低共熔物, 当棕榈油生物柴油调合体积分数为 $5\% \sim 20\%$ 时, 棕榈油生物柴油/-10 号柴油的冷滤点最低, 为 $-12^{\circ}\text{C}$ 。

#### [参 考 文 献]

[1] 孟中磊, 蒋剑春, 李翔宇, 等. 管式静态混合反应器中加入共溶剂制备生物柴油[J]. 农业工程学报, 2008, 24(8): 193-196.  
Meng Zhonglei, Jiang Jianchun, Li Xiangyu, et al. Continuous preparation of biodiesel with co-solvent in tubular static mixer[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(8): 193-196. (in Chinese with English abstract)

[2] Umer R, Farooq A. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil[J]. Fuel, 2008, 87(3): 265-273.

[3] 徐桂转, 刘会丽, 张百良, 等. 利用菜籽油酶法生产生物柴油的初步研究[J]. 农业工程学报, 2006, 22(8): 162-165.  
Xu Guizhuan, Liu Huili, Zhang Bailiang, et al. Bio-oil production through enzymatic catalyzed transesterification of rapeseed oil[J]. Transactions of the CSAE, 2006, 22(8): 162-165. (in Chinese with English abstract)

[4] 陈秀, 袁银南. 生物柴油的超临界制备技术[J]. 中国粮油

学报, 2007, 22(6): 95-99.  
Chen Xiu, Yuan Yinnan. Biodiesel preparation in supercritical fluids[J]. Journal of Chinese Cereals and Oils Association, 2007, 22(6): 95-99. (in Chinese with English abstract)

[5] 袁银南, 张恬, 梅德清, 等. 柴油机燃用生物柴油燃烧与排放[J]. 江苏大学学报, 2006, 27(3): 216-219.  
Yuan yinnan, Zhang Tian, Mei Deqing, et al. Combustion and emissions of diesel engine fuelled with biodiesel[J]. Journal of Jiangsu University: Natural Science Edition, 2006, 27(3): 216-219. (in Chinese with English abstract)

[6] 纪威, 符太军, 姚亚光, 等. 柴油机燃用乙醇-柴油-生物柴油混合燃料的试验研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(3): 180-185.  
Ji Wei, Fu Taijun, Yao Yaguang, et al. Experimental study on diesel engine burning ethanol-diesel-biodiesel blend fuel[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(3): 180-185. (in Chinese with English abstract)

[7] 袁银南, 张恬, 梅德清, 等. 直喷式柴油机用生物柴油燃烧特性的研究[J]. 内燃机学报, 2007, 25(1): 43-46.  
Yuan Yinnan, Zhang Tian, Mei Deqing, et al. Investigation on combustion characteristic of direct injection diesel engine fuelled with biodiesel[J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(1): 43-46. (in Chinese with English abstract)

[8] Auschra C, Vetter J, Bohmke U, et al. Methacrylate Copolymers as Low-temperature Flow Improvers for Biodiesel Fuels and Biologically-derived Fuel Oils[P]. WO: 99/27037, 2000-05-19.

[9] Scherer M, Souchik J, Bollinger J M. Block Copolymers of Long-chain Alkyl Methacrylates and Acrylates as Lubricating Oil and Biodiesel Additives[P]. WO: 01/40339, 2002-05-28.

[10] Nouredini H. Process for Producing Biodiesel Fuel with Reduced Viscosity and A Cloud Point Below Thirty-two(32) Degrees Fahrenheit[P]. US: 6 015 440, 2000-01-18.

[11] Nestor U S J, Migo V P, Masatoshi M. Ozonized Vegetable Oil as Pour Point Depressant for Neat Biodiesel[J]. Fuel, 2006, 85(1): 25-31.

[12] Chiu C W, Schumacher L G, Suppes G J. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27(5): 485-491.

[13] Joshi R M, Pegg M J. Flow properties of biodiesel fuel blends at low temperatures[J]. Fuel, 2007, 86(1): 143-151.

[14] 巫淼鑫, 邬国英, 宣慧, 等. 大豆油生物柴油低温流动性能影响的研究[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(6): 698-702.  
Wu Miaoxin, Wu Guoying, Xuan Hui, et al. Influencing factors of low-temperature flowing properties of soybean oil[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 86(1): 143-151. (in Chinese with English abstract)

[15] González G, Howard-Hildige R, Leahy J J, et al. Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties[J]. Fuel, 2002, 81(1): 33-39.

[16] Hiroaki Imahara, Eiji Minami, Shiro Saka. Thermodynamic study on cloud point of biodiesel with its fatty acid composition[J]. Fuel, 2006, 85(12/13): 1666-1670.

[17] 李云章, 周嘉勋, 方厚堃, 等. 试剂手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2002: 779—876.  
Li Yunzhang, Zhou Jiaxun, Fang Houkun, et al. The Reagent

Handbook[M]. Shanghai: Shanghai science and technology press, 2002: 779—876. (in Chinese)

## Flow properties of biodiesel at low temperature and its improvement

Chen Xiu<sup>1</sup>, Yuan Yinnan<sup>1\*</sup>, Lai Yongbin<sup>2</sup>

(1. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Flow properties of biodiesel at low temperature were studied by means of gas chromatography-mass (GC-MS), cold filter plugging point tester, the solution crystallization theory and the electronic effect theory. According to bilayer crystallization mechanism of biodiesel, three approaches for reducing cold filter plugging point (CFPP) of biodiesel were put forward: (i) blending with petrodiesel; (ii) treating with cold flow improver additives; and (iii) crystallization fractionation. The study shows that CFPPs of palm methyl ester (PME) and -10 petrodiesel (-10PD) are 8°C and -7°C, respectively. PME blending with -10PD decreases the CFPP of -10PD / PME to -12°C. A eutectic mixture is formed by -10PD and PME, with its CFPP -12°C, and the range of PME blending ratio is 5vol %-20 vol%. Adding 1.0 vol% Flow Fit, 1.5 vol% Flow Fit K and 1.5 vol% T818 additive decreases the CFPP of PME to 3°C, 2°C and 3°C, respectively. Crystallization fractionation decreases the CFPP of PME to 0°C, and its yield is 68.2 vol%. The study provides technical support for using biodiesel in cold region.

**Key words:** biodiesel, crystallization, flow of fluids, cold flow properties, GC-MS