

文章编号: 1005-8893 (2004) 04-0014-03

## 生物柴油低温流动性能研究

徐 鸽, 巫森鑫, 邬国英

(江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

**摘要:** 对棉籽油生物柴油 (CME)、菜籽油生物柴油 (RME)、大豆油生物柴油 (SME) 及其与 0# 柴油的调和油的低温流动性能进行了研究, 并确定使生物柴油丧失低温流动性的主要因素。结果表明: 从组成、凝点和冷滤点来看, 上述生物柴油的低温流动性优劣顺序为: RME>SME>CME 及 0# 柴油; 随着温度的降低, 3 种生物柴油的动力粘度快速增加, 是使生物柴油丧失低温流动性的主要原因。

**关键词:** 生物柴油; 低温流动性; 凝点; 冷滤点; 动力粘度

**中图分类号:** TE 626

**文献标识码:** A

生物柴油是一种清洁可再生能源, 其中不含硫、芳香烃等物质, 燃烧后可有效地减少机动车尾气中 CO、SO<sub>2</sub> 以及总颗粒物质的排放<sup>[1]</sup>。由于其性能与 0# 柴油相似, 所以许多欧美和亚洲国家都开始建立生产基地, 把生物柴油作为代用燃料使用。中国也已经成功利用菜籽油、棉籽油经过酯化制得生物柴油<sup>[2]</sup>。但生物柴油比 0# 柴油馏分更重, 粘度更大<sup>[3]</sup>, 因而其低温流动性值得关注。从文献[4~6]报道来看, 柴油的低温流动性研究主要集中在油品中加入低温流动改进剂。而有关生物柴油低温流动性的研究未见报道。本文从生物柴油的组成、凝点和冷滤点方面考察了其低温流动性, 再从动力粘度和温度的变化关系确定影响生物柴油低温流动性能的主要因素。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原料

生物柴油: 自制棉籽油生物柴油 (CME)、粗菜籽油生物柴油 (RME) 和大豆油生物柴油 (SME); 0# 柴油等。

#### 1.2 实验内容

##### 1.2.1 生物柴油的组成分析

对自制 CME、RME 和 SME 进行色谱分析, 测定其族组成。色谱分析条件: 1102 气相色谱仪, FID 检测器, OV-17 毛细管色谱柱; 进样器温度: 320 ℃; 炉温: 采用程序升温, 起始温度 150 ℃, 维持 1 min, 升温速率 25 ℃/min, 终止温度 280 ℃, 保持 15 min; 检测器温度 320 ℃; 载气压力: 0.3 MPa; 氢气压力: 0.1 MPa; 空气压力: 0.15 MPa; 进样量: 1.0 μL; 十一酸甲酯为内标。

##### 1.2.2 生物柴油的低温性能测试

生物柴油、0# 柴油及其调和油的低温性能测试, 测定其凝点和冷滤点。调和油为 CME、RME 和 SME 分别以质量分数为 0%、20%、50%、75%、100% 的比例与 0# 柴油调和而成。凝点按照 GB/T510, 冷滤点按 SH/T0248 方法进行。

##### 1.2.3 生物柴油动力粘度测定

在 25 ℃、20 ℃、15 ℃、10 ℃、5 ℃ 时分别测定 3 种生物柴油及与 0# 柴油调和油的动力粘度。

### 2 结果与讨论

收稿日期: 2004-10-11

基金项目: 中国石油化工集团公司资助项目——生物柴油研制 (102019) 的子课题

作者简介: 徐鸽 (1966-), 女, 江苏金坛人, 硕士, 副研究员, 主要从事石油、精细化工方面的研究。

## 2.1 生物柴油的组成分析

对自制的 CME、RME 和 SME 进行组成分析, 结果见表 1。

表 1 生物柴油中脂肪酸甲酯的相对含量

Table 1 Relative content of fatty acid methyl ester in biodiesel

脂肪酸甲酯名称	w(RME)/%	w(CME)/%	w(SME)/%
肉豆蔻酸 (14:0)	—	0.5	—
棕榈酸 (16:0)	4.5	20.4	10.5
硬脂酸 (18:0)	1.4	1.4	3.0
油酸 (18:1)	32.0	14.6	23.1
亚油酸 (18:2)	23.6	62.8	56.5
亚麻酸 (18:3)	8.1	—	6.5
芥酸 (22:1)	24.8	—	—
不饱和酸	88.5	77.4	86.1

由表 1 可以看出, RME 的组成为  $C_{16} \sim C_{22}$ , 主要是  $C_{18}$  和  $C_{22}$  脂肪酸甲酯; CME 为  $C_{14} \sim C_{18}$ , 主要是  $C_{16}$  和  $C_{18}$  脂肪酸甲酯; 而 SME 为  $C_{16} \sim C_{18}$ , 主要是  $C_{16}$  和  $C_{18}$  的脂肪酸甲酯, 这与文献 [7] 报道基本一致, 除 SME, 文献上其含有 0.1% 的肉豆蔻酸甲酯; RME 的不饱和度最大, SME 次之, CME 最小; 即 3 种生物柴油中饱和脂肪酸甲酯含量的高低顺序为:  $CME > SME > RME$ 。由此可推测低温流动性能的优劣顺序为:  $RME > SME > CME$ 。

## 2.2 生物柴油的低温流动性考察

### 2.2.1 生物柴油与 0# 柴油的比较

CME、RME、SME 和 0# 柴油的凝点、冷滤点见表 2。

表 2 生物柴油和 0# 柴油低温流动性比较

Table 2 Comparison of the low temperature flowing properties for biodiesel and No. 0 diesel fuel

油品名称	凝点/℃	冷滤点/℃
CME	1	3
RME	-16	-4
SME	-4	-3
0# 柴油	-2	3

从表 2 可以看出, 这几种油的凝点均比冷滤点低, 以冷滤点为基准, 它们的低温流动性优劣顺序为:  $RME > SME > CME$  或 0# 柴油, 这与表 1 的组成分析结果一致。

### 2.2.2 调和油的凝点比较

CME、RME 和 SME 与 0# 柴油以不同比例调和, 其调和油的凝点测定结果见图 1。

由图 1 可以看出, 随着生物柴油调入比例的增大, RME 的凝点呈下降趋势; 而 SME 则调入

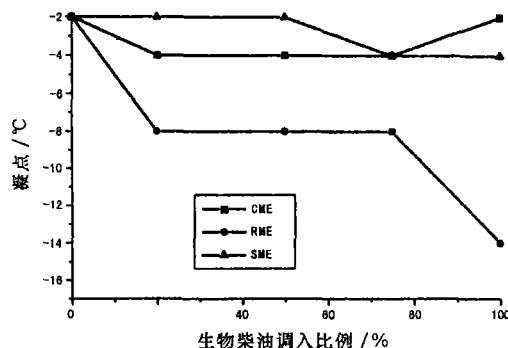


图 1 凝点与生物柴油调入比例的关系

Fig. 1 Freezing point versus blending proportion of biodiesel

75% 才下降, 即随着生物柴油调入比例的增加, 凝点总体降低; 而 CME 调和油的凝点则先降后升, 且当调入比例为 20%、50% 和 75% 时, 调和油凝点均比 CME 和 0# 柴油低, 出现了协同效应, 即 CME 既是组份又起降凝剂的作用。

### 2.2.3 调和油的冷滤点比较

CME、RME 和 SME 3 种生物柴油与 0# 柴油以不同比例调和, 其调和油的冷滤点变化见图 2。

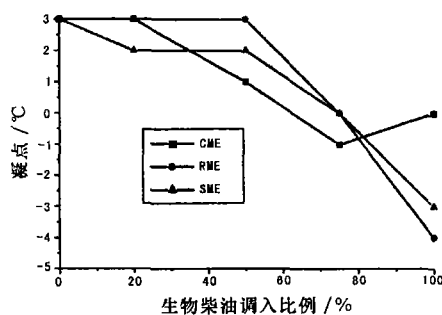


图 2 冷滤点与生物柴油调入比例的关系

Fig. 2 CFPP versus blending proportion of biodiesel

由图 2 可以看出, RME 和 SME 随调入比例的增加, 其调和油冷滤点呈下降趋势; 而 CME 则在调入比例为 75% 时, 其调和油的冷滤点均比 CME 和 0# 柴油低, 也出现了协同效应, 这与图 1 的结果相类似。

结合表 2、图 1 和图 2 可以看出, 3 种生物柴油及其调和油的冷滤点均比凝点高, 而石油产品在低温时丧失流动性的原因主要有: ① 油品在温度降低时, 粘度增大很快, 当粘度增加到一定程度时, 油品便丧失流动性; ② 在温度降低时, 油品中的石蜡形成结晶, 再进一步冷却则形成“石蜡结晶网络”<sup>[8]</sup>。而由表 1 可知生物柴油中含饱和脂肪酸酯较少, 为了考察影响生物柴油低温流动性的主要因素, 研究了生物柴油的动力粘度随温度的变化。

## 2.3 调和油动力粘度与温度的关系

分别测定了 CME、RME 和 SME 与 0# 柴油调和油的动力粘度随温度的变化, 结果见表 3。

表 3 生物柴油调和油动力粘度随温度变化的数据

Table 3 Data of dynamic viscosity with temperature for blending

生物柴油及其 调和油		动力粘度/mPa·s				
		25 °C	20 °C	15 °C	10 °C	5 °C
w (CME) / %	100	6.0	7.0	8.0	9.0	10.9
	75	5.0	5.6	6.1	7.3	8.9
	50	4.0	5.0	5.9	6.9	7.9
	20	4.5	5.0	5.8	6.8	8.0
w (RME) / %	100	6.3	7.0	8.0	9.5	11.1
	75	5.6	6.4	7.2	8.2	9.9
	50	5.0	5.7	6.4	7.5	8.9
	20	4.3	4.9	5.6	6.4	7.9
w (SME) / %	100	5.9	6.5	7.4	8.6	10.0
	75	5.3	5.9	6.8	7.9	9.2
	50	4.8	5.3	6.1	7.1	8.2
	20	4.0	4.5	5.2	6.1	7.2
0# 柴油		4.0	4.5	5.2	6.0	7.0

由表 3 可以看出, CME、RME 和 SME 及其调和油的动力粘度随温度下降而升高; 在同一温度下, 3 种生物柴油的动力粘度均比 0# 柴油大, 即 RME>CME>SME, 因此对同一种生物柴油随其调入比例的增大, 粘度增大。为了更直观地说明生物柴油的动力粘度和温度的变化关系, 温度从 25 °C 降至 5 °C 过程中, 动力粘度的变化见表 4。

表 4 生物柴油动力粘度随温度下降的数据

Table 4 Data of viscosity with temperature fall for biodiesel

生物柴油	每下降 5 °C 粘度的增加率/%				总增加率/%
	25~20 °C	20~15 °C	15~10 °C	10~5 °C	
CME	16.7	14.3	12.5	21.1	81.7
RME	11.1	14.2	18.7	16.8	76.2
SME	10.2	13.8	16.2	16.3	69.5

由表 4 可知: 当温度从 25 °C 降至 5 °C, CME 的粘度增幅先减小, 而后又增大, 动力粘度增加了

81.7%; RME 的粘度变化较平稳, 增加了 76.2%; SME 则单调上升, 动力粘度增加了 69.5%。由此可见 3 种生物柴油的粘度随温度的下降增加很快, 因此, 随着温度的降低, 粘度增加过快是这 3 种生物柴油低温流动性丧失的主要原因。

## 3 结 论

(1) CME、RME、SME 和 0# 柴油的凝点均比冷滤点低, 以冷滤点为基准, 它们的低温流动性优劣顺序为: RME>SME>CME 和 0# 柴油。

(2) 当温度从 25 °C 降至 5 °C, CME 的动力粘度增加了 81.7%; RME 增加了 76.2%; SME 则增加了 69.5%。随着温度的降低, 粘度增加过快是这 3 种生物柴油低温流动性丧失的主要原因。

## 参考文献:

- [1] 范航, 张大年. 生物柴油试制研究 [J]. 化学世界, 2000, 增刊: 65—66.
- [2] 邹国英, 巫森鑫, 林西平, 等. 植物油制备生物柴油 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (3): 8—11.
- [3] Allen C A W, Watts K C, Ackman R G, et al. Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition [J]. Fuel, 1999, (78): 1 319—1 326.
- [4] 商红岩, 王洛秋, 江少明, 等. 柴油低温流动性改进剂的研制及性能评价 [J]. 燃料化学学报, 2000, 28 (3): 225—227.
- [5] 马春阳. 低温流动性改进剂复配使用生产—10 号轻柴油 [J]. 炼油设计, 2001, 31 (8): 45—47.
- [6] 李林, 韩长春. 柴油低温流动性改进的研究 [J]. 石油炼制与化工, 2001, 32 (11): 66—68.
- [7] 忻耀年, Sondermann B, Emersleben B. 生物柴油的生产和应用 [J]. 中国油脂, 2001, 26 (5): 72—77.
- [8] 李成武, 苏桂荣. 石油产品分析 [M]. 黑龙江: 哈尔滨船舶工程学院出版社, 1989. 159—160.

## Study of the Low Temperature Flowing Properties of Biodiesel

XU Ge, WU Miao-xing, WU Guo-ying

(Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** The paper studied the low temperature fluidity of biodiesel and the major influencing factor. Biodiesel includes CME, RME, SME and oils that blending with No. 0 diesel fuel. The results showed that the good order of previous biodiesel was RME>SME>CME and No. 0 diesel for the low temperature fluidity by compositions, solidifying point and CFPP. With the temperature dropped, the dynamical viscosity increased so quickly that biodiesel and its blending oil lost the low temperature fluidity.

**Key words:** biodiesel; low temperature flowing properties; freezing point; cold filter plugging point (CFPP); dynamical viscosity