

DOI: 10.7652/xjtuxb201911008

应用热力学相平衡预测加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料低温性能

左磊, 张起, 代圣超, ADU-MENSAH Derick, 梅德清
(江苏大学汽车与交通工程学院, 212013, 江苏镇江)

摘要: 为了研究加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的低温性能,基于热力学相平衡模型,计算了该三元燃料的析晶点和析晶量,同时对比了加氢生物柴油-柴油二元燃料的析晶点和析晶量,探究了乙醇对该二元燃料低温性能的影响。试验结果表明,相比加氢生物柴油-柴油二元燃料,加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析晶点均有不同程度的降低,三元燃料 PHC5E5、PHC10E10、PHC15E15、PHS5E5、PHS10E10 和 PHS15E15 的析晶点分别降低了 4.5、5.7、6.1、4.3、5.3、6.1 K,所对应三元燃料在不同温度下析晶量也有不同程度的降低。在初始析晶温度下,三元燃料中的乙醇与生物柴油同时开始析晶,这说明乙醇以共晶方式与高熔点组分同时析出,改变了高熔点组分在晶核形成、生长过程中的结晶趋向和结晶形态,延滞了三元燃料在低温过程中的析晶趋势;未结晶的乙醇大量分布在燃料液相以及网状和片状晶体间隙之中,一定程度上提高了已结晶组分在基液中的溶解度。这两者共同改善了加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的低温性能。该研究为优化加氢生物柴油的低温性能提供了一种有效可靠的方法。

关键词: 加氢生物柴油;乙醇;三元燃料;热力学相平衡;低温性能

中图分类号: TK421 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2019)11-0056-08

Predicting the Low Temperature Performance of Hydrogenated Biodiesel-Ethanol-Diesel Ternary Fuel Blend Based on Thermodynamic Phase Equilibrium

ZUO Lei, ZHANG Qi, DAI Shengchao, ADU-MENSAH Derick, MEI Deqing
(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China)

Abstract: Thermodynamic phase equilibrium model was adopted to study the low temperature performance of hydrogenated biodiesel-ethanol-diesel ternary blend, and the crystallization point and crystallization quantity were calculated. Furthermore, the effect of ethanol on the low temperature performance of hydrogenated biodiesel-diesel binary blend was also investigated by comparing the crystallization points and crystallization quantities of ternary blend and binary blend. It was revealed that compared with hydrogenated biodiesel-diesel binary blends, the crystallization points of hydrogenated biodiesel-ethanol-diesel ternary blends were reduced to varying degrees. To be specific, the crystallization points of PHC5E5, PHC10E10, PHC15E15, PHS5E5, PHS10E10 and PHS15E15 were reduced by 4.5, 5.7, 6.1, 4.3, 5.3 and 6.1 K, respectively, compared with the corresponding binary blends. Various decreases of crystallization

收稿日期: 2019-05-16。 作者简介: 左磊(1994—),男,硕士生;梅德清(通信作者),男,副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51761145011,51876082)。

网络出版时间: 2019-08-05 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20190801.1439.018.html>

quantities for ternary blends at different temperatures were also observed in contrast with binary blends. Ethanol and biodiesel in ternary fuel blends started to crystallize simultaneously at the initial crystallization temperature, which implies that ethanol simultaneously precipitates with the high-melting components in eutectic mode to change the crystallization tendency and crystal morphology of the components with high melting points during nucleation and growth. In addition, most of non-crystallized ethanol is distributed in the liquid phase of the fuel as well as in the interstices of the network and plate crystals, which improves the solubility of the crystallized component in the base liquid to a certain extent, Both of them boost the low temperature performance of hydrogenated biodiesel-ethanol-diesel ternary blends. This study provides an effective and reliable method for optimizing the low temperature performance of hydrogenated biodiesel.

Keywords: hydrogenated biodiesel; ethanol; ternary fuel blend; thermodynamic phase equilibrium; low temperature performance

随着环境问题和能源问题的日益突出,替代能源已成为当下研究者关注的重点之一。生物柴油作为一种柴油的替代燃料,具有低硫、含氧、可再生、十六烷值高、润滑性能好、排放低等优势,得到广泛研究和应用^[1-2]。然而,生物柴油中含有大量的不饱和脂肪酸酯,致使其氧化安定性较差,不利于长期存储,这极大限制了生物柴油在发动机上的应用^[3-4]。对生物柴油进行部分加氢,可有效地将多不饱和脂肪酸酯转化为单不饱和脂肪酸酯,从而改善生物柴油的氧化安定性,但会进一步加剧低温性能的恶化^[5]。为了改善生物柴油的低温性能,各国学者陆续提出了冬化处理、超声波处理、与柴油或乙醇掺混等不同的解决方案^[6-8],其中生物柴油-乙醇-柴油三元混合燃料更具实用价值,研究证明,与生物柴油-柴油二元燃料相比,生物柴油-乙醇-柴油三元燃料在低温、燃烧以及排放性能方面具有明显优势^[9-10]。

热力学相平衡模型是考察液体低温结晶行为的常用方法之一。Costa 等基于热力学相平衡模型,研究了肉豆蔻酸甲酯-棕榈酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯-硬脂酸甲酯和棕榈酸甲酯-硬脂酸甲酯等二元混合物在结晶过程时的固液相行为,发现肉豆蔻酸甲酯-棕榈酸甲酯和棕榈酸甲酯-硬脂酸甲酯混合物中存在共晶及包晶反应,而肉豆蔻酸甲酯-硬脂酸甲酯仅存在共晶反应^[11]。梅德清等分别利用低温差示量热试验和液固平衡热力学模型研究了 4 种生物柴油的析晶点,发现热力学模型计算得到的析晶点数值与试验值之间的误差较小,表明热力学相平衡模型对于预测燃料析晶点具有较好的准确性^[12]。杨飞等利用热力学理想溶液模型,研究了聚丙烯酸长链烷基酯降凝剂对 2 种蜡晶溶液在结晶过程中焓和熵

的影响^[13]。上述研究表明,利用热力学相平衡模型可以较为便捷地预测和考察多组分燃料的析晶参量和析晶机理,同时具有较高的准确性。

用于燃料固液相平衡计算的模型主要有理想溶液模型、正规溶液模型、活度系数模型等;理想溶液模型假设固液相平衡下的各组分的活度系数均为 1,计算结果较为可靠;基于理想溶液模型的基础,正规溶液模型对溶液的非理想性进行了修正,改善了其计算精度,但计算较为复杂;大部分的活度系数模型受温度影响较大,对烃类燃料的预测效果不佳^[14-15]。梅德清等分别利用理想溶液模型和正规溶液模型对 4 种生物柴油的析晶点进行预测,发现两者的计算值均很接近测量值,误差在 5 K 以内^[16]。因此,本文选用理想溶液模型,对不同混合比例的加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析晶点和析晶量进行计算,同时根据固液平衡理论,分析乙醇对加氢生物柴油混合燃料的降凝机理,旨在为优化加氢生物柴油的低温性能提供理论依据。

1 计算样品

试验所用原料分别为-10 号柴油、乙醇、部分加氢大豆生物柴油(PHSME)和部分加氢棉籽生物柴油(PHCME)。柴油购买自中石油,大豆生物柴油和棉籽生物柴油均由其对应的植物油经酯交换工艺于实验室自制得到。在 85 °C 水环境下分别对大豆生物柴油和棉籽生物柴油进行部分加氢,反应催化剂为雷尼镍(Raney-Ni),反应供氢体为异丙醇。加氢前后生物柴油的组分和理化性质如表 1、表 2 所示。利用合适的测量仪器和经验公式,可得-10 号柴油、PHCME、PHSME 和乙醇组成的二元燃料

表 1 加氢前后生物柴油的组分

生物柴油	质量分数/%							
	肉豆蔻酸甲酯 (C14:0)	棕榈酸甲酯 (C16:0)	硬脂酸甲酯 (C18:0)	油酸甲酯 (C18:1)	亚油酸甲酯 (C18:2)	亚麻酸甲酯 (C18:3)	花生酸甲酯 (C20:0)	山嵛酸甲酯 (C22:0)
SME	0.3	12.6	4.8	22.1	51.5	7.6	0.7	0.4
PHSME	0.3	12.4	15.1	58.2	13.0	0.0	0.7	0.3
CME	0.2	19.6	2.2	14.3	62.1	0.3	0.8	0.5
PHCME	0.2	19.5	14.0	54.5	10.2	0.3	0.8	0.5

表 2 加氢前后生物柴油的理化性质

参数	SME	PHSME	CME	PHCME
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.884	0.891	0.872	0.877
氧质量分数/%	10.98	10.93	11.05	11.00
碘值	128.2	68.3	123.1	60.6
十六烷值	56.1	76.3	55.8	76.9
熔点/K	273.5	276.7	274.6	278.4
运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	4.21	4.95	4.48	5.11
低热值/ $\text{KJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	37 182	37 751	37 214	37 450

和三元燃料的理化性质。PHCME、PHSME 混合燃料的组分和理化特性如表 3 所示。

经过部分加氢,生物柴油中的高不饱和和脂肪酸酯组分基本转化为低不饱和或饱和组分,这使生物柴油的不饱和程度得到大幅度降低。由表 1 可知,与 SME、CME 相比,PHSME、PHCME 的不饱和度(以C=C双键数目计)分别降低了 42.7%、46.1%。由表 2 可知,相比 SME、CME,PHSME、PHCME 的十六烷值分别提高了 36.0%、37.8%,热值也略有升高,但运动黏度和熔点有所升高,两种加氢生物柴油的运动黏度分别增大了 17.6%、14.1%。

表 3 PHCME、PHSME 混合燃料的组分和理化特性

标识符号	组分	十六烷值	氧质量分数 /%	运动黏度 / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	低热值 / $\text{KJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	冷滤点 /K
柴油	柴油(—10 号)	52.0	0.0	3.90	42 500	267.1
PHC10	10%PHCME+90%柴油	54.5	1.1	4.02	42 027	271.2
PHC5E5	5%PHCME+5%乙醇+90%柴油	51.0	2.3	3.83	41 478	270.9
PHC20	20%PHCME+80%柴油	57.0	2.2	4.13	41 554	272.0
PHC10E10	10%PHCME+10%乙醇+80%柴油	50.1	4.6	3.75	40 455	271.3
PHC30	30%PHCME+70%柴油	59.5	3.3	4.26	41 081	272.7
PHC15E15	15%PHCME+15%乙醇+70%柴油	49.1	6.9	3.68	39 433	272.1
PHS10	10%PHSME+90%柴油	54.4	1.1	4.01	42 032	269.8
PHS5E5	5%PHSME+5%乙醇+90%柴油	51.0	2.3	3.82	41 480	268.2
PHS20	20%PHSME+80%柴油	56.8	2.2	4.09	41 564	270.3
PHS10E10	10%PHSME+10%乙醇+80%柴油	50.0	4.6	3.74	40 460	268.9
PHS30	30%PHSME+70%柴油	59.3	3.3	4.25	41 097	271.9
PHS15E15	15%PHSME+15%乙醇+70%柴油	49.0	6.9	3.65	39 440	270.3

配制加氢生物柴油体积分数为 10%、20% 和 30% 的 PHCME-柴油和 PHSME-柴油二元燃料。考虑到生物柴油、乙醇、柴油三者之间的相溶性情况,在保证柴油混合体积分数不变的前提下,用等体积加氢生物柴油和乙醇代替单一加氢生物柴油掺入柴油,得到各二元燃料相应比例的加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料。由于乙醇具有较好的低温流动

性能,与二元燃料相比,三元燃料的运动黏度和冷滤点明显降低,同时其氧含量亦有所升高,但十六烷值和热值略有降低。

2 热力学相平衡理论

2.1 模型假设与相平衡理论

2.1.1 模型假设 多元燃料在保证充分混溶的前

提下可视为均相体系,符合热力学对于一般溶液的定义,低熔点组分作为溶液的溶剂,较高熔点的组分作为溶液溶质。在体系热力学条件不发生改变的前提下,溶液中溶质的溶解和析出速度相等,体系中固相和液相的含量比值不变,该系统处于热力学平衡状态。因此,可通过燃料体系中各热力学参数变化来研究和分析多元燃料的低温结晶行为。

为了更好地描述加氢生物柴油多元燃料的结晶过程并简化计算模型,本文对该体系的热力学参数进行如下假设:①将多元燃料视为理想溶液,即各组分在混合成为溶液时,系统不发生热量改变,系统焓变 $\Delta H=0$,多元燃料体积即为各组分体积总和;②当外界热力学参数发生改变时,系统中各组分仅存在物理相变,不存在任何化学层面的改变;③系统热力学平衡过程瞬间完成,系统均匀传热,外界环境与燃料系统之间以及系统中各相之间没有温度梯度;④由于柴油组分复杂,故将-10号柴油简化为熔点相近的正十二烷C12。-10号柴油和正十二烷的物化性质参数如表4所示。

表 4 -10 号柴油和正十二烷的物化性质参数

参数	-10 号柴油	正十二烷
摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	180~200	170
熔点/K	263.2	263.6
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.846	0.753
运动黏度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	3.9	2.1

2.1.2 固液相平衡理论 在多元溶液体系中,逸度 f 表示组分 i 在体系中所占的分压,其与活度系数 γ 存在如下关系

$$f_i = f_i^s \gamma_i x_i \tag{1}$$

式中: f_i 为组分 i 的逸度; f_i^s 为组分 i 在标准态下的逸度; γ_i 为组分 i 的活度系数; x_i 为组分 i 的摩尔比例。

根据热力学平衡理论,当多元溶液体系正处于相平衡状态时,体系中各组分固液两相的逸度相等

$$f_i^s = f_i^l \tag{2}$$

式中: f_i^s 为体系中组分 i 固相的逸度; f_i^l 为体系中组分 i 液相的逸度。联立式(1)、式(2),可得多元体系在相平衡时的归一化逸度方程

$$f_i^s \gamma_i^s x_i^s = f_i^l \gamma_i^l x_i^l \tag{3}$$

式中: γ_i^s 、 x_i^s 分别为体系中组分 i 固相的活度系数、摩尔比例; γ_i^l 、 x_i^l 为体系中组分 i 液相的活度系数和摩尔比例。

固液平衡常数为体系中组分 i 固相比例 x_i^s 和

液相比例 x_i^l 之比,表示液相组分 i 析出结晶的趋势。结合式(3),固液平衡常数可表示为

$$K_i^{\text{SL}} = \frac{x_i^s}{x_i^l} = \frac{f_i^l \gamma_i^l}{f_i^s \gamma_i^s} \tag{4}$$

2.2 理想溶液模型

2.2.1 析晶点计算 根据热力学平衡理论,在不考虑外压的前提下,多元溶液体系中组分 i 的逸度可由熔点以及相变前后焓和比热容的改变量表示

$$\ln \frac{f_i^l}{f_i^s} = \frac{\Delta H_{\text{m},i}}{RT_{\text{m},i}} \left(\frac{T_{\text{m},i}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_i}{r} \left(\frac{T_{\text{m},i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_i}{R} \ln \frac{T_{\text{m},i}}{T} \tag{5}$$

式中: $T_{\text{m},i}$ 为组分 i 的熔点; $\Delta H_{\text{m},i}$ 为组分 i 的熔化焓; ΔC_i 为组分 i 熔化前后的比热容差; R 为普适气体常数; T 为体系的热力学温度。对于常见温度范围内的熔化相变反应,比热容的改变量 ΔC_i 可忽略不计,则式(5)可简化为

$$\ln \frac{f_i^l}{f_i^s} = \frac{\Delta H_{\text{m},i}}{RT_{\text{m},i}} \left(\frac{T_{\text{m},i}}{T} - 1 \right) \tag{6}$$

在理想溶液模型下,多元体系中组分 i 的固液两相之间相互不发生溶解,即 $\gamma_i^s = \gamma_i^l = 1$,则式(4)可简化为

$$K_i^{\text{SL}} = \frac{f_i^l}{f_i^s} \tag{7}$$

将式(6)代入式(7),得

$$K_i^{\text{SL}} = \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{m},i}}{RT_{\text{m},i}} \left(\frac{T_{\text{m},i}}{T} - 1 \right) \right] \tag{8}$$

取1 mol多元燃料溶液作为分析单元,此时 $S+L=1$, $Z_i = x_i^s S + x_i^l L$, $\sum Z_i = \sum x_i^s = \sum x_i^l = 1$,其中 S 为固相量, L 为液相量。当体系处于相平衡状态时,满足以下等式

$$\sum \frac{Z_i (1 - K_i^{\text{SL}})}{1 + S (K_i^{\text{SL}} - 1)} = 0 \tag{9}$$

当多元溶液体系刚好处于析晶点时,溶液固相 $S=0$,则式(9)可简化为

$$\sum Z_i (1 - K_i^{\text{SL}}) = 0 \tag{10}$$

联立式(8)、式(10),可得

$$\Phi(T) = \sum Z_i \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{m},i}}{RT_{\text{m},i}} \left(\frac{T_{\text{m},i}}{T} - 1 \right) \right] \right\} = 0 \tag{11}$$

式中 T 为体系温度。求解式(11),得到该多元体系的析晶点。

根据式(11)可知,求取析晶点 T_{pre} 本质上为求取方程 $\Phi(T)$ 的零点,由于 $\Phi(T)$ 在析晶点附近为 T_{pre} 的单调递增函数,故可利用二分法通过逐次迭

代得到析晶点 T_{pre} 。三元燃料各组分的熔点和熔化焓如表 5 所示,根据表 5 中数据设定迭代区间为 $[150\text{ K}, 330\text{ K}]$,迭代过程中计算析晶点的逻辑框图如图 1 所示。

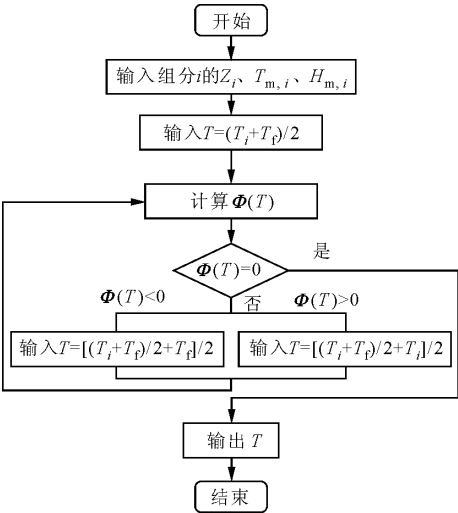


图 1 计算析晶点的逻辑框图

文献[12]使用 DSC204 型差示量热扫描仪测量了 4 种不同原料的生物柴油(Biodiesel S1~S4)的析晶点,这 4 种生物柴油的组分、析晶点的测量值,以及采用本文模型的析晶点计算值如表 6 所示。可知利用热力学模型得到的 4 种生物柴油的析晶点计算值,与试验测量值较为接近,说明该热力学模型可

表 5 三元燃料各组分的熔点和熔化焓^[17-19]

组分	熔点/K	熔化焓/ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
正十二烷 C12	263.6	36 900
乙醇	59.0	104 700
肉豆蔻酸甲酯	291.0	44 068
棕榈酸甲酯	301.0	54 930
硬脂酸甲酯	310.0	62 171
油酸甲酯	255.0	32 618
亚油酸甲酯	238.0	27 800
花生酸甲酯	318.0	69 592
山嵛酸甲酯	327.0	76 956

较为准确地预测多组分混合燃料的析晶点。

2.2.2 析晶量计算 当多元溶液体系处于析晶过程时,根据热力学相平衡理论,该体系需满足式(9),联立式(8)(9)可得

$$\Phi(S) = \sum \frac{Z_i \{1 - \exp[\Delta H_{m,i} / RT_{m,i} (T_{m,i} / T - 1)]\}}{1 + S \{ \exp[\Delta H_{m,i} / RT_{m,i} (T_{m,i} / T - 1)] - 1 \}} = 0 \quad (12)$$

由式(12)可知,当体系温度 T 与各组分参数已知时,函数 $\Phi(S)$ 为体系固相量 S 的一元函数。给定体系固相量 S ,当 S 使式(12)成立时,此时 S 即为该温度下多元体系的析晶量。

表 6 生物柴油的组分和析晶点^[12]

组分	质量分数/%					测量值/K	计算值/K	绝对误差/K	相对误差/%
	C16:0	C18:0	C20:0	C22:0	其他				
Biodiesel S1	6.10	4.20	0.00	0.00	89.70	276.93	277.64	0.71	0.26
Biodiesel S2	9.90	6.20	0.80	0.80	85.50	279.54	281.71	2.17	0.78
Biodiesel S3	10.84	6.93	0.78	0.78	80.77	284.16	282.90	1.26	0.44
Biodiesel S4	13.78	7.59	0.75	0.75	77.22	286.79	283.87	2.92	1.02

3 结果与分析

3.1 析晶点

利用式(11)通过迭代计算分别得到各 PHCME、PHSME 燃料的析晶点,其二元、三元燃料析晶点随混合比例的变化规律如图 2、图 3 所示。

由图 2 可知,PHCME、PHSME 二元燃料的析晶点随混合比例的提高均逐步升高。随着加氢生物柴油混合比例的提高,混合燃料中饱和和脂肪酸甲酯的比例也随之升高,含有高比例加氢生物柴油的混合燃料中在相同温度下析出趋势急剧升高,造成体

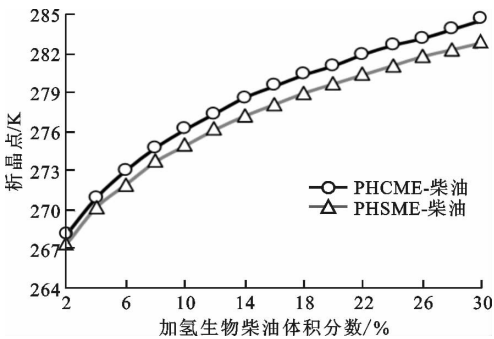


图 2 二元燃料的析晶点

系提前析晶,从而导致析晶点升高。PHSME 的不

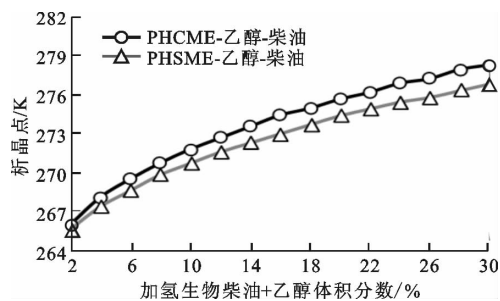


图 3 三元燃料的析晶点

饱和脂肪酸甲酯比例略高于 PHCME,因而使 PHCME 混合燃料具有更高的析晶点。

由图 3 可知,在二元体系中掺入一定乙醇后,各 PHCME、PHSME 三元燃料的析晶点均显著降低,其中 PHC5E5、PHC10E10 和 PHC15E15 三元燃料的析晶点较其对应的二元燃料分别降低了 4.5、5.7、6.1 K,对于 PHSME 三元燃料,PHS5E5、PHS10E10 和 PHS15E15 的析晶点分别降低了 4.3、5.3、6.1 K,说明乙醇对加氢生物柴油-柴油二元燃料的析晶趋向具有明显的抑制作用。

3.2 析晶量

利用式(12)可分别得到 PHCME、PHSME 混合燃料在不同温度下的析晶量,PHCME、PHSME 混合燃料析晶量与温度的关系如图 4、图 5 所示,可知加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析晶量较二元燃料在相同温度下有明显降低。由图 4 可知,PHC10 二元燃料、PHC10E10 三元燃料含有相同比例的加氢生物柴油 PHCME,但在同一温度下,后者的析晶量较前者有显著降低,且随着温度的持续下降,该趋势更加明显,可见乙醇大幅提高了加氢生物柴油组分在混合燃料中的溶解度,同时抑制了高熔点脂肪酸甲酯的析出趋势,从而使加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料具有较好的低温性能。

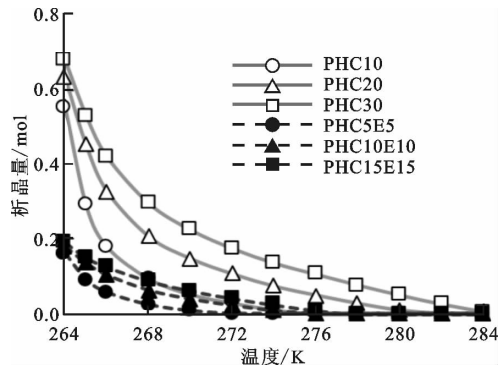


图 4 不同温度下 PHCME 混合燃料的析晶量

利用式(8)可计算不同温度下各三元混合燃料中乙醇的固液平衡常数 K_i^{SL} ,继而可得到各温度下

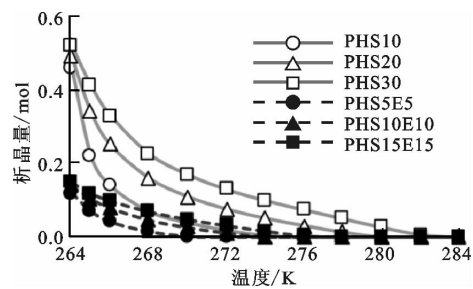
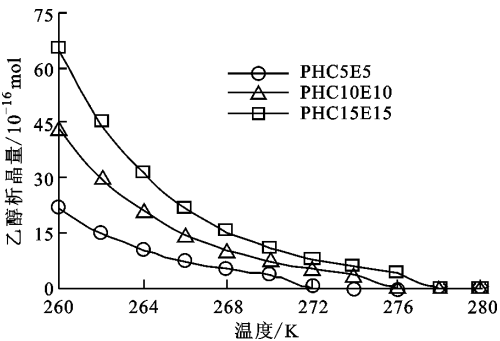
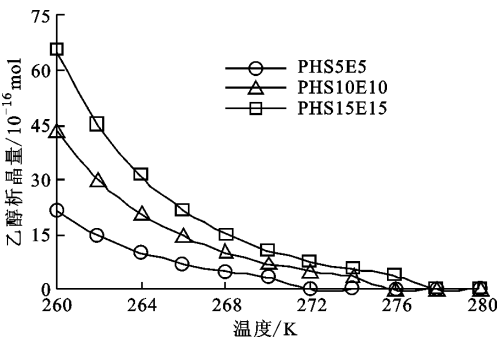


图 5 不同温度下 PHSME 混合燃料的析晶量

乙醇的固相析出量,PHCME、PHSME 三元燃料中乙醇的析晶量和温度的变化关系如图 6 所示。



(a)PHCME 三元燃料



(b)PHSME 三元燃料

图 6 不同温度下乙醇的析晶量

由图 6 可知,同比例下 PHCME 三元燃料和 PHSME 三元燃料中乙醇的析出量基本一致,并随混合比例的提高而升高,其中各三元燃料中乙醇的初始析出温度与该三元燃料的析晶温度一致。结合图 4,当温度为 264 K 时,在三元燃料 PHC5E5、PHC10E10 和 PHC15E15 分别析出 1.04×10^{-15} 、 2.09×10^{-15} 、 3.13×10^{-15} mol 乙醇情况下,其燃料整体析晶量分别较对应的二元燃料降低了 0.39、0.45、0.49 mol。对于多组分混合燃料,其结晶行为主要遵循以下过程:首先,燃料中高熔点组分以晶粒形式率先析出,通过吸附形式不断成长继而生成晶核,晶核继续生长,同时不同晶核间相互吸引形成分

子簇结构,各分子簇之间相互黏连继而形成立体网状结构或片状结构,并且该结构将燃料中未析出的较低熔点组分吸附并包裹其中,最终导致燃料凝结^[20]。在加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析晶过程中,少量乙醇结合燃料中熔点较高的脂肪酸甲酯和长链烃,通过共晶方式,在远高于其自身熔点的体系析晶点析出,改变了脂肪酸甲酯等高熔点组分在晶核形成和生长过程中的结晶趋向及结晶形态,延滞了立体晶体结构的形成和堆积;未参与结晶的乙醇大量分布在燃料液相以及网状、片状晶体间隙之中,一定程度提高了已结晶组分在基液中的溶解度,从而提高了加氢生物柴油-柴油二元燃料的低温性能^[21-22]。

4 结 论

(1)随着加氢生物柴油比例增加,加氢生物柴油-柴油二元燃料的析晶点升高。用乙醇部分替代二元燃料中加氢生物柴油而制成的加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料,其析晶点较二元燃料呈现不同程度的降低,PHC5E5、PHC10E10、PHC15E15、PHS5E5、PHS10E10和PHS15E15的析晶点较其对应的二元燃料分别降低了4.5、5.7、6.1、4.3、5.3、6.1 K。

(2)在相同温度下,加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析晶量较相应的二元燃料有明显降低。在温度为264 K环境下,三元燃料PHC5E5、PHC10E10和PHC15E15的析晶量较二元燃料分别降低了0.39、0.45、0.49 mol。

(3)乙醇起始析出温度与加氢生物柴油-乙醇-柴油三元燃料的析出温度保持一致,表明乙醇改变了脂肪酸甲酯等高熔点组分在晶核形成和生长过程中的结晶趋向及结晶形态,通过共晶方式与高熔点组分结合并共同析出,延滞了混合燃料在低温过程中的析晶趋势。熔点较低的乙醇均匀分布于混合燃料中,提高了结晶组分在基液中的溶解度,从而改善了混合燃料的低温性能。

参考文献:

[1] MOSER B R, WILLIAMS A, HAAS M J, et al. Exhaust emissions and fuel properties of partially hydrogenated soybean oil methyl esters blended with ultra low sulfur diesel fuel [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(9): 1122-1128.

[2] TONGROON M, SUEBWONG A, KANANONT M, et al. High quality jatropha biodiesel (H-FAME) and its application in a common rail diesel engine [J]. Renewable Energy, 2017, 113: 660-668.

[3] NUMWONG N, LUENG NARUEMITCHAI A, CHOLLACOOP N, et al. Partial hydrogenation of polyunsaturated fatty acid methyl esters over Pd/activated carbon: effect of type of reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 210: 173-181.

[4] LATEEF F A, ONUKWULI O D, OKORO U C, et al. Some physical properties and oxidative stability of biodiesel produced from oil seed crops [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2014, 31(5): 725-731.

[5] PAPADOPOULOS C E, LAZARIDOU A, KOUTSOUMBA A, et al. Optimization of cotton seed biodiesel quality (critical properties) through modification of its FAME composition by highly selective homogeneous hydrogenation [J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1812-1819.

[6] KERSCHBAUM S, RINKE G, SCHUBERT K. Winterization of biodiesel by micro process engineering [J]. Fuel, 2008, 87(12): 2590-2597.

[7] 王常文, 宋宇, 崔方方. 酸化油生物柴油磁场降黏与超声波降黏试验研究 [J]. 中国油脂, 2013, 38(8): 64-66.

WANG Changwen, SONG Yu, CUI Fangfang. Viscosity reduction of acidic biodiesel by magnetic field and ultrasonic [J]. China Oils and Fats, 2013, 38(8): 64-66.

[8] 吕翠英, 陈秀, 来永斌, 等. 改进棉籽油生物柴油低温流动性的研究 [J]. 石油化工, 2014, 43(4): 420-424.

LÜ Cuiying, CHEN Xiu, LAI Yongbin, et al. Improvement of cold flow property of biodiesel derived from cottonseed oil [J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(4): 420-424.

[9] HUSSAN M J, HASSAN M H, KALAM M A, et al. Tailoring key fuel properties of diesel-biodiesel-ethanol blends for diesel engine [J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 51: 118-125.

[10] MADIWALE S, KARTHIKEYAN A, BHOJWANI V. Properties investigation and performance analysis of a diesel engine fuelled with jatropha, soybean, palm and cottonseed biodiesel using ethanol as an additive [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(1): 657-664.

(下转第70页)