

大豆油及其生物柴油低温流动特性研究

孙玉秋, 陈波水, 方建华, 王 九

(解放军后勤工程学院, 重庆 400016)

摘 要:采用燃料低温性能测定仪考察了大豆油及其生物柴油的冷滤点、凝点和运动粘度, 采用偏光显微镜和示差扫描量热分析仪探讨了大豆油及其生物柴油低温下失去流动性的机理。结果表明: 大豆油制成生物柴油后, 运动粘度显著降低, 冷滤点降低, 凝点略有升高。在低温下, 大豆油形成无定形粘稠玻璃状物质, 粘度增大, 使其失去流动性; 大豆油生物柴油中的晶态物质析出, 连接成网状结构, 包络和吸附了处于液态的生物柴油, 使其失去流动性。

关键词:大豆油; 生物柴油; 低温流动性; 热分析

中图分类号:TK421.6

文献标识码:A

文章编号:1000-9841(2009)02-0314-03

Cold Flow Properties of Soybean Oil and Its Biodiesel

SUN Yu-qiu, CHEN Bo-shui, FANG Jian-hua, WANG Jiu

(Logistical Engineering University, Chongqing 400016, China)

Abstract: Cold filter plugging point, solidifying point and viscosity of a soybean oil and soybean biodiesel were measured by a multifunctional low temperature instrument. The solidification mechanisms were investigated by a polarized microscope and a differential scanning calorimeter. The results indicate that viscosity and cold filter plugging point of soybean biodiesel reduce considerably and solidifying point increases slightly compared with those of soybean vegetable oil. At low temperatures, the increase of viscosity and the formation of thick amorphous glass-like materials jointly impair the fluidity of soybean oil, while for soybean biodiesel, the production of a spongy waxy crystal matrix wraps up liquid biodiesel and therefore inhibits its fluidity.

Key words: Soybean oil; Biodiesel; Low temperature flow; Thermal analysis

生物柴油作为一种优质的可再生清洁液体燃料, 其发展对我国能源安全、环境保护及农业产业结构调整等方面起重要作用^[1]。生物柴油作为一种优质的替代燃料, 具有无毒、可生物降解、可再生、闪点高、燃烧性、润滑性、互溶性好、能减少温室气体排放、降低空气污染且原料来源丰富等优点, 是全新的、典型的“绿色可再生能源”^[2-4], 其发展对我国能源安全、环境保护及农业产业结构调整等方面起重要作用^[5-6]。我国“十五”纲要将发展生物液体燃料确定为国家产业发展的方向^[8]。

低温流动性是柴油的重要使用性能指标之一。柴油低温流动性能好坏直接关系到柴油机燃料供给系统能否正常供油, 且与柴油在低温下的储藏、运输等有着密切的关系。生物柴油的主要成分是混合脂肪酸甲酯, 粘度较矿物柴油高, 低温流动性较矿物柴油差, 使用中易堵塞柴油发动机管道和过滤器, 影响供油^[7-9]。目前国内外在生物柴油低温流动特性方

面鲜有报道。考察植物油及其生物柴油低温流动性能的差异, 研究生物柴油在低温下失去流动性的机理对寻找改善生物柴油低温流动性能的方法和途径具有重要意义。以食用大豆油碱催化酯化制成的生物柴油为原料, 对大豆油及其生物柴油的低温流动特性进行了研究, 初步探讨了大豆油及其生物柴油在低温下失去流动性的机理。

1 材料与方法

1.1 原料

大豆油(嘉里粮油有限公司生产); 大豆油生物柴油由实验室采用碱催化酯交换法制备。

1.2 仪器

BF-15 燃料低温性能测定仪, 大连北方分析仪器厂。DMLP 热台偏光显微镜, 德国 Leica 公司; 204F1 示差扫描量热分析仪, 德国。

收稿日期: 2008-07-28

基金项目: 重庆市重点自然科学基金资助项目(CSTC, 2006BA6031); 解放军后勤工程学院研究生创新基金资助项目。

作者简介: 孙玉秋(1980-), 女, 博士研究生, 主要从事液体燃料和润滑材料研究。E-mail: syq19800928@qq.com。

1.3 分析方法

1.3.1 大豆油及其生物柴油低温流动特性分析

采用毛细管粘度计参照 GB/T265 测定大豆油及其生物柴油 40℃ 时运动粘度。采用 BF-15 燃料低温性能测定仪参照 SH/T0248-92、GB/T510-88 方法测定大豆油及其生物柴油的冷滤点、凝点。

1.3.2 大豆油及其生物柴油示差扫描量热分析

采用德国 204F1 示差扫描量热分析仪考察大豆油及其生物柴油的相变行为。

将样品密封在微型铝制坩埚中,称重以后放入设备中,在液氮的冷却下,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率从 30℃ 降至 -30℃,同时记录其放热曲线。

1.3.3 大豆油及其生物柴油晶态特征的偏光显微分析

采用 DMLP 热台偏光显微镜研究大豆油及其生物柴油低温下微观形态的变化。

常温下用吸管取油样置于偏光显微镜载玻片中央,将载玻片置于冷却控制仪中,用液氮制冷,以 $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率逐渐降温。温度每降低 2°C ,保持温度不变 2 min,以确保晶体有一定生长时间,在偏光显微镜下观察油样的晶态特征,然后继续降温,重复此操作至 -20℃ 为止。

2 结果与讨论

2.1 大豆油及其生物柴油低温流动特性

图 1 所示为大豆油及其生物柴油 40℃ 运动粘度。图 2 所示为大豆油及其生物柴油的冷滤点和凝点。

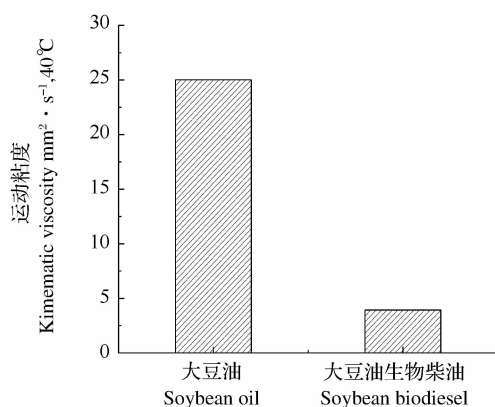


图 1 大豆油及其生物柴油运动粘度

Fig. 1 Viscosity of soybean oil and soybean biodiesel

从图 1 可以看出,当大豆油制成生物柴油后,运动粘度显著降低。这是由于大豆油生物柴油的平均相对分子质量显著低于其植物油的平均相对分子质量造成的。酯交换反应制备生物柴油的机理是植物油(甘油三酯)在催化剂作用下,与甲醇发生酯交换反应,生成脂肪酸甲酯和甘油^[10]。植物油制成生物

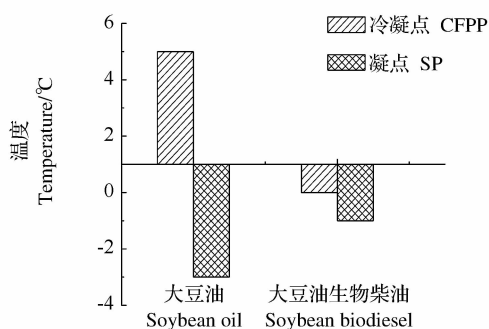


图 2 大豆油及其生物柴油的冷滤点和凝点

Fig. 2 Cold filter plugging point and solidifying point of soybean oil and soybean biodiesel

柴油后,其平均相对分子量降低为原来的 1/3。

从图 2 可以看出,大豆油生物柴油的冷滤点比其植物油的冷滤点低,这是由于大豆油生物柴油的粘度显著低于其植物油的粘度。大豆油生物柴油的凝点略高于其植物油的凝点,这可能是因为脂肪酸甲酯(生物柴油)比相应的脂肪酸甘油酯(植物油)具有更好的线形,因此更易凝固。

2.2 大豆油及其生物柴油示差扫描量热分析

析出晶体过程为放热过程。随温度降低,DSC 图上若有放热峰出现,说明该样品随温度降低有晶体析出。图 3 所示为大豆油及其生物柴油的 DSC 曲线。

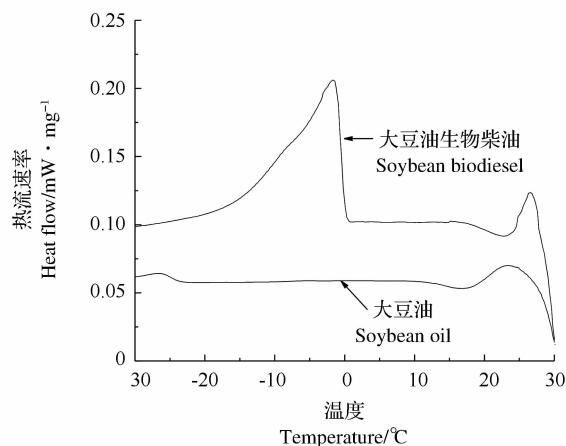


图 3 大豆油及其生物柴油的降温 DSC 曲线

Fig. 3 The curve of DSC for soybean oil soybean biodiesel

从图 3 可以看出,大豆油植物油降温 DSC 曲线上无放热峰出现,大豆油生物柴油降温 DSC 曲线上有放热峰出现,且放热峰起始温度在大约 0℃ 处,与图 2 中大豆油生物柴油冷滤点的结果一致。说明随温度降低,大豆油植物油中无晶体析出,而大豆油生物柴油中有晶体析出。

2.3 大豆油及其生物柴油形态特征的偏光显微分析

在偏光显微分析中,晶态物质可反射偏振光,在

偏光显微照片中显示为白色;非晶态物质不反射偏振光,在偏光显微照片中显示为黑色。图4、图5分

别为大豆油及其生物柴油在低温下微观形态的偏光显微照片。

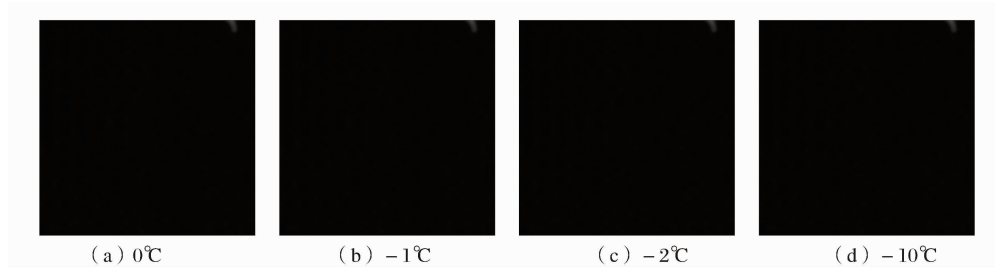


图4 大豆油微观形态的偏光显微照片

Fig. 4 Polariscopic images of microscopic morphology of soybean oil

从图4可以看出,大豆油偏光显微照片一直为黑色,说明随温度降低,大豆油中无晶体析出,可能是无定形玻璃态物质出现,导致其失去流动性,呈粘温凝固,这与图3中大豆油植物油降温DSC曲线的结果一致。

从图5可以看出,随温度降低,大豆油生物柴油

偏光显微照片中白色图形逐渐增多,说明随温度降低,大豆油生物柴油中有晶体析出,且随温度继续降低,析出晶体数量略有增多,且逐渐形成空间网状结构,将高熔点的生物柴油吸附和包于其网状结构的腔室内,使其失去流动性,呈构造凝固,这与图3中大豆油生物柴油降温DSC曲线的结果一致。

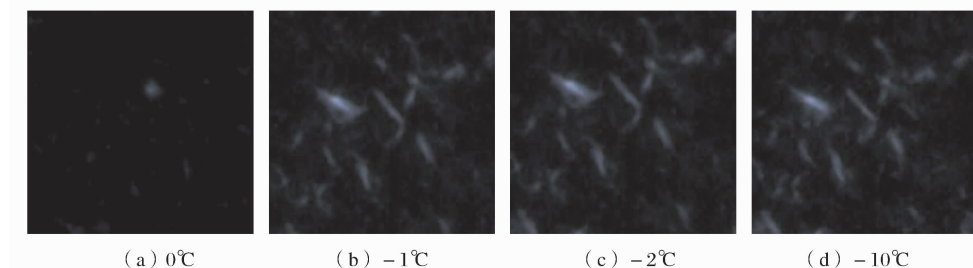


图5 大豆油生物柴油微观形态的偏光显微照片

Fig. 5 Polariscopic images of microscopic morphology of soybean biodiesel

3 结论

大豆油制成生物柴油后,运动粘度显著降低,冷滤点降低,凝点略有升高,其低温性能得到提高。

在低温下,大豆油植物油粘度增大,逐渐形成无定形粘稠玻璃状物质,使其在低温下失去流动性,呈粘温凝固;大豆油生物柴油在低温下析出晶体,逐渐连接成网状结构,包络和吸附了处于高熔点的生物柴油,使其在低温下失去流动性,呈构造凝固。

参考文献

- [1] 闽恩泽,唐忠,杜泽学,等. 发展我国生物柴油产业的探讨[J]. 中国工程科学,2005,7(4):1-4. (Min E Z, Tang Z, Du Z X, et al. Perspective of biodiesel industry in China[J]. Engineering Science,2005,7(4):1-4.)
- [2] Ziejewski M Z, Kaufman K R, Pratt G L. Vegetable oil as diesel fuel[R]. USDA, Agric. Rev. Man,1983, ARM-NC- 28:106.
- [3] Shay E G. Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities [J]. Biomass and Bioenergy,1993,(4):227-242.
- [4] 黄濒仪,黄宗煌. 推广能源作物生产的问题与政策调和[J]. 能源季刊[中国台湾],2006(3):8. Huang B Y, Huang Z H. Problems and policies of popularizing energy plants production[J]. Energy Quarterly[Chinese Taiwan],2006(3):8.
- [5] Ma F, Hanna M. Biodiesel production: a review[J]. Bioresource Technology,1999,70:1-15.
- [6] Karaosmanoglu F, Akdag A, Cigizoglu K B. Biodiesel from rapeseed oil of turkish as an alternative fuels[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,1996,61(3):251-265.
- [7] 韩恩山,康红欣,魏子海,等. 生物柴油低温流动性及其降凝剂的研究进展[J]. 化工中间体,2006(1):13-17. (Han E S, Kang H X, Wei Z H, et al. Study on the low-temperature fluidity and the progress of pour point depressant of bio-diesel[J]. Intermediate of Chemical Industry and Engineering,2006(1):13-17.)
- [8] Dunn R O, Shockleyand M W, Bagby Jacobs M O. Improving the low temperature properties of alternative diesel fuels: vegetable oil derived methyl esters[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society,1996,73(12):1719-1728.
- [9] Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J, et al. The Biodiesel handbook [M]. United States of America: AOCS Press,2005,125-130.
- [10] 巫森鑫,邹国英,韩瑛,等. 6种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 中国油脂,2003,28(12):65-67. (Wu M X, Wu G Y, Han Y, et al. Fatty Acid composition of six edible vegetable oils and their biodiesel fuels[J]. Chinese Grease, 2003,28(12):65-67.)