

生物柴油物理特性参数的估算与误差分析

阮登芳,王文彬,吴长河  
(重庆大学 机械传动国家重点实验室,重庆 400030)

**摘要:**以生物柴油脂肪酸酯含量为基础,应用 Matlab 编制了包含 15 种脂肪酸酯的生物柴油物性参数预测程序,并应用所编程序估算了大豆油甲酯生物柴油的密度、表面活力、黏度和导热系数;分析比较了各种估算方法的精度。结果表明:在生物柴油密度估算中,修改 Rackett 方程的估算精度较高;Sastri-Rao 方法估算生物柴油低温黏度所得结果与实测值最接近,其估算精度较高;Miller 方法和 Macleod-Sugden 关联式估算生物柴油表面张力的精度较其它几种方法高;建议在生物柴油导热系数估算中应用 Sastri 方法。

**关键词:**生物柴油;物理特性;估算;误差分析

**中图分类号:**TK446      **文献标识码:**A      **文章编号:**1000-9841(2009)06-1071-05

Physical Property Prediction of Bio-diesel and Error Analysis

RUAN Deng-fang, WANG Wen-bin, WU Chang-he  
(State Key Laboratory of Mechanical Transmission, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** The physical properties of biodiesel were estimated based on the fatty acid methyl ester composition of the oil in terms of the estimation techniques of pure component and the mixing rules of liquid mixtures. The computation program used to predict the physical properties of biodiesel including fifteen kinds of fatty acid methyl esters was developed by means of Matlab software, and the main physical properties of the soybean oil-based methyl ester biodiesel were estimated and the accuracy of the estimated methods was analyzed. The calculation results show that the accuracy of the modified Rackett equation for the density estimation of biodiesel is higher than other methods. The Sastri-Rao method for the viscosity prediction of biodiesel at low temperature is more accurate than others; both of the accuracies of the Miller method and the Macleod-Sugden correlation applied to predict the low temperature surface tension of biodiesel is higher than others. It is suggested that Sastri method should be used to estimate the thermal conductivity of biodiesel.

**Key words:** Biodiesel; Physical property; Prediction; Error analysis

生物柴油是植物柴油和动物柴油的总称,它是由植物油或动物脂的脂肪酸烷基单酯组成的可再生的柴油替代燃料。一般是由大豆或其它油类植物、动物油脂等通过脂化过程合成的。有机油类和醇类(甲醇或乙醇)在催化剂存在的情况下,发生脂化反应,形成硬脂(甲脂或乙脂),就是通常所指的生物柴油。生物柴油不含硫与芳香烃、无毒、且含有约 10% 的氧,作为柴油机替代燃料可缓解化石柴油不断枯竭的能源危机及减少对环境的污染。据相关的研究报道<sup>[1-8]</sup>,常规柴油机燃用生物柴油能大大降低其一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、碳烟和微粒的排放量。近年来生物柴油在发动机上的应用获得

了广泛的关注,其在柴油机中的燃烧特性的研究已成为内燃机研究领域的热点。

在建立生物柴油机缸内油束、汽化及燃烧模型时,燃料的物理特性如密度、黏度、表面张力和导热系数等物性参数必须预先已知。已有相关文献报道了生物柴油物理特性的预测方法。Allen 等<sup>[9]</sup>提出了一种根据生物柴油脂肪酸酯含量预测其在 40℃ 时表面张力的方法;Tat 和 Van<sup>[10-11]</sup>测试了低温条件下大豆油基生物柴油及其与柴油混合后混合物的粘度和比重;Kerschbaum 等<sup>[12]</sup>测试了葡萄籽生物柴油在低温条件下的黏度特性。但是上述研究仅针对特定的燃料或特定的温度点或狭窄的温度范围,而

收稿日期:2009-06-24  
第一作者简介:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2008BB7050)。  
通讯作者:阮登芳(1963-),女,副教授,博士,研究方向为内燃机燃烧,排放及其噪声控制。E-mail:ruandf@cqu.edu.cn。

在发动机燃烧建模中,需要包括很宽温度范围(从燃料进入发动机时的温度到临界温度)的燃料的物理特性,而且,来自不同产地的同一种生物柴油,由于其原料中脂肪酸脂含量不同,其物理特性也可能存在较大差别。测试方法可以获得比较精确的数据,但所测试的燃料种类、温度范围都非常有限,不能满足发动机燃烧建模的要求,因此,对生物柴油燃料特性的预估是建立生物柴油机燃烧模型中必不可少的环节之一。由于生物柴油是由单基脂肪酸脂组成,而燃料的脂肪酸脂含量容易测量,因此,以生物柴油脂肪酸脂含量为基础,应用 Matlab 编制了生物柴油物性参数预测程序,对大豆油甲酯生物柴油的密度、表面张力、黏度和导热系数进行了估算;分析比较了各种估算方法的精度,得出结论在研究柴油机燃用生物柴油时的燃烧特性的数值建模中具有重要的参考价值。

1 燃料物性参数的估算

以生物柴油脂肪酸脂含量为基础,应用纯质液体特性参数估算公式预测每一种脂肪酸脂的物理特性,然后采用一定的混合法计算生物柴油的物理特性参数。结果见表 1。

1.1 密度

可用以下方法估算脂肪酸脂的密度<sup>[14-15]</sup>：

a)修改 Rackett 方程

$$V_s = V_s^R (0.29056 - 0.08775\omega)^\phi \tag{1}$$

式中, $V_s$ 为饱和液体摩尔体积( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ); $V_s^R$ 为参考温度 $T^R$ 下的实测摩尔体积( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ); $\omega$ 为偏心因子; $\phi = (1 - T/T_c)^{2/7} - (1 - T^R/T_c)^{2/7}$ , $T_c$ 为临界温度(K); $T$ 为温度(K)。

b)Hankinson- Brobst- Thomson( HBT)方法

$$\frac{V_s}{V_c} = V_R^{(0)} [1 - \omega V_R^{(\delta)}] \tag{2}$$
$$V_R^{(0)} = 1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + c(1 - T_r) + d(1 - T_r)^{4/3} \quad (0.25 < T_r < 0.95)$$
$$V_R^{(\delta)} = [e + fT_r + gT_r^2 + hT_r^3]/(T_r - 1.00001) \quad (0.25 < T_r < 1.0)$$

式中, $V_c$ 为临界体积( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ); $T_r = T/T_c$ ;  $a \sim h$ 为常数。

表 1 生物柴油的脂肪酸甲脂含量(相对重量)<sup>[13]</sup>  
Table 1 Fatty acid methyl ester profiles of bio- diesel fuels( weight percent)

脂肪酸甲脂名称 Name of fatty acidmethyl ester	大豆油甲脂 Soybean oil methyl ester	花生油甲脂 Peanut oilmethyl ester	椰子油甲脂 Coconut oil methyl ester	棕榈油甲脂 Palm oil methyl ester
辛酸甲脂 Methyl caprylate	0	0	0.075	0
癸酸甲脂 Methyl n- caprate	0	0	0.060	0
月桂酸甲脂 Methyl laurate	0	0	0.533	0.004
肉豆蔻酸甲脂 Methyl myristate	0	0	0.171	0.013
棕榈酸甲脂 Methyl palmitate	0.058	0.105	0.073	0.481
棕榈油酸甲脂 Methyl palmitonate	0.008	0.004	0	0.003
硬脂酸甲脂 Methyl stearate	0.016	0.027	0.019	0.04
油酸甲脂 Methyl oleate	0.6	0.466	0.055	0.373
亚油酸甲脂 Methyl linoleate	0.199	0.301	0.014	0.08
亚麻酸甲脂 Methyl linolenate	0.096	0.010	0	0.002
花生酸甲脂 Methyl arachidate	0.007	0.013	0	0.003
花生油酸甲脂 Methyl gadoleate	0.016	0.014	0	0.001
二十二烷酸甲脂 Methyl behenate	0	0.024	0	0
二十二烯酸甲脂 Methyl erucate	0	0	0	0
二十四烷酸甲脂 Methyl lignocerate	0	0.035	0	0

c) Bhirud 方法

$$\ln \frac{P_c V_s}{RT} = \ln V^{(0)} + \omega \ln V^{(1)} \tag{3}$$
$$\ln V^{(0)} = 1.39644 - 24.076T_r + 102.615T_r^2 - 255.719T_r^3 + 355.805T_r^4 - 256.671T_r^5 + 75.1088T_r^6$$
$$\ln V^{(1)} = 13.4412 - 135.7437T_r + 533.380T_r^2 - 1091.453T_r^3 - 728.227T_r^4 - 728.227T_r^5 + 176.737T_r^6$$

式中, $P_c$ 为临界压力(bar), $R$ 为气体常数

生物柴油密度预测采用各脂肪酸脂密度的加权,即:

$$\rho = \sum y_i \rho_i \quad (4)$$

式中, $y_i$ 为脂肪酸脂组分的摩尔分数, $\rho_i$ 为脂肪酸脂组分的密度( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

## 1.2 黏度

常用以下 2 种方法<sup>[14-15]</sup>估算纯质液体在低温条件下的黏度:

a) Orrick - Erbar 方法

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} (T < 0.75 T_r) \quad (5)$$

式中, $\eta_L$ 为液体黏度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ); $\rho_L$ 为 20℃时的液体密度( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ );A,B 由分子的基团贡献值确定。

b) Sastri- Rao 方法

$$\eta_L = \eta_{BP}^{-N} \quad (6)$$

$$\ln p_{vp} = (4.5398 + 1.0309 \ln T_b) \times \left[ 1 - \frac{(3 - 2T/T_b)^{0.19}}{T/T_b} - 0.38(3 - 2T/T_b)^{0.19} \ln(T/T_b) \right] \quad (T < T_b)$$

$$\eta_B = \sum \Delta \eta_B + \sum \Delta \eta_{Bcor}$$

$$N = 0.2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{cor}$$

式中, $p_{vp}$ 为蒸汽压(atm); $\eta_B$ 为标准沸点  $T_b$  下的黏度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ); $\Delta \eta_B$ , $\Delta \eta_{Bcor}$ , $\Delta N$  和  $\Delta N_{cor}$  分别是功能基团对  $\eta_B$  和  $N$  的贡献值。

唯有 Letsou- Stiel 方法<sup>[14]</sup>可用于高温条件下纯质液体黏度的估算:

$$\eta_{SL} \zeta = (\eta_L \xi)^{(0)} + \omega(\eta_L \xi)^{(1)} (0.7 < T_0 < 1) \quad (7)$$

$$(\eta_{SL} \zeta)^{(0)} = 10^{-3} (2.648 - 3.72 T_r + 1.309 T_r^2)$$

$$(\eta_L \xi)^{(1)} = 10^{-3} (7.425 - 13.39 T_r + 5.933 T_r^2)$$

$$\zeta = 0.176 \left( \frac{T_c}{M^3 P_c} \right)^{1/6}$$

式中, $\eta_{SL}$ 为黏度( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )。

生物柴油黏度预测采用 Grunberg- Nissan 混合法则<sup>[14-15]</sup>,即:

$$\ln \eta_m = \sum y_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum y_i y_j G_{ij}(T) \quad (8)$$

式中, $\eta_m$ 为生物柴油黏度; $\eta_i$ 为脂肪酸脂组分的黏度; $G_{ij}$ 为分子间相互作用系数,与脂肪酸脂组分和温度有关; $i,j$ 指脂肪酸脂组分。

## 1.3 表面张力

纯质液体表面张力估算可采用下述方法<sup>[14-15]</sup>:

a) Macleod- Sugden (MS) 关联式

$$\sigma^{1/4} = [P] \rho / M \quad (9)$$

式中, $\sigma$ 为表面张力( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), $[P]$ 为等张比容, $\rho$ 为密度( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ), $M$ 为摩尔分子量( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

b) Miller 方法

$$\sigma = p_c^{2/3} T_c^{1/3} Q (1 - T_r)^{11/9} \quad (10)$$

$$\text{式中}, Q = 0.1196 \left[ 1 + \frac{T_{br} \ln(p_c / 1.01325)}{1 - T_{br}} \right] - 0.279$$

c) Pitzer 方法

$$\sigma = p_c^{2/3} T_c^{1/3} \frac{1.86 + 1.18 \omega}{19.05} \left( \frac{3.75 + 0.19 \omega}{0.291 - 0.08 \omega} \right)^{2/3} (1 - T_r)^{11/9} \quad (11)$$

d) Sastri- Rao (SR) 方法

$$\sigma = K p_c^x T_b^y T_c^z \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^m \quad (12)$$

式中, $K, x, y, z, m$  均为常数; $T_{br} = T_b / T_c$ 。

采用如下混合法则<sup>[6]</sup>预测生物柴油表面张力:

$$\sigma_m = \sum_{j=1}^n w_j y_j \sigma_j \quad (13)$$

式中, $\sigma_i$ 为脂肪酸脂组分的表面张力, $w_j$ 为权系数。

## 1.4 导热系数

在已发表的用于估算纯质液体导热系数的诸多方法中,较常用的是 Latini 法<sup>[14-15]</sup>和 Sastri 法<sup>[15]</sup>:

a) Latini 法

$$\lambda_L = \frac{A(1 - T_r)^{0.38}}{T_r^{1/6}} \quad (14)$$

式中, $A = \frac{A^* T_b^\alpha}{M^\beta T_c^\gamma}$ 。 $A^*, \alpha, \beta$  和  $\gamma$  为常数。

b) Sastri 法

$$\lambda_L = \lambda_b a^m \quad (15)$$

式中, $m = 1 - \left( \frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n$ ;  $\lambda_b$  为标准沸点导热系数; $a$  为常数。

生物柴油导热系数采用 Li 混合法则<sup>[14]</sup>预测:

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \phi_i \phi_j \lambda_{ij} \quad (16)$$

式中, $\lambda_{ij} = 2(\lambda_i^{-1} + \lambda_j^{-1})^{-1}$ ;  $\phi_i = \frac{y_i V_i}{\sum_j y_j V_j}$ ;  $n$  为脂肪酸脂组分数。

在上述纯质液体估算方法及相应的混合法则基础上,应用 Matlab 编制生物柴油物理特性参数预测计算程序。该计算程序可预测包含表 1 所示 15 种脂肪酸酯的生物柴油在 300 ~ 760K 温度范围内的物理特性参数。

2 燃料选择

由于已发表的关于大豆油甲酯生物柴油的试验数据相对较全面,为便于将预测结果与试验结果进行比较,分析各估算方法的预测精度,选择大豆油甲酯生物柴油为测试燃料,其脂肪酸脂含量及其相应的特性参数(表2)。

表2 大豆油甲酯生物柴油脂肪酸脂含量  
Table 2 Weight composition of fatty acid methyl ester of soybean oil methyl ester

脂肪酸甲脂 Fatty acid methyl ester	分子量 Molecule weight/ g · mol <sup>-1</sup>	沸点温度 Boiling point temperature/K	脂肪酸脂含量 Fatty acid methyl ester composition/%
棕榈酸甲酯 Methyl palmitonate	270.4	611.0	10.83
硬脂酸甲酯 Methyl stearate	298.5	625.1	4.31
油酸甲酯 Methyl oleate	296.5	622.2	24.22
亚油酸甲酯 Methyl linoleate	294.5	639.2	54.67
亚麻酸甲酯 Methyl linolenate	292.5	639.2	6.78

3 结果与分析

对大豆油甲酯生物柴油物理特性预测所得结果如图1~4所示。

图1为3种密度估算方法的计算结果与试验结果<sup>[10]</sup>的比较。在低温条件下,生物柴油的密度随温度线性减小,随着温度的增加,两者间不再是线性关系;在3种估算方法中,修改Rackett方程的估算结果与试验值接近,最大相对误差为2.9%,BHT方法估算误差最大,达到19%,Bhirud方法介于两者之间,最大相对误差为9.8%;随着温度的增加,各方法估算结果逐渐靠近。因此,采用修改Rackett方程预测生物柴油密度所得结果与实测值最接近,其估算精度较高;随着温度的增加,各方法间的估算误差逐渐减小。

图2为黏度预测结果与试验结果<sup>[11]</sup>的比较。可以看出,在低温条件下( $T < 0.75T_c$ ),Sastri-Rao方法的估算结果与试验值比较接近,最大相对误差为4.8%,Orrick-Erbar方法误差较大,最大相对误差达到35%;两方法的估算差值随温度的增加逐渐减小,在约400 K时估算差值为零,之后随温度逐渐增加而趋于平缓,且Orrick-Erbar方法估算值与Let-

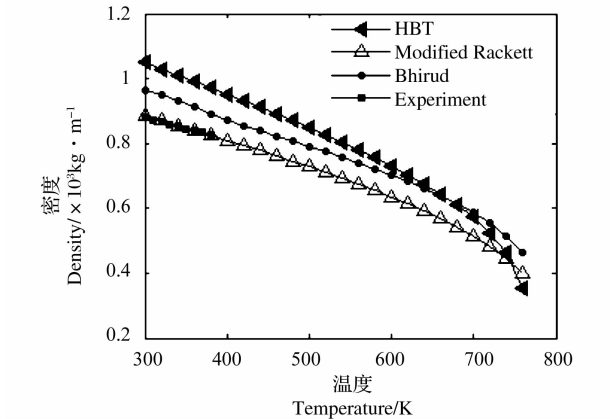


图1 密度估算结果及比较  
Fig. 1 Density values versus temperature  
sou-Stiel方法估算值衔接较好。由此可见,在低温条件下采用Sastri-Rao方法估算生物柴油黏度所得结果与实测值最接近,其估算精度较高。

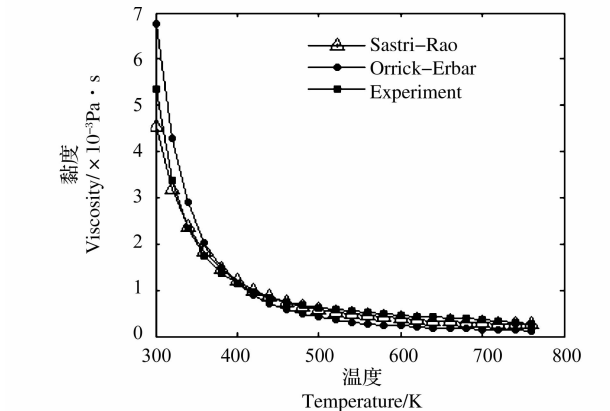


图2 黏度估算结果及比较  
Fig. 2 Viscosity values versus temperature  
图3为表面张力估算结果与试验结果<sup>[16]</sup>的比较。结果表明,Macleod-Sugden关联式和Miller方法估算值与测量值接近,其中,Macleod-Sugden关联式的最大相对误差为5.4%,Miller方法的最大相对误差为4.9%;随着温度的增加,各方法的估算结果逐渐靠近,当温度大于600 K以后,采用任一种方法预测生物柴油表面张力所得结果之间的最大差值小于 $2.2 \times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

图4为导热系数估算结果。当温度小于500 K时导热系数随温度增加而线性下降,温度大于500 K以后,两者之间不再是线性变化的关系;2种估算方法的结果存在较大偏差,最大差值达 $0.7 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。由于目前还未有已发表的生物柴油导热系数试验数据,因此,无法对以上2种方法的估算精度进行评价,但由于Latini法要求分子的摩尔质量在50

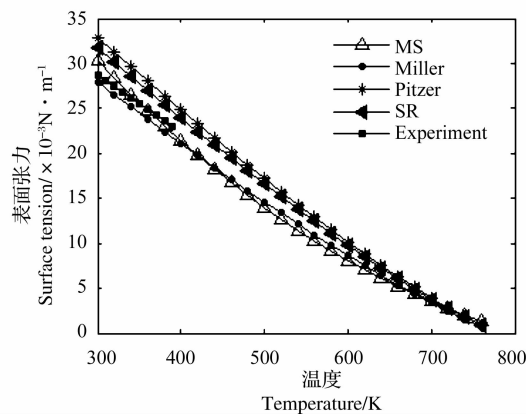


图3 表面张力估算结果及比较

Fig.3 Surface tension versus temperature

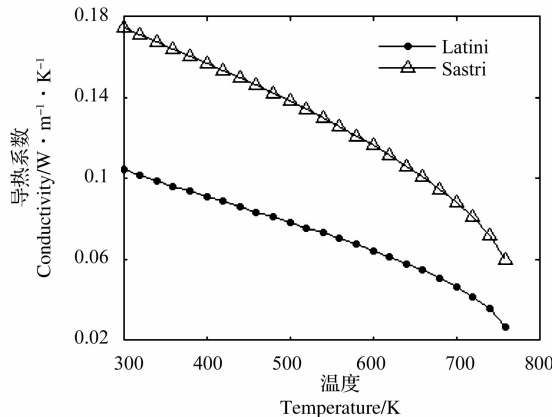


图4 导热系数估算结果

Fig.4 Conductivity versus temperature

至 250 范围内,而生物柴油脂肪酸酯分子量多在 250 以上,不满足公式的使用条件。Sastri 法的平均估算误差在 8% 左右<sup>[15]</sup>,其精度基本能满足内燃机燃烧数值计算的要求。因此,建议在未获得生物柴油的导热系数试验值时,可采用 Sastri 法估算其导热系数。

4 结论

对大豆油甲酯生物柴油的密度、表面张力、黏度和导热系数进行了估算,分析比较了各种估算方法的精度。分析结果表明,修改 Rackett 方程对生物柴油密度估算的结果与试验值接近,最大相对误差为 2.9%;Sastri-Rao 方法估算生物柴油低温黏度的精度较高,最大相对误差为 4.8%;Miller 方法和 Macleod-Sugden 关联式估算生物柴油在低温条件下表面张力的估算精度较高,最大相对误差分别为 4.9% 和 5.4%;采用 Sastri 法和 Latini 法估算生物柴油导热系数时,相互间的估算结果存在较大偏差,

最大差值达  $0.7\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

参考文献

[1] Demirbas A. Progress and recent trends in biofuels[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2007,33:1-18.

[2] Agarwal A K. Biofuels( alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines[J]. Progress in Energy and Combustion Science,2007,33:233-271.

[3] Pradeep V, Sharma R P. Use of hot EGR for NOx control in a compression ignition engine fuelled with bio- diesel from Jatropha oil [J]. Renewable Energy,2007,32:1136-1154.

[4] Lu X C , Ma J J, Ji L B, et al. Simultaneous reduction of NOx emission and smoke opacity of biodiesel- fueled engines by port injection of ethanol[J]. Fuel,2008, 87(7):1289-1296.

[5] Zheng M, Mulenga M C, Graham T R, et al. Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion[J]. Fuel, 2008, 87(6):714-722.

[6] 梅德清, 孙平, 袁银南, 等. 柴油机燃用生物柴油的排放特性研究[J]. 内燃机学报, 2006, 24(4):331-335. ( Mei D Q, Sun P, Yuan Y N, et al. Investigation of exhaust emission characteristics of compression ignition engine fueled with bio- diesel [J]. Transactions of CSICE, 2006, 24(4):331-335. )

[7] 袁银南, 张恬, 梅德清, 等. 直喷式柴油机燃用生物柴油燃烧特性的研究[J]. 内燃机学报, 2007, 25(1):43-46. ( Yuan Y N, Zhang T, Mei D Q, et al. Investigation on combustion characteristics of direct injection diesel engine fueled with biodiesel [J]. Transactions of CSICE, 2007, 25(1):43-46. )

[8] 王忠, 袁银南, 梅德清, 等. 生物柴油的排放试验研究[J]. 内燃机工程, 2007, 28(1):83-84. ( Wang Z, Yuan Y N, Mei D Q, et al. Experimental study on the emission of bio- diesel fuel[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2007, 28(1):83-84. )

[9] Allen C A W, Watts K C, Ackman R G. Predicting the surface tension of biodiesel fuels from their fatty acid composition [J]. JAOCS, 1999, 76(3):317-323.

[10] Tat M E, Van G J H. The specific gravity of biodiesel and its blends with diesel Fuel[J]. JAOCS, 2000, 77(2):115-119.

[11] Tat M E, Van G J H. The kinematic viscosity of biodiesel and its blends with diesel Fuel[J]. JAOCS, 1999, 76(12):1511-1513.

[12] Kerschbaum S, Rinke G. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels[J]. Fuels, 2004, 83:287-291.

[13] Yuan W Q. Computation modeling of NOx emission from biodiesel combustion based on accurate fuel properties [D]. IL, USA; University of Illinois at Urbana- Champaign, 2005.

[14] Robert C, Reid J M. Properties of gases and liquids [M]. New York: McGraw- Hill Companies, 1987.

[15] 赵红玲, 王凤坤, 陈圣坤. 气液物性估算手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. ( Zhao H L, Wang F K, Chen S K, et al. The properties of gases and liquids [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006. )

[16] Mccrady J, Hansen A, Lee C F. Physical property measurement of biodiesel fuels for low temperature combustion modeling[C]. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006, 1:1-11.