

文章编号:1671-6833(2011)06-0067-04

## 生物柴油组成及结构对苯生成量的数值模拟

李立琳<sup>1,2</sup>, 王 忠<sup>2</sup>, 秦先锋<sup>2</sup>, 许广举<sup>2</sup>, 陈 林<sup>2</sup>

(1. 河南工程学院 机械工程系, 河南 郑州 450000; 2. 江苏大学 汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘 要:**从生物柴油的组成和结构出发,在激波管的条件下,根据小分子物质不同饱和度、不同碳链长度、不同含氧量等进行单因素模拟,探讨生物柴油不同的组成和结构对苯生成量的影响.结果表明:不饱和程度越高,苯的生成速率越大,生成量越多;燃烧过程中苯的浓度随着碳链长度的增加而上升;随着含氧量的增加,苯生成反应所需的时间减少.相比于丙烷,乙酸甲酯燃烧时,苯的浓度下降约58%.

**关键词:**生物柴油; 饱和度; 碳链长度; 含氧量; 苯

**中图分类号:** TK401

**文献标志码:** A

### 0 前言

生物柴油主要由脂肪酸甲酯组成,原料来源广泛,不同的原料组分成分有一定的差异,甚至植物油生物柴油和动物油生物柴油在脂肪酸甲酯中的不饱和度的比例也有区别.脂肪酸甲酯的分布与其来源油品密切相关,并决定生物柴油的物性<sup>[1]</sup>.生物柴油物性的差异对柴油机的排放污染物有较大的影响,对此,Mccormick等<sup>[2]</sup>用7种植物油和14种纯脂肪酸分别生产生物柴油,并进行柴油机排放试验.结果表明:生物柴油的分子结构对柴油机排放污染有较大影响.Szybist等<sup>[3]</sup>通过对生物柴油进行改质,降低燃油碘值,提高燃油十六烷值,减少了柴油机的NO<sub>x</sub>排放.基于模拟软件,Frenklach等<sup>[4]</sup>计算了激波管条件下1,3-丁二烯、苯和乙烯等小分子燃料不同结构物质的碳烟形成过程,提出了第一个苯环形成途径、HACA(脱氢加乙炔)反应机理和芳香烃的氧化路径.

笔者采用CHEMKIN软件中的反射激波管模型,用癸酸甲酯代替生物柴油,采用癸酸甲酯中的小分子机理,针对生物柴油不同的组成和结构,开展饱和度、碳链长度、氧含量的不同对苯生成的影响,可为研究柴油机燃烧生物柴油芳香烃和碳烟排放提供理论依据.

### 1 苯的形成与机理的构筑

生物柴油与矿物柴油相比,分子中含双键较多,不饱和程度高,碳链较长,分子中的各种脂肪酸甲酯碳链长度各不相同;分子中约含有11%的氧.根据生物柴油的组成结构的特点,构筑小分子燃料,考察燃料在燃烧过程中苯生成量的情况,从微观上推导燃烧污染物的衍生过程,有助于更加深刻的认识燃烧反应机理,更加准确地控制燃烧反应进程,实现燃料的清洁燃烧.

#### 1.1 苯的形成

生物柴油燃烧过程中,首先分裂成小分子的一些自由基,如图1<sup>[5]</sup>所示,在一定的条件下,生物柴油的小分子代替物质丁酸甲酯(MB)分裂为小分子自由基的两种途径,两种途径最终分裂成C<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>自由基,小分子C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>自由基首先形成第一个苯环,苯环再经过HACA反应和环化反应形成PAHs(多环芳香烃),PAHs是碳烟的前驱体物质.

图2为小分子自由基聚合,环化成苯环,苯环长大成PAHs,继续发展成纳米级颗粒,初级粒子成核,继续长大凝聚形成碳烟.可以看出,燃料高温裂解产生的小分子碳氢碎片,通过脱氢、加成和环化反应形成PAHs基团、初级碳烟微粒,再经过成核、长大、碰撞凝结等过程最终形成碳烟<sup>[6]</sup>.

收稿日期:2011-01-20;修订日期:2011-04-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50776042);江苏省重点项目(10KJA470009);江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(CX10B\_261z)

作者简介:李立琳(1977-),女,江苏大学博士研究生,河南工程学院讲师,主要从事汽车新能源燃料的排放与控制研究, E-mail: liluogong@yahoo.com.cn.

## 1.2 机理构筑

图3为生物柴油的代替物质癸酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯的分子结构式.从图3中可以看出,生物柴油中主要成分是脂肪酸甲酯,也有烃类成分,生物柴油化学反应动力学研究可以采用分子结构类似的烃类或甲酯类物质代替,因此模拟工作选取烃类物质或甲酯类物质进行.

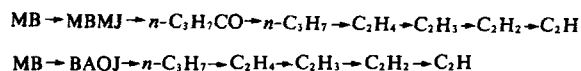


图1 丁酸甲酯分裂为小分子的形成路径

Fig.1 Path for the formation of the small molecules of the methyl butyrate split

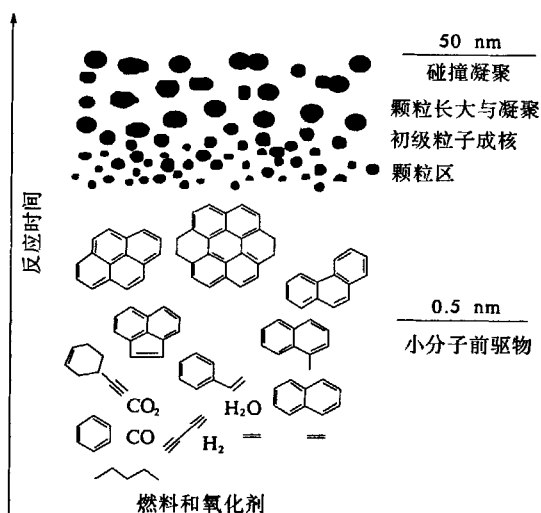


图2 PAHs和碳烟在预混火焰模型中的形成概貌

Fig.2 A rough picture for PAH and soot formation in homogeneous mixtures

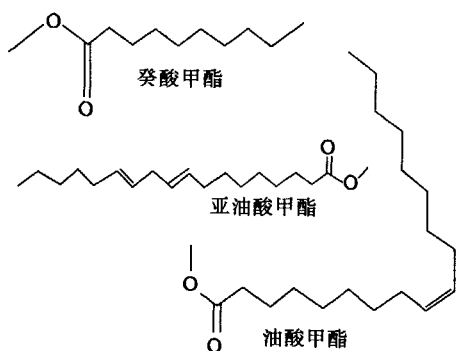


图3 癸酸甲酯、亚油酸甲酯、油酸甲酯的分子结构

Fig.3 The molecular structure of methyl decanoate, methyl linoleate, methyl elaidate

目前最新的可以替代生物柴油的机理是癸酸甲酯(MD,  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ )机理,癸酸甲酯虽然不具有生物柴油实际的高分子量,但与实际生物柴油具有相同的化学成分( $\text{C}, \text{H}, \text{O}$ ),以及甲酯类物质最

基本的化学结构特点— $\text{RC}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ 结构,一个甲基酯附着在长链的烷基或者烯基上,故此机理包含很多小分子物质的机理,一些小分子的烃类或甲酯类物质一样可以使用癸酸甲酯的机理.

通过分析烷烃、烯烃和芳烃燃烧过程中PAHs形成过程,结合生物柴油的分子结构特点,我们认为炔丙基化合反应、 $\text{C}_4$ 与乙炔加成反应、苯环环化反应等是生物柴油PAHs形成的重要途径,将对应的基元反应添加到癸酸甲酯简化机理中,构筑包含PAHs形成过程的癸酸甲酯耦合机理.同时将 $\text{C}_4\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ 等重要小分子中间产物的相互反应添加到耦合模型中.并将PAHs机理化学动力学参数调整为常压下的数值.添加的基元反应源自GRI-MECH 3.0<sup>[7]</sup>和原机理<sup>[4]</sup>.构筑的新机理包含157种组分,761个基元反应,癸酸甲酯-PAHs耦合机理用“MDP机理”表示.运用CHEMKIN软件中的REFLECT SHOCK反应器,计算的初始条件为:反射激波压力为2 atm,温度为1200 K,MD的摩尔质量分数为0.03%, $\text{O}_2$ 为0.465% ( $\Phi=1$ ),Ar为99.5%.

## 2 影响因素分析

### 2.1 饱和度的影响

为研究燃料分子的饱和程度对苯生成量的影响,选取了含双键数不同的丙烷、丙烯和丙二烯3种物质进行模拟,3种物质的分子特性如表1所示.由表1知3种物质只有碳和氢两种元素组成、碳链长度相同,分子中含碳碳双键数目不同.

表1 饱和度不同的丙烷、丙烯和丙二烯

Tab.1 Different saturation of propane, propylene and allene

| 物质名称 | 分子式                    | 分子结构 | 双键数目 |
|------|------------------------|------|------|
| 丙烷   | $\text{C}_3\text{H}_8$ |      | 0    |
| 丙烯   | $\text{C}_3\text{H}_6$ |      | 1    |
| 丙二烯  | $\text{C}_3\text{H}_4$ |      | 2    |

在激波管的条件下,反应如图4所示,随着时间的进行,丙烷和丙烯燃烧时,苯生成后保持不变;丙二烯的苯浓度呈先升高后降低的趋势.总体来看,分子结构中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烃类物质比没有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的物质苯生成量高,且 $\text{C}=\text{C}$ 双键越多,苯生成量越高,生成速率也较快.分子中含 $\text{C}=\text{C}$ 双键的烃类物质少,饱和度高,十六烷值

高,滞燃期缩短,缸内温度降低,有助于减少碳烟排放<sup>[8]</sup>。

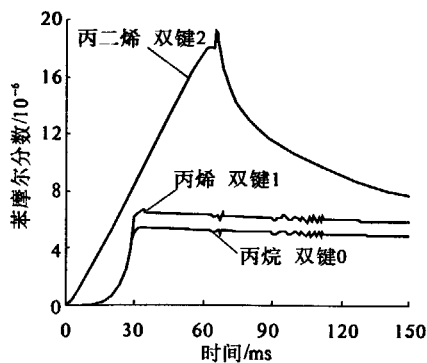


图4 丙烷、丙烯和丙二烯苯生成量的比较  
Fig.4 Comparison of the formation of the benzene of propane, propylene and allene

2.2 碳链长度的影响

为研究燃料分子的碳链长度对苯生成量的影响,选取甲酯类不同碳链长度的物质:乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯进行模拟. 如表2所示,3种物质结构相似,饱和程度一致,碳链长度分别是3,4,5. 反射激波管内3种物质的燃烧苯的生成浓度随反应时间如图5所示,可以看出,随时间的进行,燃烧过程中苯的浓度随着碳链长度的增加而上升. 开始阶段,乙酸甲酯、丙酸甲酯苯的生成速率较快,随时间的进行逐渐降低,丁酸甲酯的反应过程较为缓慢. 对于饱和脂肪酸甲酯,碳链上每增加2个碳原子,分子结构组成上增加2个CH<sub>2</sub>,摩尔质量增加约28,熔点随着碳链长度的增加而增高<sup>[9]</sup>,熔点升高,低温流动性变差,黏度变大,雾化特性变差,较大的黏度不利于喷雾过程中的油、气混合<sup>[10]</sup>,混合气的不均匀导致燃烧时氧气的缺乏,有利于碳烟的形成.

表2 碳链长度不同的乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯  
Tab.2 Different alkyl chains of methyl acetate, methyl propionate and butanoic acid methyl ester

| 物质名称 | 分子式   | 分子结构 | 碳链长度 |
|------|---|------|------|
| 乙酸甲酯 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  |      | 3    |
| 丙酸甲酯 | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  |      | 4    |
| 丁酸甲酯 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> |      | 5    |

2.3 含氧量的影响

为研究燃料分子的含氧量对苯生成量的影响,采用丙烷、丁酸甲酯和乙酸甲酯3种各自结构相近、含氧量不同的物质研究含氧量对苯的影响,

3种物质的分子特性如表3所示,表3中丙烷、丁酸甲酯和乙酸甲酯3种物质的含氧量分别为0,31.4%和43.2%. 在反射激波管的条件下,反应如图6所示,在时间逐渐增大的情况下,随着含氧量的增加,苯生成反应所需的时间减少,相比于丙烷,乙酸甲酯燃烧时,苯的浓度下降约58%,约为2.2×10<sup>-6</sup>. 模拟结果与柴油机燃用生物柴油时含氧量对碳烟的影响结论一致<sup>[11]</sup>。

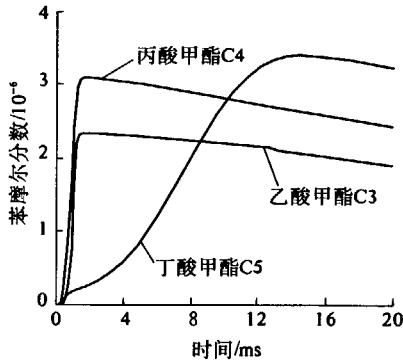


图5 乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯苯生成量的比较  
Fig.5 Comparison of the formation of the benzene of methyl acetate, methyl propionate and butanoic acid methyl ester

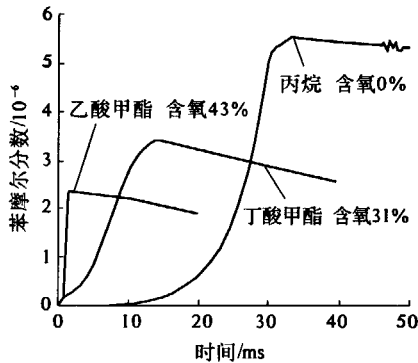


图6 丙烷、丁酸甲酯和乙酸甲酯苯生成量的比较  
Fig.6 Comparison of the formation of the benzene of propane, methyl acetate and butanoic acid methyl ester

表3 含氧量不同的丙烷、丁酸甲酯和乙酸甲酯  
Tab.3 Different oxygen concentration of propane, methyl acetate and butanoic acid methyl ester

| 物质名称 | 分子式   | 分子结构 | 含氧量   |
|------|---|------|-------|
| 丙烷   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>                 |      | 0     |
| 丁酸甲酯 | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> |      | 31.4% |
| 乙酸甲酯 | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>  |      | 43.2% |

3 结论

(1)不饱和程度越高,苯的生成速率越大,生

成量越多。

(2)燃烧过程中苯的浓度随着碳链长度的增加而上升,相比于乙酸甲酯和丙酸甲酯,丁酸甲酯的反应过程较为缓慢。

(3)随着含氧量的增加,苯生成反应所需的时间减少。相比于丙烷,乙酸甲酯燃烧时,苯的浓度下降约58%,约为 $2.2 \times 10^{-6}$ 。

(4)生物柴油代替柴油,应尽量选择饱和程度和不饱和程度比例适中,在国家标准允许的范围内,尽量增大十六烷值。生物柴油含氧量增加,可降低苯的生成。

### 参考文献:

- [1] 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
- [2] MCCORMICK R L, GRABOSKI M S, ALLEMAN T L, et al. Impact of bio-diesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(9): 1742-1747.
- [3] SZYBIST J P, BOEHMAN A L, TAYLOR J D, et al. Evaluation of formulation strategies to eliminate the bio-diesel NOx effect [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(10): 1109-1126.
- [4] WANG H, FRENKLACH M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames [J]. Combust Flame, 1997, 110: 173-221.
- [5] LAM K H, KUANG C L. Kinetic modeling of methyl butanoate in shock tube [J]. American Society, 2008, 112(3): 13470-13480
- [6] BOCKHORN H. Soot formation in combustion: mechanisms and models [J]. Berlin: Springer, 1994.
- [7] GREGORY P. SMITH D, FRENKLACH M, et al. [EB/OL]. [1999-2-13]. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech).
- [8] 王忠, 黄慧龙, 许广举, 等. 生物柴油氧化改质对NOx和碳烟排放的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2010, 16(4): 323-327.
- [9] 陈秀, 袁银男, 王利平, 等. 脂肪酸甲酯结构对生物柴油低温流动性的影响[J]. 江苏大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 31-35.
- [10] DESANTES J M, ARREGLE J, PASTOR J V, et al. Influence of the fuel characteristics on the injection process in a D. I. diesel engine [C] // International Congress & Exposition. USA Session: Diesel Fuel injection & sprays, 1998.
- [11] 王宪成, 孙志新, 肖建华, 等. 含氧组分燃料降低装甲车辆柴油机碳烟排放的研究[J]. 兵工学报, 2010, 31(5): 611-615.

## Simulation Study on the Benzene Generated of Composition and Structure of Bio-diesel

LI Li-lin<sup>1,2</sup>, WANG Zhong<sup>2</sup>, QIN Xian-feng<sup>2</sup>, XU Guang-ju<sup>2</sup>, CHEN Lin<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Henan Institute of Engineering, Zhengzhou 450000, China; 2. School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Based on composition and structure of bio-diesel, in the condition of the shock tube, simulation study on the single factor such as saturation, alkyl chains, oxygen concentration based on small molecules. Discussion of the biodiesel different composition and structure on the formation of the benzene. The results show that the higher unsaturated, the greater the formation rate of the benzene, the more the formation of the benzene. In the combustion process, the concentration of the benzene was increasing with the alkyl chain length increasing. With the increase of oxygen concentration, the time of the benzene formation reaction decreased. Compared to the propane, when burning the methyl acetate, the concentration of the benzene decreased by about 58%.

**Key words:** biodiesel; saturation; alkyl chain; oxygen concentration; benzene