

改性生物柴油碳烟与 NO_x 排放试验^{*}

许广举 王 忠 毛功平 王小哲

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

【摘要】 针对生物柴油氧化安定性较差、 NO_x 排放偏高的情况,添加抗氧化剂(BHA)对生物柴油进行燃料改性,分析了抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响,讨论了改性前、后生物柴油粘度随温度的变化规律。测量了高压共轨柴油机燃烧改性生物柴油的排放污染物随转速、负荷的变化规律。探讨了抗氧化剂改善生物柴油碳烟、 NO_x 排放的作用机理。研究结果表明:燃料改性后,生物柴油的氧化安定性大幅度提高,燃油粘度略有降低;发动机的碳烟、 NO_x 排放均明显下降,特别是在中、高负荷时效果显著;燃烧过程中抗氧化剂抑制了脂肪酸长链分子的高温裂解,促进了自由基的淬熄效应,由此改变了碳烟与 NO_x 排放之间此消彼长的关系。

关键词: 生物柴油 抗氧化剂 燃油品质 排放 试验

中图分类号: TK427⁺.126; S216.2 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2011)01-0008-04

Experiment on the Smoke and NO_x Emissions of Modified Biodiesel

Xu Guangju Wang Zhong Mao Gongping Wang Xiaozhe

(School of Automobile and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract

Because of the poor oxidation stability and the high NO_x emissions, biodiesel fuel was redesigned by adding anti-oxidants. The oxidation stability and viscosity of the biodiesel have been measured and analyzed. The engine experiment was conducted and it was fueled by biodiesel and BHA/biodiesel, NO_x emission and smoke were measured. The mechanism of anti-oxidants to decrease the smoke, NO_x emission was discussed. The results showed that BHA additive was a high effective antioxidant of biodiesel, the viscosity of biodiesel was decreased slightly; and the emission smoke and NO_x was decreased significantly, especially at the high load condition. Anti-oxidants can restrain the high-temperature dissociation of long-chain fatty acid molecules during the combustion process, and it can promote the quenching effects of free radical. Also, it can change the “trade-off” tradition relationship between smoke and NO_x emissions.

Key words Biodiesel, Anti-oxidants, Fuel quality, Emission, Experiment

引言

液体燃料的氧化安定性是指燃料本身抵抗大气作用保持性质而不发生永久性变化的能力。生物柴油的原料来源广泛,制备工艺多样,油品在使用中易自动氧化导致理化性质发生不可逆转的变化,直接影响生物柴油的性能,易形成不溶性聚合物、老化酸、过氧化物等物质,造成发动机部件老化。此外,由于生物柴油是含氧燃料,与柴油相比,燃烧温度较

高, NO_x 排放偏高。

围绕着提高生物柴油的燃油品质,降低生物柴油的 NO_x 排放污染物,国内外学者已经进行了大量的研究工作^[1~4]。本文采用丁基羟基茴香醚(BHA)抗氧化剂对生物柴油进行燃料改性,分析抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响,讨论改性前、后生物柴油粘度随温度的变化规律。测量高压共轨柴油机燃烧改性生物柴油的排放污染物随转速、负荷的变化规律。探讨抗氧化剂改善生物柴油碳烟、

收稿日期: 2009-12-31 修回日期: 2010-01-27

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50776042)、江苏省重大项目(10KJA47009)和江苏省创新项目(CX10B-261Z)

作者简介: 许广举,博士生,主要从事柴油机非常规污染物技术研究, E-mail: xuguangju0535@163.com

NO_x 排放的作用机理。

1 改性剂与试验方案

常用的生物柴油改性方法有过氧化法和抗氧化法。过氧化法是指采用分子氧、双氧水、臭氧等强氧化剂破坏生物柴油分子中的不饱和双键,减少双键数目,增加燃料的饱和程度;抗氧化法是指采用 BHA、BHT、TBHQ、2-EHN、柠檬酸等抗氧化剂抑制生物柴油的自动氧化,提高生物柴油的氧化安定性。抗氧化法不仅简单易操作,而且经济性较好,甚至具有提高燃油氧化稳定性和降低 NO_x 排放的双重作用^[5-7]。

丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole,简称 BHA)是一种抗氧化剂,为白色或微黄色粉末,易溶于乙醇、动植物油脂,改性后的生物柴油代号为 BHA 生物柴油。

试验仪器有:油脂氧化稳定性测定仪;NDJ-5S 型数字式粘度计;HH-6 型数显恒温水浴锅;CWF250 型电涡流测功机;FGA-4100 型汽车排气分析仪;AVL 439 型 Opacimeter 不透光烟度计等。

试验发动机为高压共轨柴油机,标定转速为 3 600 r/min,标定功率 92 kW,最大扭矩点转速 1 800 r/min,最大扭矩 285 N·m。

试验测量了改性前、后生物柴油的动力粘度,同时测量了转速为 1 800、3 600 r/min 的发动机负荷特性和排放特性。

2 油品分析

2.1 氧化安定性

图 1 是在加速氧化条件下,生物柴油和 BHA 生物柴油的过氧化值随时间变化的实测数据曲线。可以看出,在相同氧化时间内,BHA 生物柴油的过氧化值低于生物柴油;BHA 生物柴油的过氧化值随时间的变化不明显,最高值低于 40 meq/kg,当时间超过 3 h 后,生物柴油的过氧化值随时间呈线性增加的趋势。

在加速氧化条件下,抗氧化剂 BHA 分子苯环上

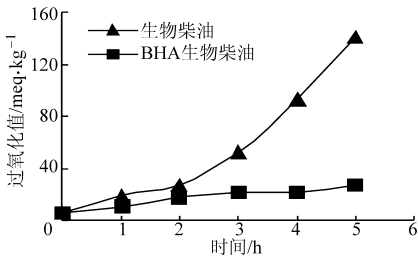


图 1 生物柴油的氧化安定性随时间变化曲线

Fig. 1 Peroxide value of the two fuels in different time

的酚羟基,通过失去氢原子将油脂在自动氧化过程中所产生的过氧化物分解破坏,从而保护了生物柴油中的不饱和脂肪酸,并且可以维持较长的时间^[8]。改性后,生物柴油的氧化安定性大大提高。

2.2 粘度

燃油粘度是影响喷雾质量的主要参数,燃油的粘度高,喷雾油滴的索特平均直径就大,喷雾锥角就小,较高的粘度不利于喷雾过程中的油-气混合^[9-10]。

图 2 给出了生物柴油和 BHA 生物柴油的动力粘度在不同温度下的实测数据曲线。可以看出,二者的动力粘度随温度的升高而呈下降趋势。改性后,生物柴油的动力粘度明显降低,尤其在 40℃ 时,动力粘度从改性前的 6.2×10^{-3} Pa·s 降到 5.5×10^{-3} Pa·s,下降幅度达 12%,改善了混合气质量。

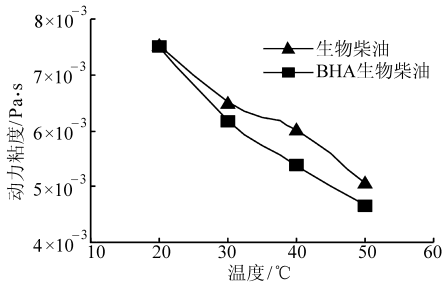


图 2 两种燃料的粘度在不同温度下的实测曲线

Fig. 2 Measured values of viscosity of the two fuels at different temperatures

3 发动机排放试验分析

3.1 碳烟排放

柴油机排气中的碳烟是在局部高温、缺氧的条件下,燃料分子裂解形成碳核,生成碳烟微粒。抑制燃料分子裂解,就可以减少碳烟生成,降低排气烟度。

图 3 给出了改性前、后生物柴油在发动机转速为 1 800、3 600 r/min 的排气烟度随负荷变化的曲线,图中烟度以不透光系数表示。可以看出,改性后的排气烟度有所降低,且降低幅度随着负荷的增大而增大。当转速 $n = 3\,600$ r/min、75 kW 时,排气烟度从 0.45 m^{-1} 降低到 0.25 m^{-1} ,下降幅度达 50%。

BHA 属于油溶性的自由基吸收型的抗氧化剂,它可以在油脂氧化过程中阻断自由基的链锁反应,具有电子给予体的作用。燃烧过程中抗氧化剂 BHA 会阻止氧原子与脂肪酸长链中 C—C 双键碳原子相结合而发生部分氧化,抑制脂肪酸长链分子的裂解倾向,降低碳烟的产生。此外,BHA 本身含氧,可以在一定程度上降低燃烧室喷油中心区域由于局部缺氧而产生的碳烟。

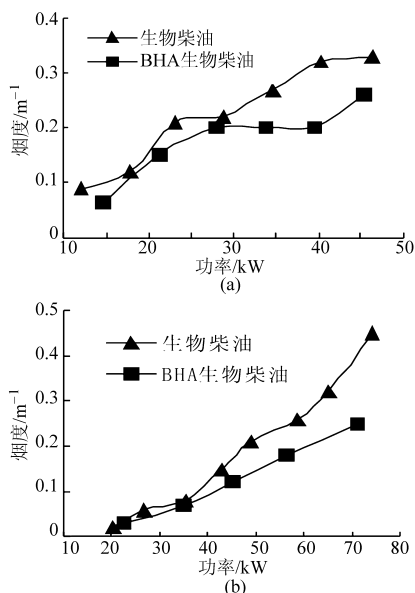


图3 生物柴油与BHA生物柴油的排气烟度对比

Fig. 3 Comparison of the exhaust smoke between biodiesel and biodiesel/BHA

(a) 转速 $n = 1\,800\text{ r/min}$ (b) 转速 $n = 3\,600\text{ r/min}$

3.2 NO_x 排放

一般认为柴油机 NO_x 排放污染物的主要是通过热力型 NO 、快速型 NO 和燃料型 NO 途径产生的。

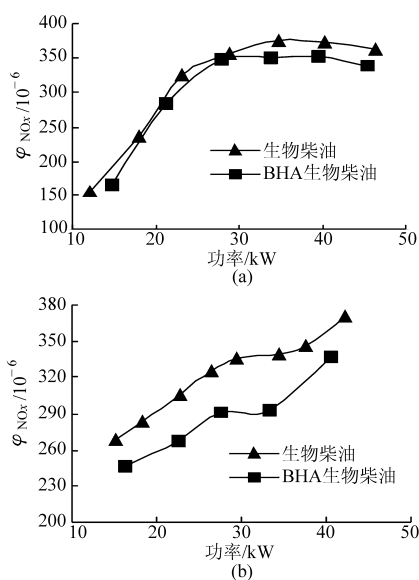
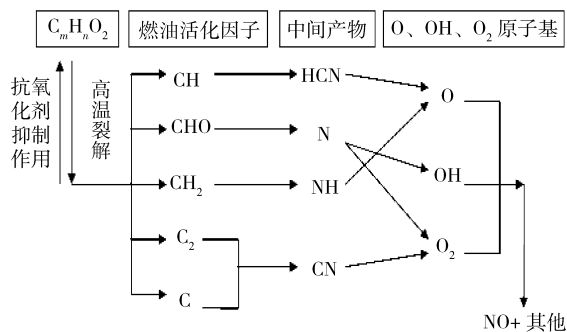
图4是改性前、后生物柴油在1800、3600 r/min时, NO_x 排放随负荷变化的曲线。可以看出, 改性后发动机的 NO_x 排放有所下降。转速为1800 r/min、低负荷工况时, NO_x 浓度从 236×10^{-6} 降低至 215×10^{-6} , 降低幅度为12.9%; 中等负荷时, NO_x 由 365×10^{-6} 降低至 350×10^{-6} , 降幅为4.1%; 高负荷工况时, 最大降幅达5.9%左右, 平均降幅为5.8%左右。转速为3600 r/min时, 低、中、高负荷下的最大降幅分别达6.4%、15.1%、7.7%, 平均降幅在5.2%左右。

根据费尼摩 Fenimore 快速型 NO 机理, 燃烧过程中燃油首先分解成 CH 、 CHO 、 CH_2 、 C 、 C_2 等活化因子, 燃油活化因子再与 N_2 反应生成 N 、 CN 、 HCN 、 NH 中间产物, 并与火焰中的 O 、 OH 、 O_2 等原子基团反应生成 $\text{NO}^{[11]}$ 。 NO_x 衍生过程如图5所示。

McCormick 等^[5]研究了各种生物柴油的品质与 NO_x 排放的关系, 结果表明不饱和双键比 $\text{C}-\text{C}$ 单键更有利于活化分子的产生, 并推断燃烧过程中的自由基的淬熄效应可以降低 NO_x 排放, BHA 具有促进自由基淬熄效应的作用。

在燃烧过程中, BHA 通过失去氢原子来抑制脂肪酸长链分子的高温裂解, 减少燃油活化因子 (CH 、 CH_2 、 CHO 、 C) 的生成, 切断氧化过程中自由基链的传递, 促进自由基的淬熄效应, 从而终止 NO 生成过程。

在不同的负荷工况下, 随着燃烧室内温度的变

图4 生物柴油与BHA生物柴油的 NO_x 排放对比Fig. 4 Comparison of NO_x emissions between biodiesel and biodiesel/BHA(a) 转速 $n = 1\,800\text{ r/min}$ (b) 转速 $n = 3\,600\text{ r/min}$ 图5 基于费尼摩机理的 NO 衍生过程Fig. 5 Formation process of NO based on Fenimore mechanism

化, BHA 抑制的 NO 前躯体物质和中间产物的种类是不相同的, 它可以抑制的中间产物主要有 CH 、 CHO 、 CH_2 、 C 、 C_2 、 N 、 CN 、 HCN 、 NH 、 O 、 OH 、 HCO 等基团, 这些基团中, CH 、 CHO 、 CH_2 、 C 、 C_2 是由燃油分解产生的; N 、 CN 、 HCN 、 NH 是由燃油分解的自由基与 N_2 反应产生的, O 、 OH 则是“ $(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3$ ”基团与 O 、 H 反应产生的, HCO 是由 CH_3OCHO 裂解产生的。

与燃油裂解温度相比, 燃油分解的温度较低。低负荷工况时, BHA 主要起到了抑制燃油分解的作用, 中、高负荷工况时, BHA 抑制了 N_2 的裂解反应; 由于 N_2 参与的裂解反应对 NO_x 生成的贡献率大于燃油的分解反应, 因而高负荷工况时 NO_x 的降低幅度大于低负荷工况, 且转速越大这种趋势越明显。

根据 NO_x 和碳烟生成机理, 控制 NO_x 排放就要降低气缸内的燃烧温度, 降低碳烟就要提高混合气质量, 改善燃烧。柴油机的 NO_x 与碳烟排放存在此消彼长的“trade-off”关系。改性后的生物柴油碳烟、

NO_x 排放结果表明,BHA 可以改变生物柴油发动机 NO_x-碳烟排放的“trade-off”关系,达到燃烧改性生物柴油同时降低碳烟和 NO_x 排放的目的。

4 结论

(1) BHA 抗氧化剂可以提高生物柴油的氧化

安定性,降低生物柴油的粘度。
(2) 燃烧改性后的生物柴油,可以较大幅度降低碳烟、NO_x 排放,且在高速、大负荷时效果显著。
(3) BHA 抗氧化剂燃烧时,可以抑制脂肪酸长链分子的高温裂解,促进自由基的淬熄效应,终止 NO 生成,起到降低 NO_x 排放的作用。

参 考 文 献

1 Bondioli P, Gasparoli A, Bella L D, et al. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year[J]. European Journal of Liquid Science and Technology, 2003,105 (12):735 ~ 741.

2 Monyem A, Van Gerpen J H. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 20 (6): 317 ~ 325.

3 Lin Cherng-Yuan, Lin Hsiu-An. Diesel engine performance and emission characteristics of biodiesel produced by the peroxidation process[J]. Fuel, 2006, 85(3):298 ~ 305.

4 Szybist J P, Boehman A L, Taylor J D, et al. Evaluation of formulation strategies to eliminate the biodiesel NO_x effect[J]. Fuel Processing Technology, 2005,86(10): 1 109 ~ 1 126.

5 McCormick R L, Graboski M S, Alleman Teresa L, et al. Impact of biodiesel source material and chemical structure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine[J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(9): 1 742 ~ 1 747.

6 Dunn R O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel) [J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86 (10): 1 071 ~ 1 085.

7 Chiu Chuang Wei, Schumacher L G, Suppes G J. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend[J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27 (5): 485 ~ 491.

8 Liang Y C, May C Y, Foon C S, et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel [J]. Fuel, 2006, 85(5 ~ 6):867 ~ 870.

9 袁银南,陈汉玉,张春丰,等. 生物柴油喷雾特性试验[J]. 农业机械学报, 2008,39 (7): 1 ~ 4.
Yuan Yinnan,Chen Hanyu, Zhang Chunfeng,et al. Experimental study on spray characteristics of biodiesel[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2008,39 (7): 1 ~ 4. (in Chinese)

10 王忠,毛功平,袁银南,等. 生物柴油缸内喷雾特性的数值模拟[J]. 内燃机工程, 2009, 30 (3): 6 ~ 11.
Wang Zhong,Mao Gongping, Yuan Yinnan, et al. Numerical simulation of spray characteristics of biodiesel fuel in cylinder [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2009, 30 (3): 6 ~ 11. (in Chinese)

11 Melissa A Hess, Michael J Haas,Thomas A Foglia, et al. Effect of antioxidant addition on NO_x emissions from biodiesel[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(4):1 749 ~ 1 754.