

脂肪酸酯类表面张力的模型研究

王晓雷 张 瑶 商巧燕

(山东师范大学 化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014)

摘 要 生物柴油具有良好的可再生能力、可降解性和环境友好性,其在发动机缸内的喷雾燃烧过程是生物柴油应用的关键步骤,雾化过程中形成液滴的大小与表面张力密切相关.因此,表面张力是生物柴油应用前景的关键参数,脂肪酸酯是生物柴油的主要成分.本研究通过查阅大量国内外文献,分析整理了 19 种脂肪酸酯的表面张力实验数据.采用密度梯度理论和 Peng-Robinson(PR)状态方程结合,提出表面张力的估算模型,该模型的提出将为生物柴油表面张力的预测提供理论依据.

关键词 生物柴油;脂肪酸酯;表面张力;密度梯度理论;状态方程

中图分类号 TQ013.1

文献标识码 A

0 引言

生物柴油(Biodiesel)是以油料作物(如大豆、油菜、棉、棕榈等)、野生油料植物以及动物油脂、餐饮垃圾油等为原料油通过酯交换或热化学工艺制成.生物柴油的主要化学成分为碳原子数在 6-24 之间的脂肪酸甲酯长链.生物柴油在物理性质上与化石燃料接近,可作为代替化石燃料的再生性燃料.生物柴油比化石燃料含硫量低,燃烧后硫化物排放大大减少.另外,生物柴油具有较好的润滑性能,降低发动机供油系统和缸套的摩擦损失,增加发动机的使用寿命.因此,生物柴油具有良好的安全性能和优良的燃烧性能^[1].

生物柴油燃烧,需先进行雾化过程.雾化是生物柴油在柴油机内燃烧的第一步,不同的雾化特征会影响燃料在发动机内的燃烧过程^[2].雾化过程是液体克服表面张力增加其表面的过程,表面张力的大小对雾化质量有明显影响,雾化效果随着液体表面张力的增大而降低.因此,表面张力是影响生物柴油燃烧的关键参数^[3].生物柴油的主要成分是脂肪酸酯类,目前,获取脂肪酸酯的表面张力值的方法主要包括实验测定方法和理论计算方法.

实验测定方法主要有 5 种,分别为毛细管上升法、Wilhelmy 盘法、滴体积法、最大气泡压力法、悬滴法.综合比较各种方法的优缺点,其中,悬滴法是测定气-液和液-液高温高压表面张力的有效方法.无需严格要求样品的润湿性,不受接触角的影响,测定范围广,样品用量少,比较适合高温高压液体表面张力的测定,测定的最高温度为 200 °C,最高压力为 81.7 MPa.然而实验测定方法耗时耗力,成本较高.

理论计算方法主要包括:等张比容法、密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)和密度梯度理论(Density Gradient Theory, DGT).等张比容法为半经验计算方法,方程中的纯物质的等张比容通过纯物质表面张力值回归得到,计算混合物表面张力需要两相密度、溶液黏度等参数,这些参数的精度都将影响表面张力计算结果.另外,该方法只考虑了界面两相间的传质过程,把界面假设为没有厚度的界面,不符合真实存在界面的实际相互作用. DFT 是基于粒子密度的自由能函数的构建,该密度要能够全面描述非均相流体界面处的热力学性质, DFT 计算表面张力需要的分子间相互作用参数,由主体相实验数据优化得到. Helmholtz 自由能函数是 DFT 的核心,一般表示为理想部分和剩余部分之和,剩余部分的贡献来自于分子间的相互作用. DFT 计算表面张力取得较好的结果,但数学形式复杂,计算麻烦,所需的分子间交互作用参数较多,

收稿日期:2018-12-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21501112);山东省自然科学基金项目(ZR2017BB076)资助

通讯作者:商巧燕,女,汉族,博士,讲师,研究方向:化工热力学、反应动力学等,E-mail:qiaoyanshang@sdnu.edu.cn.

限制了该理论的广泛发展.

密度梯度理论物理意义清晰、理论形式相对简单,能够成功地应用于纯物质界面性质的描述,比较容易推广到混合物体系计算.因此,本研究采用密度梯度理论和 Peng-Robinson(PR)状态方程结合,计算得到纯物质的影响因子,分析温度和双键数对影响因子数值的影响,提出影响因子的计算模型,将影响因子表示为温度和双键数的函数,用于表面张力的预测.精确计算脂肪酸酯类的表面张力对于生物柴油的应用具有显著的理论指导意义.

1 密度梯度理论

van der Waals 首先提出了密度梯度理论,并将该理论用于气液界面,通过对气液界面的研究得出结论,界面处的密度变化是连续的,后来该理论被 Cahn 和 Hilliard 完善.该理论中,界面的 Helmholtz 自由能密度为两部分的加和:均相部分和非均相部分. Helmholtz 自由能密度 Taylor 级数的二阶展开式为

$$F = \int \left[f_B(\rho) + \sum_i \sum_j \frac{1}{2} c_{ij} \nabla \rho_i \nabla \rho_j \right] dV, \quad (1)$$

式中 F 为 Helmholtz 自由能,单位是 J; $f_B(\rho)$ 为 Helmholtz 自由能密度,单位是 J/m³; c 为影响因子,单位是 J · m⁵ · mol⁻²; (ρ) 为摩尔密度,单位是 mol/m³; $\Delta(\rho)$ 局部密度梯度; V 为单位体积,单位是 m³.

根据能量最低原理,平衡时的密度必须满足以下 Euler-Lagrange 方程

$$\sum_j \nabla (c_{ij} \nabla \rho_j) - \frac{1}{2} \sum_k \sum_j \frac{\partial c_{kj}}{\partial \rho_i} \nabla \rho_k \nabla \rho_j = \frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i}, \quad (2)$$

$$\Omega = f_B(\rho) - \sum_i \rho_i \mu_{is}, \quad (3)$$

式中 c_{ij} 当下标 $i = j$ 时为纯流体的影响因子, $i \neq j$ 时为两种组元的交互作用影响因子; μ_{is} 为平衡状态组元 i 的化学势,单位是 J; $i, j, k = 1, 2, \dots, N$. 将两相流体之间的界面考虑为二维平面, z 轴的方向垂直于界面,假设影响因子是密度的弱函数^[4-6],忽略密度对影响因子的作用,在 z 位置的密度层符合方程

$$\sum_j c_{ij} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} = \mu_i^0(\rho_1, \dots, \rho_N) - \mu_i, \quad (4)$$

方程(4)乘以 $d\rho/dz$,求和、积分得到

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2} c_{ij} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} = \Omega(\rho) = \Omega(\rho) - \Omega_B, \quad (5)$$

式中 $\Omega_B = -p$, p 为平衡压力, Pa; 平面界面的边界条件为 $\rho(z \rightarrow +\infty) = \rho_L$, $\rho(z \rightarrow -\infty) = \rho_V$, ρ_V 为平衡时汽相的密度, ρ_L 为平衡时液相的密度. 因此,表面张力的表达式

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} c \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz = 2 \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta \Omega(\rho) dz, \quad (6)$$

由方程(5)得到 $\frac{d\rho}{dz} = \sqrt{\frac{2\Delta\Omega(\rho)}{c}}$ 代入方程(6),消掉空间变量 z ,则表面张力的表达式变为

$$\gamma = \int_{\rho_V}^{\rho_L} \sqrt{2c} \sqrt{\Delta\Omega(\rho)} d\rho = \int_{\rho_V}^{\rho_L} \sqrt{2} \sqrt{c(f_B(\rho) - \sum_i \rho_i \mu_{is} + p)} d\rho. \quad (7)$$

密度梯度理论中仅需要“影响因子”一个参数即可,该参数的理论计算方法复杂、计算程序繁琐,因此通用的方法是由纯物质的表面张力数据回归得到纯物质的影响因子,该方法已广泛用于表面张力的预测.密度梯度理论与状态方程结合计算表面张力,可选择不同的状态方程,如立方型状态方程、流体缔合理论(Statistic Associating Fluid Theory, SAFT)状态方程等,由于立方型状态方程形式简单、通用性好,因此,立方型方程与密度梯度理论结合计算表面张力得到很大的发展和研究.

密度梯度理论物理意义清晰、理论形式相对简单,能够成功地应用于纯物质界面性质的描述,比较容易推广到混合物体系计算.但目前研究中存在一些问题:很多研究中获得的影响因子往往只针对某一类物质,或者仅以列表形式给出文中涉及物质的影响因子,通用性差;SAFT 方程形式复杂,需要实验数据回归方程

参数,无法以此建立简单通用的计算模型,并且该方程与密度梯度理论结合计算表面张力的预测结果不是很好.因此,通用的影响因子计算公式的提出对该理论用于表面张力计算的研究具有非常重要的指导意义.

本研究采用 PR^[7] 状态方程与密度梯度理论结合计算表面张力. PR 状态方程的原始表达式如方程 (8)-(13) 所示,1978 年 Robinson 和 Peng^[8] 对原始的 PR 方程进行了修订,偏心因子 $\omega > 0.49$ 时, m 值由方程 (13) 得到

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}, \quad (8)$$

$$a_i = \alpha_i(T) 0.45724 \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}}, \quad (9)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{R T_{ci}}{p_{ci}}, \quad (10)$$

$$\alpha_i(T) = [1 + m_i (1 - (T/T_{ci})^{0.5})]^2, \quad (11)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2, \quad (12)$$

$$m_i = 0.379642 + 1.48503 \omega_i - 0.164423 \omega_i^2 + 0.016666 \omega_i^3, \quad (13)$$

式中 p 为平衡压力,单位是 Pa; R 为理想气体常数,单位是 J/mol/K; T 为温度,单位是 K; v 为摩尔体积,单位是 m^3/mol ; T_c 为临界温度,单位是 K; p_c 为临界压力,单位是 Pa; ω 为偏心因子.

2 计算模型

本研究共收集整理了碳原子数在 6-24 之间的脂肪酸酯,通过查阅文献实验数据^[9-20],对文献数据进行分析整理,分类总结.共整理了 19 种不同碳数、不同双键数的脂肪酸酯的 209 个表面张力实验数据,温度范围为 283.15-373.15 K.采用方程(7)计算得到脂肪酸酯类影响因子 C 的实验值,分析影响因子随温度和碳碳双键数的变化规律,提出脂肪酸酯类影响因子的关联式(如方程(14)所示),采用最小二乘法进行非线性拟合回归,目标函数 (ObjectiveFunction-OF) 如方程 (15) 所示,计算结果如表 2 所示,详细的计算结果见附录,全部数据用于回归拟合时,方程(14)的统计参数 R^2 和 AARD 分别为 0.9892 和 1.50%.

影响因子实验值与计算值比较如图 1 所示,由图 1 可知,所有的数据点几乎都落在中间对角线上,影响因子计算值与实验测定值一致性很好,说明该模型可精确的估算脂肪酸酯类的表面张力.影响因子关联式误差分布如图 2 所示,由图 2 可知,相对误差 RD% 绝大部分小于 2%,说明计算结果较好.

$$C = (p1 + p2 * \ln(T) + p3 * (\ln(T))^2 + p4 * (\ln(T))^3 + p5 * Z) / (1 + p6 * \ln(T) + p7 * Z), \quad (14)$$

式中 C 为影响因子; T 为温度, K; Z 为碳碳双键数; $p1, p2, p3, p4, p5, p6, p7$ 为回归参数,参数值如表 1 所示.

$$OF = \min \sum (y_{exp} - y_{cal})^2, \quad (15)$$

式中 y_{exp} 和 y_{cal} 分别为影响因子实验值和计算值.

$$AARD\% = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{|\gamma_{exp,i} - \gamma_{cal,i}|}{\gamma_{exp,i}}}{n} \times 100, \quad (16)$$

$$RD\% = \frac{\gamma_{exp} - \gamma_{cal}}{\gamma_{exp}} \times 100. \quad (17)$$

为进一步检测提出模型的预测能力,本文采用外推验证 (External Validation) 评估新模型.将所有数据随机分为试验集(159)和测试集(50),训练集用于重新回归关联方程 (14) 的参数,新得到的参数用于计算测试集的表面张力值,训练集和测试集的计算结果如表 2 所示.试验集的 $R^2 = 0.9842$, AARD = 1.40%,测试集的 $R^2 = 0.9951$, AARD = 0.76%,由表 2 可以看到,训练集的统计参数 R^2 和 AARD 与所有数据参与回归时得到的统计参数几乎一致.

表 1 影响因子关联式回归得到的参数值

参数	回归值
P1	22.52
P2	-11.74
P3	2.05
P4	-0.12
P5	0.092
P6	-0.17
P7	0.14

以上结果表明,该模型估算脂肪酸酯类的表面张力值具有很好的预测能力。

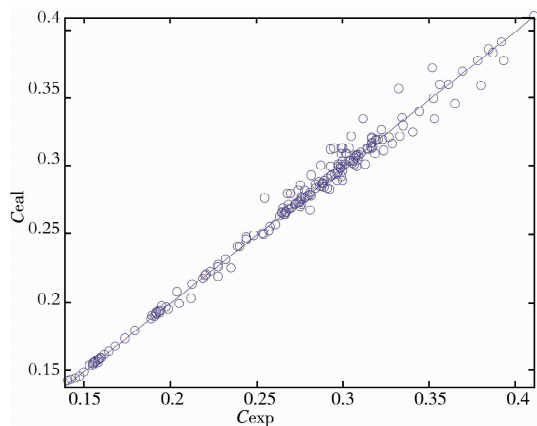


图 1 影响因子计算值与实验值比较

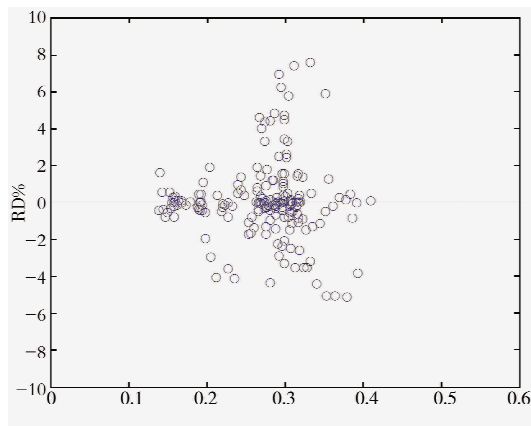


图 2 相对误差分布图

表 2 模型计算结果

模型	数据量	R^2	AARD
全部	209	0.9892	1.50%
试验集	159	0.9842	1.40%
测试集	50	0.9951	0.76%

4 结论

分析和讨论了温度和碳碳双键数对脂肪酸酯表面张力的影响,整理了现有文献中脂肪酸酯的表面张力实验值,将密度梯度理论与 PR 状态方程结合,分析影响因子随温度和碳碳双键数的变化规律,提出了表面张力的关键参数-影响因子的关联式.该关联式的统计参数 R^2 和 AARD 分别为 0.9892 和 1.50%,并对该关联式进行了外推验证,试验集的 $R^2=0.9842$,AARD=1.40%,测试集的 $R^2=0.9951$,AARD=0.76%,训练集的统计参数 R^2 和 AARD 与所有数据参与回归时得到的统计参数几乎一致.以上数据表明该关联式的预测能力较好.

参 考 文 献

- [1] 王健,李会鹏,赵华,等.三代生物柴油的制备与研究进展[J].化学工程师,2013(6):38-41.
- [2] Ceriani R,Gani R,Liu Y A. Prediction of vapor pressure and heats of vaporization of edible oil/fat compounds by group contribution[J]. Fluid Phase Equilibria,2013,337(15):53-59.
- [3] 潘思思.生物柴油的组成及燃烧性能研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [4] Carey B,Scriven L,Davis H. Semiempirical theory of surface tension of binary systems[J]. Aiche Journal,1980,26:705-711.
- [5] Miqueu C,Mendiboure B,Graciaa A, et al. Modelling of the surface tension of pure components with the gradient theory of fluid interfaces: a simple and accurate expression for the influence parameters[J]. Fluid Phase Equilibria,2003,207:225-246.
- [6] McCoy B,Davis H. Free-energy theory of inhomogeneous fluids[J]. Physical Review A,1979,201:201-209.
- [7] Peng D Y,Robinson D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals,1976,15:59-64.
- [8] Robinson D,Peng D. Research Report RR28,Project 756[R]. Gas Processors Association,1978.
- [9] Knotts T A,Wilding W V,Oscarson J L, et al. Rowley, use of the DIPPR database for development of QSPR correlations: surface tension [J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2001,46:1007-1012.
- [10] Jasper J J. The Surface tension of pure liquid compounds[J]. J Phys Chem Ref Data,1972,1:841-1010.
- [11] Livingston J,Morgan R,Schwartz F W Z. The weight of a falling drop and the laws of Tate VII the drop weights of some lower esters and surface tensions and molar weights calculated from them[J]. Z Phys Chem Stochiom Verwandtschaftst,1912,78:185-207.
- [12] Vogel A I. Physical properties and chemical constitution. Part XIII. Aliphatic carboxylic esters[J]. J Chem Soc,1948,26:624-644.
- [13] He D. Thermophysical data of pure substances[D]. Germany: Data Compilation of FIZ CHEMIE,1990.

- [14] Aveyard R, Briscoe B J, Chapman J. Adhesion at the alkane/water and ester/water interfaces[J]. *J Chem Soc, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1972, 68:10-16.
- [15] Nevin C S, Althouse P M, Triebold H O. Surface tension determinations of some saturated fat acid methyl esters[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1951, 28:325-327.
- [16] Gros A T, Feuge R O. Surface and interfacial tensions, viscosities, and other physical properties of some n-aliphatic acids and their methyl and ethyl esters[J]. *J American Oil Chemists Society*, 1952, 29:313-317.
- [17] Caw A, Watts K C, Ackman R G. Predicting the surface tension of biodiesel fuels from their fatty acid composition[J]. *J American Oil Chemists Society*, 1999, 76:317-323.
- [18] Bailey A E, Formo M W. Reactions of fats and fatty acids bailey's industrial oil and fat products[J]. Wiley: Philadelphia Pennsylvania, 1979.
- [19] AIJ V. Physical properties and chemical constitution part XIII aliphatic carboxylic esters[J]. *J Chem Soc*, 1948, 12:624-644.
- [20] Quayle O K, Estes R R. A study of organic parachors I The parachors of a series of isomeric esters[J]. *J Am Chem Soc*, 1938, 60:2716-2719.

The Correlation of Surface Tension for Fatty Acid Esters

WANG Xiao-lei ZHANG Yao SHANG Qiao-yan

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract Biodiesel was good reproducibility, degradability and environmental friendliness. Biodiesel spray combustion in engine cylinders is a key step for applications. The size of droplets during atomization was closely related to surface tension. Therefore, surface tension was a key parameter for biodiesel applications. Fatty acid esters are the main component of biodiesel. In this study, the surface tension experimental data of 19 fatty acid esters from large number of literatures were collected. The combination of density gradient theory(DGT) and Peng-Robinson (PR) equation of state was used to estimate surface tension. A new correlation for surface tension was proposed. The proposed correlation will provide a theoretical basis for predicting surface tension of biodiesel.

Key words biodiesel; fatty acid esters; surface tension; density gradient theory; equation of state