

A0253-2409(2015)06-0669-08

陈五花<sup>1</sup>, 王业飞<sup>1</sup>, 陈建<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石化青岛炼油化工有限责任公司, 山东 青岛 266500)

利用流变仪在小振幅振荡剪切模式下对地沟油、花生油和大豆油生物柴油的胶凝特性进行了研究。结果表明,低温下生物柴油不仅具有冷却胶凝特性,还表现出明显的等温胶凝特性。分析了冷却速率和剪应力对地沟油生物柴油胶凝特性的影响。结果表明,静态降温时降温速率越大,生物柴油的胶凝温度越低,降温及恒温静置过程中同一温度下的胶凝结构越弱。相同降温速率下,生物柴油的胶凝结构和胶凝温度随剪应力的增加而降低,但经受不同剪应力作用的生物柴油恒温静置后胶凝结构相差不大。降温过程中施加的剪应力较小时,冷却胶凝结构随降温速率的增大而降低;剪应力较大时,冷却胶凝结构随降温速率的增大而加强。不管施加的剪应力多大,等温胶凝结构随降温速率的增大而加强。

生物柴油; 胶凝特性; 降温速率; 剪应力

ATK6

AA

## Gelling properties of biodiesel at low temperatures

CHEN Wu-hua<sup>1</sup>, WANG Ye-fei<sup>1</sup>, CHEN Jian<sup>2</sup>

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Sinopec Qingdao Refining & Chemical Co. LTD, Qingdao 266500, China)

**Abstract:** The gelling properties of biodiesels were studied with rheometer in the modes of small amplitude oscillatory shearing. The results show that in addition to the cooling gelling properties, biodiesels also show obvious isothermal gelling properties at low temperatures. The effects of cooling rate and shear stress on the gelling properties of biodiesels were studied. The gel point of biodiesel decreases and the strengths of gel structure at the same temperature during cooling and isothermal gelling process weaken with the increase of cooling rate under quiescent conditions. At the same cooling rate, the gel strength during cooling and isothermal gelling process is much weaker with increasing shearing stress. However, the gel strength of biodiesel has little difference after isothermal gelling process although the shear stress applied during cooling process is different. During cooling the gel strength decreases with the increase of cooling rate when the applied shear stress is smaller; but the gel strength increases with the increase of cooling rate when the applied shear stress is larger. No matter the shear stress' values applied in cooling process, the gel structure is enhanced with the increase of cooling rate during the isothermal gelling process.

**Key words:** biodiesel; gelling properties; cooling rate; shear stress

生物柴油是一种绿色可再生能源,具有可被生物降解、无毒、对环境无害等优点,但也存在一些缺点,其中一个突出的问题是低温流性能差<sup>[1~3]</sup>。特别是当温度低于0℃时,晶体的析出会对生物柴油的生产、储存和使用造成一定的影响。因此,研究生物柴油低温下的胶凝特性,对于生物柴油的广泛使用具有一定的意义。

研究表明<sup>[4]</sup>,当温度降低至生物柴油的析蜡点时,饱和脂肪酸甲酯从溶液中结晶析出,随着温度的进一步降低,析出的晶体逐渐增多并相互聚结在一起形成三维网状结构,同时将液态生物柴油包络和

吸附于其中,使生物柴油整体上失去流动性。这是由于温差的存在而形成的凝固,即冷却胶凝。但是在研究生物柴油的低温流动性时发现当温度低于浊点时,即使没有温差的存在,生物柴油的凝胶结构也会随着放置时间而发生变化,这种随着时间的延长其胶凝结构变强的过程即等温胶凝过程。由此可见,低温环境下生物柴油的胶凝特性是冷却胶凝和等温胶凝两者共同作用的结果。而目前有关将两者有机结合起来分析生物柴油的胶凝特点的研究极少,因此,研究利用流变仪在小振幅振荡剪切模式下将两者结合起来分析了生物柴油的胶凝特点。生物

A2014-11-25;

A2015-01-19。

国家自然科学基金(51206188);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2013SW032);长江学者和创新团队发展计划资助(IRT1294)。

陈五花,女,博士,讲师,从事油田化学与生物柴油方面的研究, Tel: 0532-86915807, E-mail: cwh8157@163.com。

柴油的胶凝特性除了与组成有关以外,还与它所经历的热历史和剪切历史有关,因此,研究了生物柴油在不同冷却速率和剪应力作用下的胶凝特性,得到了生物柴油的胶凝规律。

## 1 实验方法

### 1.1

大豆油生物柴油(SAME)、花生油生物柴油(PNME);实验室采用碱催化法自制;地沟油生物柴油(WME);青岛福瑞斯生物能源科技开发有限公司提供。所有生物柴油在使用前均放在水浴锅中加热至30℃(高于浊点15℃),并恒温1h,以消除生物柴油的热历史,冷却至室温后备用。

应力控制流变仪:Physica MCR 302(同轴圆筒系统,圆筒型号:CC27,加量:20 mL左右);旋转黏度计:Brookfield DV-II型;气相色谱分析仪:HP5890 II型。

### 1.2

采用旋转黏度计研究了生物柴油的表观黏度与温度的关系<sup>[4]</sup>,根据黏温曲线得到了生物柴油的浊点;利用气相色谱仪分析了生物柴油的组成和纯度,其中,纯度即为色谱图中脂肪酸甲酯峰占总出峰的面积百分比<sup>[5]</sup>;按照GB/T510—83标准方法测量了生物柴油的凝点;利用流变仪在小振幅振荡剪切模

式下研究了生物柴油的冷却胶凝特性和等温胶凝特性。

整个小振幅振荡剪切实验装置由空气压缩机、恒温水浴、流变仪和电脑组成。实验步骤为:打开空气压缩机,待输出压力上升到0.4~0.6 MPa时,打开空气阀;打开水浴并设置温度为25℃;打开电脑、流变仪主机电源,待流变仪自检结束,确认主机处于OK状态(做实验前,将主机预热30 min);在圆筒中加入生物柴油,然后在小振幅振荡剪切的模式下测量了不同历史条件下生物柴油的储能模量 $G'$ 、损耗模量 $G''$ 和损耗角 $\delta$ 等参数的变化情况。其中,储能模量反映的是物质弹性的大小,损耗模量反映的物质黏性的大小,损耗角 $\delta = \arctan(G''/G')$ ,表示的是物料弹性和黏性的相对大小。 $\delta < 45^\circ$ 时,物料的弹性大于黏性; $\delta > 45^\circ$ 时,物料的黏性大于弹性; $\delta = 45^\circ$ 时,物料的弹性与黏性相等。

## 2 结果与讨论

### 2.1

首先对生物柴油的组成、浊点及凝点等基本性质进行了分析,结果见表1。由表1可知,3种生物柴油中地沟油生物柴油的饱和脂肪酸甲酯含量最高,大豆油生物柴油的最少。

1

Table 1 Characteristic of biodiesels

Sample	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>20:0</sub>	C <sub>22:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	Others	Pour point t/℃	Cloud point t/℃	Purity $\eta$ /%
WME	17.5	8.70	1.0	-	47.8	17.4	6.6	1.0	5	11.5	96.7
PNME	16.9	3.8	1.3	2.1	39.4	35.4	-	1.1	4.5	12.2	98.9
SAME	10.5	3.6	-	-	23.4	54.7	7.1	0.7	-3	2.2	98.7

### 2.2

将生物柴油加入流变仪后加热至20℃并恒温10 min,然后在静态降温条件下(冷却速率为0.5℃/min),采取控制应变模式(振荡频率 $f = 1$  Hz,振荡剪切应变幅值 $\gamma_0 = 0.0015$ )利用温度扫描分析了生物柴油的黏弹性参数随温度的变化关系,结果见图1。

由图1可知,当温度高于10℃时,生物柴油的储能模量和损耗模量都比较小,且储能模量明显小于损耗模量,损耗角接近90°。说明此时生物柴油的弹性成分非常小,基本表现出纯黏性流体的性质。这是因为此温度段晶体析出较少,对生物柴油的流动性几乎没有影响。当温度在7.5~10℃时,生物柴油的储能模量和损耗模量随温度的降低都明显增

加,且储能模量增加的速率大于损耗模量,使得损耗角迅速下降,但此时损耗角仍大于45°。说明此温度段生物柴油中晶体析出较集中,但是晶体之间的交联度较低,液态油的流动受到的限制较少,生物柴油仍以黏性为主。当温度降低到7.5℃时,储能模量等于损耗模量,损耗角接近于45°,生物柴油由溶胶状态变为凝胶状态,该温度点为生物柴油的胶凝点<sup>[6,7]</sup>。随着温度的进一步降低,生物柴油的储能模量和损耗模量进一步增加,且此时储能模量显著大于损耗模量,损耗角降低到了15°左右,生物柴油更多的表现为弹性特征。这是因为低温下,脂肪酸甲酯大量析出并且把未凝固的液态油包裹在其中形成空间网络结构,使得液相的体积分数减小,有效固相体积分数增加,晶体之间的距离减小,作用力增

强。因此,晶体之间相互吸引、聚集,形成包裹有液态油的松散结构,产生构造凝固,从而表现出明显的弹性。花生油和大豆油生物柴油的黏弹性参数随温度的变化趋势与地沟油一致,其中,大豆油生物柴油的胶凝点为 $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,花生油生物柴油为 $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。3种生物柴油中大豆油生物柴油的凝点最低,相同温度下的储能模量最小,这是因为大豆油生物柴油中的饱和脂肪酸甲酯含量最低。尽管地沟油生物柴油中饱和脂肪酸甲酯的含量比花生油高,两者的胶凝温度却是一样的,这是因为花生油生物柴油中含有熔点高的山嵛酸甲酯,在温度较高时就析出,所以两者的胶凝点

是一样的,且温度高于凝点时,两者的储能模量相差不大。温度低于凝点时由于高的饱和脂肪酸甲酯含量,地沟油生物柴油的储能模量最大,且由图2可知,即使经过长时间的静置,结果亦是如此。同时可以发现,根据小振幅振荡剪切实验得到的生物柴油的胶凝点要比按照 GB/T510—83 方法得到的凝点高,与文献中两种方法对原油的测量效果是一致的。正如文献中所说这主要是因为小振幅振荡剪切模式下体系受到的剪切力比按国标法测量凝点过程中受到的剪切力小<sup>[6]</sup>。

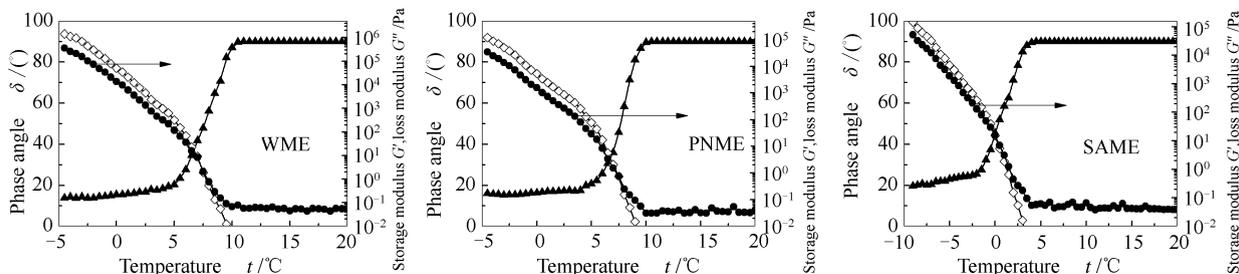


图1 生物柴油的黏弹性参数随温度的变化

Figure 1 Changes of the viscoelastic parameters of biodiesel as a function of temperature

◇:  $G'$ ; ●:  $G''$ ; ▲:  $\delta$

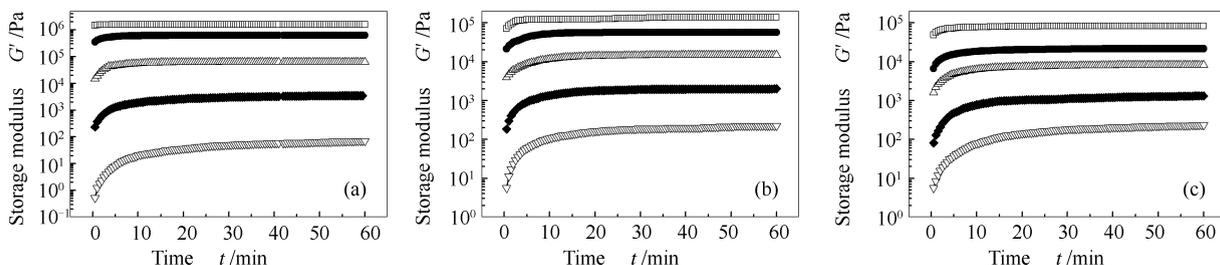


图2 不同温度下生物柴油的储能模量随静置时间的变化

Figure 2 Storage modulus( $G'$ ) plotted against ageing time at different temperatures

(a): WME, □:  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ●:  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; △:  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ◆:  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ▽:  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 (b): PNME, □:  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ●:  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; △:  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ◆:  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ▽:  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
 (c): SAME, □:  $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ●:  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; △:  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ◆:  $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; ▽:  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$

生物柴油以冷却胶凝时的降温条件降至凝点附近时,在小振幅振荡剪切模式下( $f = 1\text{ Hz}$ ,  $\gamma_0 = 0.0015$ ),采用时间扫描测量了黏弹性参数随时间的变化,以研究生物柴油的静态结构恢复过程,其中,测量时间为 $60\text{ min}$ ,结果见图2。由图2可知,随着静置时间的延长,生物柴油的储能模量增大,和含蜡原油一样表现出明显的等温胶凝特性<sup>[8,9]</sup>。这是因为低温下生物柴油的黏度较大,晶格形成速率较慢,当从降温阶段转入静置状态时,晶体继续析出、长大并相互连接,同时把未凝固的液态油包裹在其中形成三维网状结构,使得胶凝结构增强。同时

可以看出在温度较低时,生物柴油的储能模量在较短的时间内即达到平衡;在温度较高特别是接近胶凝点温度时,静置初期生物柴油的储能模量迅速增大,随着静置时间的延长,储能模量增加的速率减慢,但是即使经过长时间的静置,储能模量并没有达到平衡。这是因为温度较低时,生物柴油中析出晶体的数量多,降温过程中生物柴油胶凝结构基本已经形成,恒温静置后结构几乎不再变化;而温度较高时,析出晶体数量少,晶体之间的交联作用弱,恒温静置后在范德华力及布朗运动的作用下,晶体之间相互吸引聚结并把未凝固的液态组分吸附于其中,

使得胶凝结构进一步加强,因此,达到平衡所需要的时间长。

### 2.3

地沟油生物柴油一般以废弃油脂为原料,不像

花生油、大豆油生物柴油存在着与人类争夺粮食的问题。因此,以地沟油生物柴油为例研究了热历史和剪切历史对生物柴油胶凝特性的影响。

图3(a)为静态降温时不同降温速率下地沟油生物柴油的储能模量和损耗角随温度的变化。

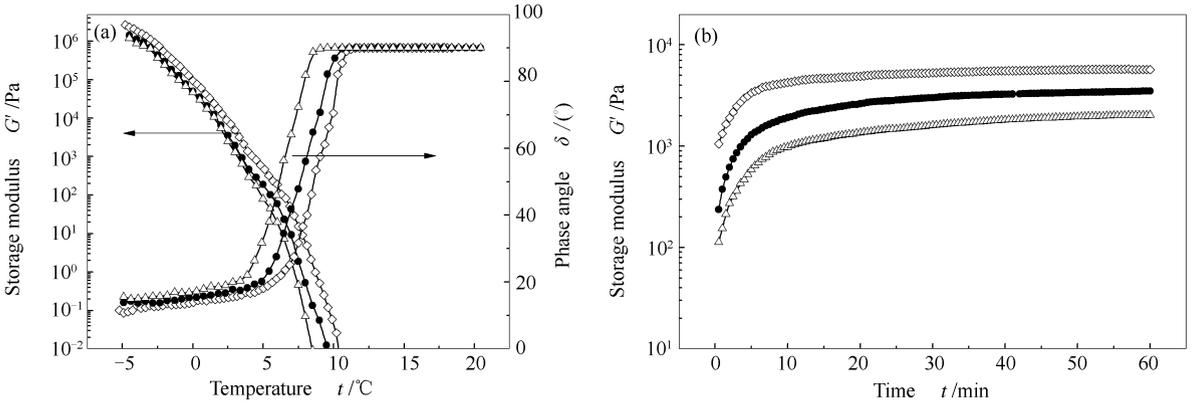


图3 静态降温时不同降温速率下的胶凝特性

Figure 3 Effect of static cooling rate on gelling process of WME

(a): cooling gelling process; (b): isothermal gelling process(4 °C)

◇: 0.1 °C/min; ●: 0.5 °C/min; △: 1 °C/min

研究表明,冷却速率越快,油品过饱和度增大就越快,容易超越介稳区极限,影响测量效果<sup>[10]</sup>,因此,实验中降温速率设定不宜过大。由图3(a)可知,不同降温速率下生物柴油的储能模量和损耗角随温度的变化趋势是一致的。但是当降温速率为0.1、0.5和1.0 °C/min时,生物柴油的胶凝温度分别是8.4、7.5和6 °C, $\delta$ 曲线出现突降的温度点分别是10.5、10和8.5 °C。由此可见,随着降温速率的增大,生物柴油的胶凝点和 $\delta$ 曲线出现突降的温度点均降低。且降温速率越大,同一温度下生物柴油的储能模量减小,损耗角越大。图3(b)为地沟油生物柴油以不同的降温速率静态降温至4 °C后恒温静置过程中储能模量随时间的变化。由图3(b)可知,降温速率越大,恒温静置过程中的储能模量也越小。这是因为生物柴油的胶凝结构与其析出晶体的大小有关,而析出晶体的尺寸又与降温速率的快慢有联系。Bakin等<sup>[11]</sup>提出且用实验证明,金属固体溶液中析出晶体的最大尺寸与降温速率的平方根成反比。结晶理论<sup>[12]</sup>认为,降温速率较快时,形成的晶核多,晶体可以围绕生长的点就比较多,形成的晶体体积较小,晶体数目多;而降温速率较慢时,生物柴油中生成的晶核较少,所以析出的晶体仅围绕几个晶核生长,形成的晶体体积大。当降温速率快时,晶体体积小、数量多、体系的表面能较大,根据表面能总是自动趋于减小的规律,晶体之间相互连接的趋

势明显;但是降温速率慢时,生物柴油冷却过程中温度保持时间长,晶体有较长的时间生长且相互交联,此时生成的晶体及所形成的网络构造致密<sup>[13]</sup>。因此,降温速率越慢,析出的晶体体积越大,晶体结构越致密,体系的胶凝结构越强,即使经过长时间的静置结果亦是如此。

用不同剪应力作用下的黏弹性参数随温度的变化来分析剪切的作用。图4(a)为地沟油生物柴油降温过程中(降温速率为0.5 °C/min)经受不同剪应力作用时储能模量和损耗角随温度的变化。由图4(a)可知,当剪应力为0、1、5、10 Pa时, $\delta$ 曲线出现突降的温度点分别是10、6.5、4.5和3.5 °C;胶凝温度分别是7.5、5、3和1.5 °C。由此可见,降温过程中受到的剪应力越大,生物柴油出现弹性结构的温度和形成凝胶的温度都越低。同时可以发现剪应力越大,同一温度下生物柴油的储能模量越小,损耗角越大,生物柴油的凝胶结构越弱。

根据生物柴油的冷却胶凝特性可知降温过程中实施剪切作用有两个方面的影响<sup>[14]</sup>。一方面,剪切作用的存在使得晶体之间的聚结能力降低,同时使得网络结构中的液态油减少,有效内相体积浓度降低,胶凝结构强度减弱;另一方面,剪切作用的存在使得溶液中析出晶体的体积减小,晶体数量增多,晶体之间的范德华吸引力增强,晶体之间相互碰撞重新聚集成较大粒子的倾向增强。实验范围内剪切作

用的存在使得生物柴油的黏弹性降低是因为剪切的破坏作用占了主导地位,从而使得胶凝结构强度降

低,且剪应力越大,生物柴油的聚结能力及有效内相体积浓度越低,胶凝结构越弱。

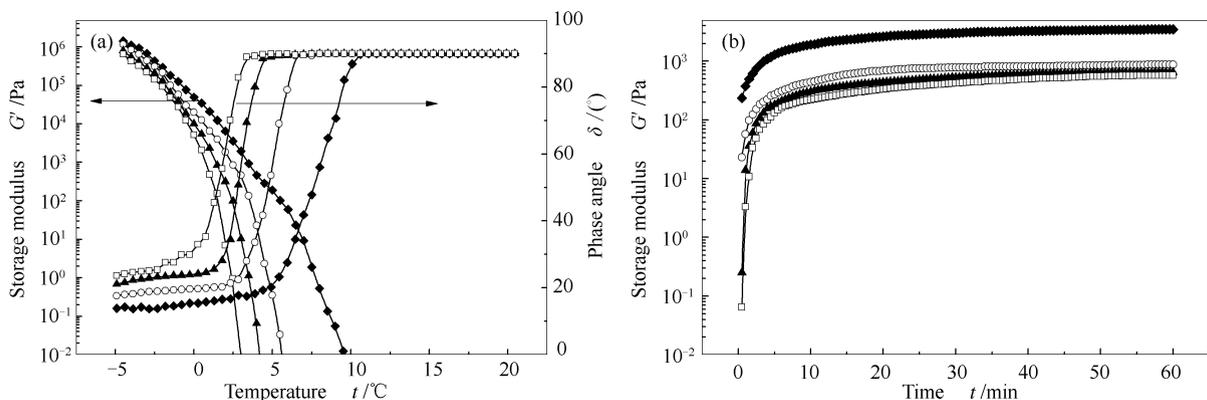


图4 不同剪应力作用下的胶凝特性

Figure 4 Effect of shear stress on the gelling process of WME

(a): cooling gelling process; (b): isothermal gelling process(4 °C)

◆: 0 Pa; ○: 1 Pa; ▲: 5 Pa; □: 10 Pa

图4(b)为生物柴油在不同剪应力作用下降温(降温速率为0.5 °C/min)至4 °C后恒温静置过程中储能模量随时间的变化。由图4(b)可知,恒温静置初始,经过剪切的生物柴油其储能模量迅速增加,且剪应力越大,结构恢复速率越快,但是随着时间的延长,储能模量增加速率变缓。根据图4(a)可得,生物柴油静态降温时4 °C的储能模量为467 Pa,剪应力为1、5、10 Pa时分别为23、0.065、0.001 5 Pa;同时可得生物柴油静态降温时4 °C的损耗角为18.36°,经过1、5、10 Pa的剪切作用后分别为33.54°、79.98°和89.22°。经过剪切后体系基本以溶胶结构为主,生物柴油的流动性没有受到明显限制。因此,当由剪切降温转到恒温静置时,在范德华吸引力的作用下,晶体迅速相互聚结,并把液态油包裹在其中形成具有一定空间的网状结构,因此,生物柴油的储能模量增加明显,随着静置时间的延长,晶体间的聚结能力主要依靠微弱的布朗运动,结构恢复速率逐渐降低。同时可以发现,和静态降温相比生物柴油在降温过程中经受剪应力的作用后,整个恒温静置过程中的储能模量均降低,但是和静置初始相比,经过剪切的生物柴油经过长时间静置后其储能模量相差不大。这是因为剪切的破坏作用占了主导地位,且经过剪切后形成的晶体体积较小,所以即使经过长时间的静置,晶体之间可以相互连接形成网络结构,但是和静态降温相比结构强度要弱的多<sup>[14]</sup>。同时由于静置过程中生物柴油的结构强度主要取决于晶体粒径的大小<sup>[15]</sup>,而剪应力的大小对

晶体粒径的影响不大,因此,经受不同大小剪应力作用的生物柴油在静置恢复的过程中,其结构强度相差不大。

## 2.4

图5(a)为地沟油生物柴油动态降温时不同降温速率下的冷却胶凝特性。由图5(a)可知,当剪应力为1 Pa时,随着降温速率的增大,生物柴油的储能模量减小,损耗角增大,与静态降温时的规律是一致的。但是和静态降温相比,不同降温速率下生物柴油的储能模量降低,胶凝温度和损耗角出现突变的温度降低,且不同降温速率下储能模量之间的差距减小。图5(b)为不同降温速率下生物柴油动态降温(剪应力为1 Pa)至4 °C后恒温静置过程中储能模量随时间的变化。由图5(b)可知,静置后,不同降温速率下的储能模量都迅速增大,且降温速率越大,结构恢复速率越快,很快在1.5 min左右三者出现交叉,随后出现了降温速率越大,储能模量越大的趋势,与静态降温时不同降温速率下的等温胶凝特性不一样。图6(a)、(b)分别为地沟油生物柴油在降温过程中经受5 Pa的剪应力时,不同降温速率下的冷却胶凝特性及4 °C时的等温胶凝特性。由图6可知,在剪应力为5 Pa时,不管是冷却胶凝还是等温胶凝过程中表现出的都是降温速率越大,生物柴油的储能模量越大,与剪应力为1 Pa及静态降温时的现象都不一致。

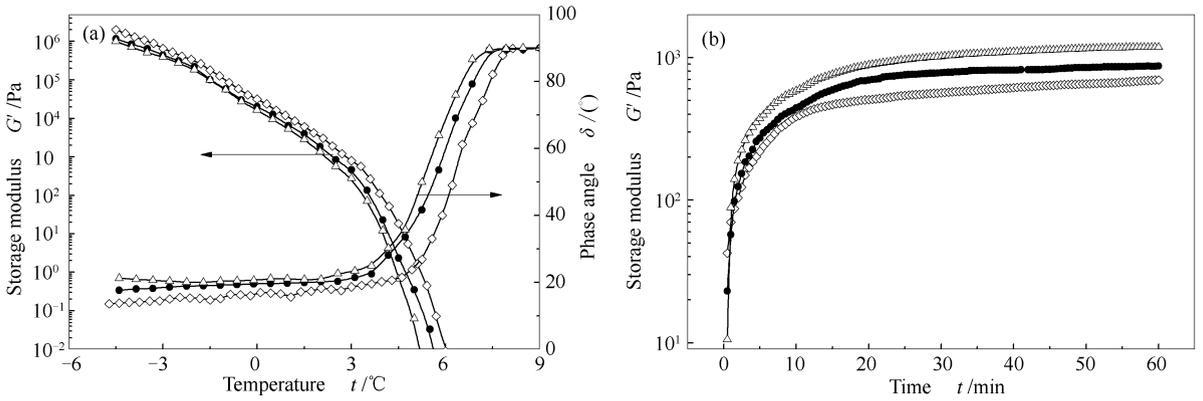


图5 剪应力为1 Pa时不同降温速率下的胶凝特性

Figure 5 Effect of cooling rate on gelling process of WME at the shear stress of 1 Pa

(a): cooling gelling process; (b): isothermal gelling process(4 °C)

◇: 0.1 °C/min; ●: 0.5 °C/min; △: 1 °C/min

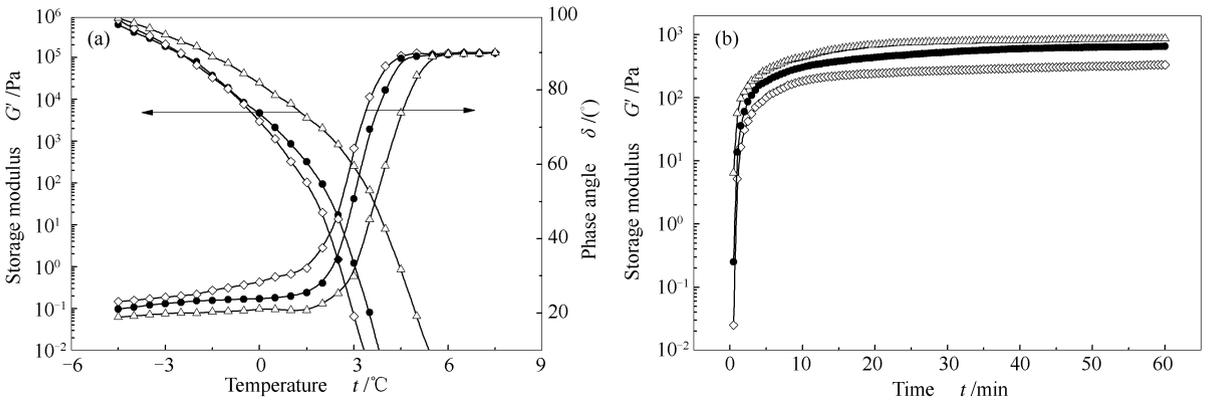


图6 剪应力为5 Pa时不同降温速率下的胶凝特性

Figure 6 Effect of cooling rate on gelling process of WME at the shear stress of 5 Pa

(a): cooling gelling process; (b): isothermal gelling process(4 °C)

◇: 0.1 °C/min; ●: 0.5 °C/min; △: 1 °C/min

这依然是因为剪切对生物柴油的结构会产生两个方面的作用。一是剪切作用对晶体结构的破坏；二是剪切作用使得晶体粒径减小，晶体之间的聚集能力增强。借助于剪切作用对聚合物熔融过程及泡沫塑料加工过程中气泡成核的影响<sup>[16-18]</sup>，采用剪切能来表征剪切作用的强弱。Lee<sup>[19]</sup>认为，在剪切流场中，剪切能为剪切应力、剪切面积以及剪切所经距离的乘积，那么单位时间、单位体积上的剪切能 $E_c$ 则为剪应力 $\tau$ 与剪切速率 $\gamma$ 的乘积，即：

$$E_c = \tau \cdot \gamma \quad (1)$$

图7为温度-3 °C时不同剪切速率下地沟油生物柴油的黏度随时间的变化。

由图7可知，生物柴油是一种明显的触变性流体，黏度随着剪切时间的延长而降低。

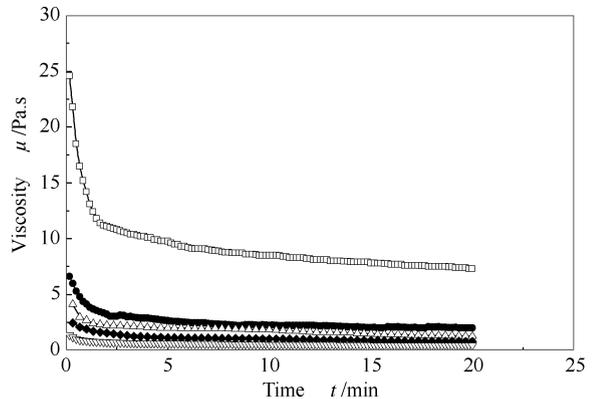


图7 不同剪切速率下地沟油生物柴油黏度与时间的关系

Figure 7 Relation of WME viscosity and time at different shear rates

□: 10 s<sup>-1</sup>; ●: 50 s<sup>-1</sup>; △: 100 s<sup>-1</sup>;  
◆: 200 s<sup>-1</sup>; ▽: 500 s<sup>-1</sup>

因此,当在降温过程中施加相同大小的剪应力时,降温速率越小,生物柴油经受剪切的时间越长,由于生物柴油的触变特性体系的黏度越小,剪切速率越大,根据式(1)可以得到单位时间单位体积内的剪切能越大,且降温速率越小,剪切所用的时间越长,因此,生物柴油的结构被破坏的越严重;但同时降温速率越小,剪切作用时间越长,使得生物柴油中晶体的粒径越小,晶体之间相互聚结形成网络结构的能力越强。当剪应力为 1 Pa 时,由于剪应力较小,此时剪切的第二个作用比较明显,所以降温过程中降温速率越小,储能模量越大。但是和静态降温相比,由于剪切的第一个作用使得动态降温时不同降温速率下储能模量之间的差距减小。当剪应力为 5 Pa 时,此时剪切的第一个作用比较明显,因此,降温过程中降温速率越小,生物柴油形成的胶凝结构越弱。恒温静置过程中(除了 1 Pa 静置初始)都是降温速率越大,生物柴油的储能模量越大。这主要是因为静置过程中生物柴油的胶凝结构强度主要取

决于晶体的大小,降温过程中施加剪应力的结果都是降温速率越大,晶体的粒径越大,因此,恒温静置过程中生物柴油形成的胶凝结构越强,储能模量越大。

### 3 结 论

低温下生物柴油表现出明显的等温胶凝特性,且测量温度越低,达到平衡的时间越短,相同静置时间内储能模量越大。

静态降温时降温速率越大,生物柴油的胶凝温度越低,同一温度下的胶凝结构强度越弱。

相同降温速率时施加的剪应力越大,冷却及等温静置过程中生物柴油的胶凝结构越弱,但是经过长时间恒温静置后的胶凝结构强度趋于一致。

动态降温过程中施加的剪应力较小时,随着降温速率的增大,生物柴油冷却过程中的储能模量减小,恒温静置后的胶凝结构却增加;剪应力较大时,冷却及等温过程中的胶凝结构都随着降温速率的增加而增强。

- [1] 陈秀,袁银南,来永斌,王利平. 生物柴油组成与组分结构对其低温流动性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2009, **25**(5): 673-677. (CHEN Xiu, YUAN Yin-nan, LAI Yong-bin, WANG Li-ping. Impact of composition and molecular structure upon the cold flow properties for biodiesel[J]. Acta Petrol Sin(Pet Process Sect), 2009, **25**(5): 673-677.)
- [2] 吕涯,李骏,欧阳福生. 生物柴油调和对其低温流动性能的改善[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(3): 189-193. (LÜ Ya, LI Jun, OUYANG Fu-sheng. Effect of biodiesels blending on their low-temperature fluidity[J]. J Fuel Chem Technol, 2011, **39**(3): 189-193.)
- [3] 梅德清,谭文兵,袁银男. 利用热力学相平衡分析生物柴油晶体析出规律[J]. 农业工程学报, 2013, **29**(15): 223-228. (MEI De-qing, TAN Wen-bing, YUAN Yin-nan. Crystal precipitation law of biodiesel based on thermodynamic phase equilibrium[J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2013, **29**(15): 223-228.)
- [4] 孙玉秋,陈波水,孙玉丽,方建华. 生物柴油低温凝固机理探讨[J]. 石油炼制与化工, 2009, **40**(5): 57-60. (SUN Yu-qiu, CHEN Bo-shui, SUN Yu-li, FANG Jian-hua. A preliminary study of the solidification mechanism of biodiesel at low temperature[J]. Pet Process Petrochem, 2009, **40**(5): 57-60.)
- [5] 秦身钧,孙玉壮,李萍,姚宏伟,史长林. 均相碱催化大豆油制备生物柴油的比较研究[J]. 中国粮油学报, 2010, **25**(1): 60-63. (QIN Shen-jun, SUN Yu-zhuang, LI Ping, YAO Hong-wei, SHI Chang-lin. A comparison of biodiesel preparation from soybean oil by using homogeneous catalysts[J]. J Chin Cereals Oils Assoc, 2010, **25**(1): 60-63.)
- [6] 李传宪. 胶凝含蜡原油的结构特性及其化学改性机理的研究[D]. 济南: 山东大学, 2003. (LI Chuan-xian. Research on the structural characteristics of gelled waxy crude oil and the mechanism of its pour point reduction[D]. Jinan: Shandong University, 2003.)
- [7] LOPES DA SILVA J A, COUTINHO J A P. Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils[J]. Rheol Acta, 2004, **43**(5): 433-441.
- [8] COUTINHO J A P, LOPES DA SILVA J A, FERREIRA A. Evidence for the aging of wax deposits in crude oils by Ostwald ripening[J]. Pet Sci Technol, 2003, **21**(3/4): 381-391.
- [9] LIN M Z, LI C X, YANG F, MA Y. Isothermal structure development of Qinghai Waxy crude oil after static and dynamic cooling[J]. J Petrol Sci Eng, 2011, **77**(3/4): 351-358.
- [10] 李玉海. 氯碱盐泥综合利用制取七水硫酸镁[D]. 天津: 天津大学, 2001. (LI Yu-hai. Preparation of heptahydrate magnesium sulfate using alkali salt mud[D]. Tianjin: Tianjin University, 2001.)
- [11] BAKIN A S, ROMANENKO V N, SCHILZ J, NIKITINA G V, IVANOV D I. Sizes of crystallites as a function of cooling rate[J]. Scripta Metal Mater, 1994, **31**(9): 1131-1134.
- [12] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2006, 59. (YE Tie-lin. Chemical crystallization process principle and application [M]. Beijing: Beijing university of technology press, 2006, 59.)
- [13] VISINTIN R F G, LAPASIN R, VIGNATI E, D'ANTONA P, LOCKHART T P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels[J]. Langmuir, 2005, **21**(14): 6240-6249.
- [14] VENKATESAN R, NAGARAJAN N R, PASO K, YI Y B, SASTRY A M, FOGLE H S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions[J]. Chem Eng Sci, 2005, **60**(13): 3587-3598.

- [15] 林名桢. 非牛顿含蜡原油溶胶与凝胶相互转化过程特性与机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.  
(LIN Ming-zhen. Investigation on properties and mechanism of sol-gel transformation for non-newtonian waxy crude oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum(East China), 2010.)
- [16] 张洁. 基于双连续相的乙烯-醋酸乙烯共聚物/聚己内酯共混物多孔材料的制备[D]. 扬州: 扬州大学, 2010.  
(ZHANG Jie. Preparation of porous materials based on ethylene-vinyl acetate copolymer/Polycaprolactone blends co-continuous structure [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2010.)
- [17] 蔡业彬, 国明成, 彭玉成, 谢存禧. 泡沫塑料加工过程中的气泡成核理论-剪切能成核理论及其发展[J]. 塑料科技, 2005, **168**(4): 37-43.  
(CAI Ye-bin, GUO Ming-cheng, PENG Yu-cheng, XIE Cun-xi. Research on the bubble nucleation theory during the process of foam plastics-The shear energy theory of bubble nucleation and its development[J]. Plast Sci Technol, 2005, **168**(4): 37-43.)
- [18] 蔡业彬, 国明成, 彭玉成, 谢存禧. 剪切流场中微孔发泡的气泡成核理论研究现状[J]. 中国塑料, 2004, **18**(2): 5-11.  
(CAI Ye-bin, GUO Ming-cheng, PENG Yu-cheng, XIE Cun-xi. Research status quo of theory for cell nucleation of microcellular foam in shear flow field[J]. China Plast, 2004, **18**(2): 5-11.)
- [19] LEE S T. Shear effects on thermoplastic foam nucleation[J]. Polym Eng Sci, 1993, **33**(7): 418-422.

## 燃料化学学报 征稿简则

§ 是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展, 涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质, 以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果, 全文一般不超过 6000 字;  
迅速报道学术价值显著的最新进展, 全文一般不超过 4000 字;  
报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果, 全文一般不超过 4000 字;  
一般为预约稿(不超过 8000 字)。

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿, 中英文稿件均可, 请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信, 说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

(1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者, 对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;  
(2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬, 并赠期刊 2 份和分装本 10 份;  
(3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版, 均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者, 请投稿时说明。

À

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001

联系电话: 0351-2025214 4066044 传真: 0351-2025214

E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn