

油脂化工

抗氧化剂与降凝剂对生物柴油性能的复合影响研究

申加旭^{1,2}, 李法社^{1,2}, 王华各^{1,2}, 申逸骋^{1,2}, 刘作文^{1,2}, 张小辉^{1,2}

(1. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

摘要:以小桐子生物柴油为原料,研究了市场上常见的6种抗氧化剂和6种降凝剂复合作用对油样诱导期、凝点、运动黏度和热值的影响规律。结果表明:不同种类降凝剂对抗氧化剂的抗氧化效果影响较大,但影响规律与抗氧化剂种类无关,影响范围在5%以内;降凝剂与抗氧化剂对生物柴油凝点和运动黏度的复合影响较大,主要影响因素是抗氧化剂油溶性,油溶性好的抗氧化剂能够促进生物柴油凝点降低,但相应会增大运动黏度;降凝剂与抗氧化剂对生物柴油热值复合影响较小,影响因素主要是添加剂本身化学成分的热值高低;添加降凝剂可以提高生物柴油热值。

关键词:生物柴油;抗氧化剂;降凝剂;诱导期;凝点;运动黏度;热值

中图分类号:TQ645;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)03-0105-05

Compound effects of antioxidants and pour point depressants on biodiesel performance

SHEN Jiayu^{1,2}, LI Fashe^{1,2}, WANG Huage^{1,2}, SHEN Yicheng^{1,2},
LIU Zuowen^{1,2}, ZHANG Xiaohui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Cleaning Utilization in Yunnan Province, Kunming 650093, China; 2. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Using *Jatropha* biodiesel as raw material, the compound effects of six kinds of antioxidants and six kinds of pour point depressants in market on the induction period, freezing point, kinematic viscosity and calorific value of biodiesel were studied. The results showed that different types of pour point depressants had great effects on the antioxidant effect of antioxidant, but the influence law was not related to the type of antioxidants and the influence range was within 5%. The compound effects of pour point depressants and antioxidants on the freezing point and kinematic viscosity of biodiesel were great. The main influencing factor was antioxidants oil solubility and antioxidants with good oil solubility could decrease the freezing point of biodiesel, but correspondingly increase the kinematic viscosity. Pour point depressants and antioxidants had little effect on calorific value of biodiesel, and the main influencing factor was the calorific value of the chemical components of the additive itself. Adding pour point depressants could increase the calorific value of biodiesel.

Key words: biodiesel; antioxidant; pour point depressant; induction period; freezing point; kinematic viscosity; calorific value

收稿日期:2017-07-06;修回日期:2017-12-10

基金项目: NSFC-云南联合基金(U1602272);云南省自然科学基金面上项目(2015FB128);昆明理工大学分析测试基金(2016M20152202053)

作者简介: 申加旭(1989),男,硕士研究生,研究方向为生物质能利用与转化(E-mail) shenjiayu128@126.com。

通信作者: 李法社,副教授,博士(E-mail) asan97@qq.com。

生物柴油主要组成成分是不饱和长链脂肪酸甲酯^[1],在氧气、光照、金属离子等因素的作用下极易氧化分解生成醇、醛、有机酸及聚合物等,造成发动机腐蚀、油路阻塞等问题^[2]。由于生物柴油凝点较高,在低温时会结晶及凝胶化,影响生物柴油运输及发动机燃料供给系统的正常运行。目前,主要通过

添加抗氧化剂和降凝剂的方法优化生物柴油性能^[3]。Zhou 等^[4]测得未添加任何抗氧化剂地沟油生物柴油的诱导期为 2.58 h, 远低于 GB/T 20828—2015 规定的 6 h, 但是当添加 0.1% TBHQ 后, 诱导期延长至 48.88 h, 抗氧化效果显著; Verma 等^[5]通过在棕榈油生物柴油中添加乙醇, 致使生物柴油浊点和倾点分别从 21℃ 和 19.7℃ 优化到 7.3℃ 和 4.1℃; 通过分别添加抗氧化剂和降凝剂优化了生物柴油氧化安定性和低温性, 改善效果明显。黄东升^[6]、李法社^[7]等研究复配添加抗氧化剂和降凝剂对生物柴油氧化安定性和低温性的改进, 结果表明, 抗氧化效果和降凝效果均能得到提升。在生物柴油实际应用时, 需要同时添加抗氧化剂和降凝剂, 以保

证生物柴油品质。本文在上述研究的基础上进行了同时添加抗氧化剂和降凝剂对生物柴油氧化安定性、低温流动性和热值的影响研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

蒸馏水, 自制; 小桐子油, 云南盈鼎生物能源股份有限公司提供; 甲醇、氢氧化钠、石油醚等均为分析纯; 小桐子生物柴油利用碱催化酯交换法^[8]在实验室自制。6 种抗氧化剂的编号、规格及生产厂家如表 1 所示; 6 种降凝剂的编号、执行标准及生产厂家如表 2 所示。

表 1 6 种抗氧化剂规格及生产厂家

编号	抗氧化剂	规格	生产厂家
1#	没食子酸(GAM)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
2#	丁基羟基茴香醚(BHA)	分析纯	山西宝瑞生物科技有限公司
3#	没食子酸甲酯(MT)	分析纯	山西宝瑞生物科技有限公司
4#	L-抗坏血酸棕榈酸酯(AP)	分析纯	东京化成工业株式会社
5#	抗坏血酸(V _C)	分析纯	上海试四赫维化工有限公司
6#	叔丁基对苯二酚(TBHQ)	色谱纯	上海麦克林生化科技有限公司

表 2 6 种降凝剂执行标准及生产厂家

编号	降凝剂	执行标准	生产厂家
1#	平安者	Q/LY 11—2013	东莞市雷鹰润滑科技有限公司
2#	秒速	Q/JTHG 002	深圳市九泰化工有限公司
3#	易威	Q/JLS 016—2009	深圳市加时力科技有限公司
4#	洁力神	Q/JLS 016—2009	深圳市非凡天下科技有限公司
5#	力尊	Q/LY 11—2013	东莞市雷鹰润滑科技有限公司
6#	凡响	Q/FX 018—2010	深圳市非凡天下科技有限公司

1.1.2 仪器与设备

873Rancimat 生物柴油氧化安定性测定仪(瑞士万通), R-215 旋转蒸发器(瑞士 BUCHI 公司), SH2-DWD 循环水式多用真空泵(天津奥特赛斯), Parr6200 全自动氧弹量热仪(美国 PARR 公司), SYP1022-III 倾点、凝点、浊点、冷滤点试验器(上海神开石油仪器有限公司), SYD-265D 运动黏度测定仪(上海昌吉地质仪器有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 生物柴油氧化安定性的测定

参照欧洲 EN 14112-2003 标准, 利用诱导期法测定生物柴油的氧化安定性^[9], 用诱导期评价生物柴油样品的氧化安定性。

1.2.2 生物柴油低温流动性的测定

采用凝点和运动黏度表征生物柴油低温流动性^[10], 凝点的测定采用 GB/T 510—1983 方法, 运动

黏度的测定采用 GB/T 265—1988 方法。

1.2.3 生物柴油热值的测定

使用 Parr6200 全自动氧弹量热仪^[11], 采用 GB/T 384—1981 方法进行生物柴油热值测定。

2 结果与讨论

研究不同种类降凝剂与抗氧化剂的影响, 6 种降凝剂添加比例为 0.4%, 抗氧化剂添加比例为 0.06%^[12], 测定添加两种添加剂后对生物柴油氧化安定性、凝点、运动黏度和热值的影响, 并与空白组油样进行比对分析。

2.1 抗氧化剂和降凝剂对氧化安定性的复合影响

测定同时添加不同种类抗氧化剂与降凝剂的 36 组油样的氧化安定性, 为了对试验结果进行比对, 还测定了仅添加一种添加剂的空白对照组油样的诱导期, 结果如表 3 所示。

表3 抗氧化剂和降凝剂复合作用下油样诱导期

降凝剂	空白组	1#抗氧化剂	2#抗氧化剂	3#抗氧化剂	4#抗氧化剂	5#抗氧化剂	6#抗氧化剂
空白组	1.13	6.44	8.38	7.25	7.02	6.88	7.98
1#	1.16	6.41	8.22	7.15	7.01	6.83	7.95
2#	1.15	6.39	8.34	7.27	6.97	6.84	7.93
3#	1.14	6.48	8.43	7.32	7.08	6.97	8.03
4#	1.15	6.47	8.43	7.35	7.04	6.94	8.12
5#	1.16	6.56	8.59	7.28	7.15	6.95	8.07
6#	1.17	6.51	8.50	7.37	7.13	7.03	7.99

由表3可知,未添加抗氧化剂的空白组所有油样的诱导期较短,且不同降凝剂对油样诱导期均有不同程度的延长,其中效果最显著的是6#降凝剂,使诱导期延长了3.5%,这是由于降凝剂分子包括极性基团(或芳香核)和石蜡烃烷基链结构相似的化学成分,在适量添加时不仅可以有效地细化蜡晶、改善油样的低温流动性,还具有一定的抗氧化防腐性和高温清净性。而在添加了抗氧化剂以后,在两种添加剂的共同作用下,不同降凝剂对同种抗氧化剂的作用效果改变较大。其中6种降凝剂对2#抗氧化剂的抗氧化效果影响最为明显,与未添加降凝剂空白组对比,影响最大的5#降凝剂使油样诱导期延长了2.5%,影响最小的2#降凝剂使诱导期缩短了0.5%。这是由于降凝剂本身就具有一定的抗氧化效果,适量添加时可以促进抗氧化剂效果,但是2#

抗氧化剂为BHA,该抗氧化剂含有由1个氧原子连接2个烷基或芳基所形成醚键,易与降凝剂中的极性基团发生反应,致使油样改性,产生的酸类、醛类物质加速了油样腐败,导致诱导期缩短。

不同降凝剂对同种抗氧化剂的抗氧化效果影响不同,总体来看,1#和2#降凝剂降低了抗氧化剂的抗氧化效果,3#、4#、5#和6#降凝剂提高了抗氧化剂的抗氧化效果,6种降凝剂对不同抗氧化剂的抗氧化效果影响范围在5%以内。

2.2 抗氧化剂和降凝剂对凝点和运动黏度的复合影响

测定同时添加不同种类抗氧化剂与降凝剂的36组油样的凝点和运动黏度,并且为了对试验结果进行比对,还测定了仅添加一种添加剂的空白对照组油样的两种指标,结果如表4所示。

表4 抗氧化剂和降凝剂复合作用下油样凝点与运动黏度

抗氧化剂	凝点/℃							运动黏度/(mm ² /s)						
	空白组	1#降凝剂	2#降凝剂	3#降凝剂	4#降凝剂	5#降凝剂	6#降凝剂	空白组	1#降凝剂	2#降凝剂	3#降凝剂	4#降凝剂	5#降凝剂	6#降凝剂
空白组	4	1	3	0	2	2	1	4.219	4.258	4.232	4.272	4.245	4.247	4.261
1#	3	0	2	-1	2	1	0.5	4.237	4.278	4.246	4.282	4.252	4.258	4.273
2#	2	-1	1	-2	1	0.5	0	4.244	4.285	4.259	4.301	4.259	4.275	4.277
3#	3	1	3	0	2	2	1	4.212	4.254	4.228	4.269	4.239	4.243	4.259
4#	2	0	1	0	1.5	1	1	4.225	4.263	4.253	4.277	4.261	4.263	4.265
5#	4	2	4	1	2	3	2	4.207	4.249	4.212	4.257	4.241	4.227	4.243
6#	3	1	2	0	1	1	1	4.234	4.272	4.247	4.275	4.257	4.259	4.267

由表4可知,没有添加两种添加剂的样品的运动黏度为4.219 mm²/s,未添加降凝剂的空白对照组所有油样的运动黏度较小,但不同抗氧化剂对油样运动黏度的影响效果有较大差别,其中影响效果最为明显的是2#抗氧化剂,使油样运动黏度提高了0.59%,而5#抗氧化剂使油样运动黏度降低了0.28%。不同种类抗氧化剂对生物柴油运动黏度的影响不同,是由于运动黏度由分子间的作用力和动量转移引起的,而液体内部的分子无规则运动速度很慢,故分子间的相互作用力占主导地位。随着抗

氧化剂溶于生物柴油中,降低了油样凝点,但因为相似相溶原理,官能团中含亲水基—OH较少的抗氧化剂与生物柴油的互溶能力较强,分子之间的相互作用力加强,对运动黏度会有影响^[13],并且由于在40℃的运动黏度测试温度下,2#抗氧化剂的油溶性最好^[13],溶于生物柴油的BHA分子促使脂肪酸之间的分子力增大,从而提高了油样的运动黏度,所以2#抗氧化剂对油样运动黏度的影响效果最为明显。而在添加了降凝剂以后,不同抗氧化剂对添加同种降凝剂的生物柴油流动性效果影响不同,3#和5#抗

氧化剂降低了生物柴油的运动黏度,1#、2#、4#和6#抗氧化剂提高了生物柴油的运动黏度。其中2#抗氧化剂对添加6种降凝剂生物柴油运动黏度的影响效果最为显著,与未添加抗氧化剂空白组对比,受2#抗氧化剂影响最大的3#降凝剂使油样运动黏度提高了0.68%,受2#抗氧化剂影响最小的4#降凝剂使油样运动黏度提高了0.33%。

生物柴油的流动性能由运动黏度指标表征,而低温性则由凝点来表征。由表4可知,未添加降凝剂的空白对照组所有油样的凝点较大,并且不同抗氧化剂对油样凝点均有不同程度的降低,其中效果最为明显的是2#、4#抗氧化剂,使凝点降低了2℃。而在添加了降凝剂以后,不同抗氧化剂对添加同种降凝剂的生物柴油低温性效果影响不同,5#抗氧化

剂弱化了降凝剂的降凝效果,1#、2#、4#和6#抗氧化剂增强了降凝剂的降凝效果,而3#抗氧化剂对降凝剂优化凝点方面无影响。这是因为抗氧化剂的油溶性和成分有差别,以油溶性较好的2#和4#抗氧化剂为例,2#抗氧化剂为醚类,其分子式由氧原子与两个烃基组成R—O—R'结构,而4#抗氧化剂为酯类,两种成分均有降凝效果,且与构成降凝剂主要成分的酯类聚合,形成的聚合物增强了降凝剂的降凝效果。

2.3 抗氧化剂和降凝剂对热值的复合影响

测定同时添加不同种类抗氧化剂与降凝剂的36组油样的热值,并且为了对试验结果进行比对,还测定了仅添加一种添加剂的空白对照组油样的热值,结果如表5所示。

表5 抗氧化剂和降凝剂复合作用下油样热值

MJ/kg

降凝剂	空白组	1#抗氧化剂	2#抗氧化剂	3#抗氧化剂	4#抗氧化剂	5#抗氧化剂	6#抗氧化剂
空白组	40.201	40.120	40.205	40.425	40.073	40.718	40.171
1#	40.424	40.379	40.451	40.604	40.242	40.899	40.407
2#	40.457	40.362	40.458	40.667	40.311	40.977	40.424
3#	40.671	40.557	40.660	40.898	40.527	41.172	40.633
4#	40.723	40.633	40.703	40.901	40.583	41.213	40.681
5#	40.490	40.437	40.499	40.697	40.541	41.038	40.457
6#	40.506	40.412	40.497	40.683	40.387	41.016	40.439

热值是燃料基本性能指标之一^[14]。由表5可知,未添加降凝剂的空白对照组所有油样的热值较小,但是当添加降凝剂后油样热值均有不同程度的提高,其中提高效果最为明显的是4#降凝剂对添加1#抗氧化剂油样的影响,热值提高了1.28%,提高效果最小的是1#降凝剂对添加4#抗氧化剂油样的影响,热值仅提高了0.42%。不同降凝剂对添加同种抗氧化剂的生物柴油热值均有不同程度提高,范围在2%以内。降凝剂使生物柴油热值升高的原因是降凝剂一般是石蜡烃烷基化合物,热值显著高于生物柴油,添加降凝剂提高了油样热值。

不同种类抗氧化剂对添加同种降凝剂的生物柴油热值影响不同,总体来看,1#、4#和6#抗氧化剂使油样热值降低,3#和5#抗氧化剂使油样热值升高,但影响程度有限,热值变化范围均在2%以内。抗氧化剂对热值的影响主要是因为其本身化学成分的热值决定的,1#抗氧化剂GAM含有1个结晶水,导致没食子酸难燃烧,且含氧量较高,添加到生物柴油中导致生物柴油热值降低;4#抗氧化剂AP相对分子质量较大,含氧量达到27%,燃烧困难,添加到生物柴油中导致生物柴油热值降低;6#抗氧化剂是TBHQ,是酚类物质,对热稳定,含氧量较高,添加到

生物柴油中降低了生物柴油的热值,陈寅杰^[15]也做过相关研究,得到了类似的结论。

3 结论

通过试验测定了分别添加6种抗氧化剂与6种降凝剂对小桐子生物柴油的诱导期、运动黏度、凝点和热值的复合影响变化规律,得到以下结论:

(1)不同种类降凝剂对抗氧化剂的抗氧化效果的影响较大,但影响规律与抗氧化剂种类无关,均是1#和2#降凝剂降低了抗氧化剂的抗氧化效果,3#、4#、5#和6#降凝剂提高了抗氧化剂的抗氧化效果,影响范围在5%以内。

(2)降凝剂与抗氧化剂对生物柴油凝点和运动黏度的复合影响较大,主要影响因素是抗氧化剂油溶性,油溶性好的抗氧化剂能够促进生物柴油凝点降低,但相应会增大运动黏度。

(3)降凝剂与抗氧化剂对生物柴油热值复合影响较小,影响因素主要是添加剂本身化学成分的热值高低;添加降凝剂可以提高生物柴油热值。

参考文献:

- [1] DANTAS M B, ALBUQUER A R, BARROS A K, et al. Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel[J]. Fuel, 2011, 90(2): 773 - 778.

- [2] 黄韵迪,李法社,涂滇,等. 离子色谱法测定生物柴油中阳离子含量的研究[J]. 昆明理工大学学报,2016,41(6):16-19.
- [3] RIZWAZNUL I M, MASJUKI H H, KALAM M A. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks [J]. Renew Sust Energy Rev, 2014, 30: 356-370.
- [4] ZHOU J, XIONG Y, XU S S. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method[J]. Fuel, 2016, 184: 808-814.
- [5] VERMA P, SHARMA M P, DWIVEDI G. Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel[J]. Energy Report, 2016, 2: 8-13.
- [6] 黄东升,吕鹏梅,程玉峰,等. 棕榈油生物柴油的低温流动性能及其改善研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(3): 391-395.
- [7] 李法社. 小桐子生物柴油的超临界两步法制备及其抗氧化耐低温性的研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2011.
- [8] 李法社. 小桐子生物柴油制备的试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2008.
- [9] CARVALHO A L D, CARDOSO E A, ROCHO G O D, et al. Carboxylic acid emissions from soybean biodiesel oxidation in the EN14112 (Rancimat) stability test[J]. Fuel, 2016, 173: 29-36.
- [10] SILVA P H R, GONCALVES V L C, MOTA C J A. Glycerol acetals as anti-freezing additives for biodiesel[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(15): 62-65.
- [11] 路海来,高建文,张衡. Parr6200量热仪维护保养及常见故障分析[J]. 煤质技术, 2014(3): 39-43.
- [12] AGARWALI A K, KHURANA D. Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants [J]. Fuel Process Technol, 2013, 106: 447-452.
- [13] 苏成帅,李法社,李明,等. 10种抗氧化剂在生物柴油中的抗氧化和油溶性能研究[J]. 中国粮油学报, 2015, 30(5): 53-57.
- [14] 申加旭,李法社,王华各,等. 生物柴油调和燃料理论热值比对分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(11): 45-48, 69.
- [15] 陈寅杰. 蓖麻油基生物柴油的改性及其乳化柴油的研究[D]. 太原:中北大学, 2011: 25-30.

(上接第104页)

(3)通过SEM和XRD表征可得,铝柱撑膨润土经由等体积浸渍KOH处理后,颗粒粒径明显减小,排列更加紧密,其表面附着有鳞片状物质,在衍射角 $2\theta=28.3^\circ$ 、 40.6° 、 50.3° 、 66.5° 处出现了与六方钾霞石($KAlSi_3O_8$)的特征峰吻合的衍射峰,KOH/铝柱撑膨润土层间距较大, d_{001} 为11.9 nm。

参考文献:

- [1] ATABANI A E, SILITONGA A S, BADRUDDIN I A, et al. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics[J]. Renew Sust Energy Rev, 2012, 16(4): 2070-2093.
- [2] 李志业,夏帆,张琳叶,等. 麻疯树油化学法制备生物柴油的研究进展[J]. 中国科技论文, 2013, 8(3): 219-224.
- [3] 李志业. 高酸值麻疯树油预酯化及酯交换制备生物柴油[D]. 南宁:广西大学, 2013.
- [4] ABBASZADEH A, GHOBADIAN B, OMIDKHAH M R, et al. Current biodiesel production technologies: a comparative review[J]. Energy Convers Manage, 2012, 63: 138-148.
- [5] ZHANG L Y, WANG Y Z, WEI G T, et al. Biodiesel preparation from *Jatropha* oil catalyzed by KF/Red mud catalyst [J]. Energy Source Part A, 2016, 38(12): 1713-1720.
- [6] ZHANG Y, DUBÉ M A, MCLEAN D D, et al. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment[J]. Bioresour Technol, 2003, 89(1): 1-16.
- [7] 周松,张玉涛,何映霞,等. 负载型固体碱催化制备生物柴油重复性能比较[J]. 中国油脂, 2017, 42(9): 121-125.
- [8] 陈杰博,苏金为,祁建民,等. 纳米固体碱CaO-ZrO₂催化红麻籽油制备生物柴油[J]. 应用化学, 2011, 28(3): 267-271.
- [9] 潘丽爽,曹栋,丁敏. 固体碱氢氧化钡的制备及催化蓖麻油酯交换制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2017, 42(5): 103-107.
- [10] ISTADI I, PRASETYO S A, NUGROHO T S. Characterization of K₂O/CaO-ZnO catalyst for transesterification of soybean oil to biodiesel[J]. Procedia Environ Sci, 2015, 23: 394-399.
- [11] NASREEN S, LIU H, KHAN R, et al. Transesterification of soybean oil catalyzed by Sr-doped cinder[J]. Energy Convers Manage, 2015, 95: 272-280.
- [12] 张琳叶,李志业,魏光涛,等. 高酸值麻疯树籽油制备生物柴油的杂多酸催化预酯化研究[J]. 中国油脂, 2014, 39(2): 63-66.
- [13] 邹华生,李剑,陈文标. 甘油铜分光光度法和HPLC测定生物柴油转化率的比较研究[J]. 中国油脂, 2011, 36(9): 82-84.
- [14] 阎杰,丘泰球. 甘油铜比色法测定甘油含量的研究[J]. 中国油脂, 2004, 29(1): 40-43.
- [15] DOSSIN T F, REYNIERS M F, MARIN G B. Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification [J]. Appl Catal B: Environ, 2006, 61: 35-45.