

TEPA与降凝剂复配对生物柴油离子含量的影响

郑玉曾^{1,2,3}, 李法社^{1,2,3}, 周黎^{1,2,3}, 王文超^{1,2,3}, 赵中锦^{1,2,3}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 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; 3. 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650093)

摘要:为对生物柴油的规模化应用提供参考,以小桐子生物柴油为研究对象,利用离子色谱系统研究了5种降凝剂(平安者、秒速、易威、凡响、海龙)、抗氧化剂四乙烯五胺(TEPA)及其复配对生物柴油离子含量的影响,并测定了加入不同添加剂生物柴油的凝点及氧化安定性。结果表明:TEPA与降凝剂复配在一定程度上降低了生物柴油的凝点,延长了生物柴油的氧化诱导期,其中抗氧化效果最好的是TEPA与易威复配;5种降凝剂添加量为0.4%时,油样中不同种类的离子含量变化趋势不同,有机酸离子含量变化较小,无机阴离子和阳离子含量降低,其中 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量明显降低,5种降凝剂均使 NO_3^- 含量降至0,降凝剂易威导致 PO_4^{3-} 含量降幅最大,降低4.25 mg/kg;TEPA添加量为0.05%时及TEPA与降凝剂复配使有机酸含量增加, Cl^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量降低,其中TEPA与秒速的复配使 Mg^{2+} 含量降幅最大,降低0.87 mg/kg,使 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 含量降低100%。综上,TEPA与降凝剂复配降低了生物柴油的阴离子含量和碱及碱土金属离子含量,同时也降低了生物柴油的凝点,提升了生物柴油的氧化安定性。

关键词:降凝剂;TEPA;生物柴油;离子含量;色谱;离子交换

中图分类号:TQ645;TK6

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2023)05-0109-07

Effect of the combination of TEPA and pour point depressant on the ion content of biodiesel

ZHENG Yuzeng^{1,2,3}, LI Fashe^{1,2,3}, ZHOU Li^{1,2,3}, WANG Wenchao^{1,2,3},
ZHAO Zhongjin^{1,2,3}

(1. School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Provincial and Ministry Co-construction of State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming 650093, China; 3. Engineering Research Center of the Ministry of Education for Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction, Kunming 650093, China)

Abstract: In order to provide reference for the large-scale application of biodiesel, taking *Jatropha* biodiesel as the research object, the effects of five pour point depressants (Ping'anzhe, Miaosu, Yiwei, Fanxiang, Hailong), antioxidant TEPA and their complex on the ion content of biodiesel were studied by using an ion chromatography system. The pour point and oxidation stability of biodiesel with different additives were also measured. The results showed that the combination of pour point depressants with TEPA reduced the pour point and improved the oxidation induction period of biodiesel to a certain extent, among which the best antioxidant effect was the combination of TEPA and Yiwei. When the five kinds of pour point depressants were added at 0.4%, the change trend of different kinds of ion contents in the

biodiesel samples were different, the content of organic acid ions changed less, the content of inorganic anions and cations decreased, NO_3^- , Cl^- , Br^- , PO_4^{3-} , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} contents were markedly reduced. Among them, all the five

收稿日期:2022-02-19;修回日期:2023-02-10

基金项目:国家自然科学基金(52166013)

作者简介:郑玉曾(1998),女,硕士研究生,研究方向为生物质能转换与利用(E-mail)1597073936@qq.com。

通信作者:李法社,教授,博士(E-mail)asan97@qq.com。

kinds of pour point depressants reduced the NO_3^- content to 0. The pour point depressant Yiwei led to the largest reduction in PO_4^{3-} content by 4.25 mg/kg. When the dosage of TEPA was 0.05%, and the combination of TEPA and pour point depressant resulted in an increase in organic acid content and a reduction in Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} contents. The combination of TEPA and Miaosu resulted in the largest decrease of 0.87 mg/kg of Mg^{2+} and reduced the Ca^{2+} , Na^+ , K^+ and NO_3^- contents by 100%. In summary, the combination of TEPA and pour point depressants can reduce the anion, alkali metal ion and alkaline earth metal ion contents of biodiesel, and also reduce the pour point of biodiesel, and improve the oxidation stability of biodiesel.

Key words: pour point depressant; TEPA; biodiesel; ion content; chromatography; ion exchange

生物柴油为一类新型的可再生绿色能源,是传统化石能源的优质替代品,具有优良的环境保护特性^[1-4]。典型生物柴油主要成分为脂肪酸甲酯^[5],其中:不饱和脂肪酸甲酯影响生物柴油的氧化安定性,易导致生物柴油酸败变质从而影响其使用期^[6-7],进而还会导致发动机腐蚀、过滤困难、机油堵塞和发动机功率不稳定等^[8-9];而饱和脂肪酸甲酯影响生物柴油的低温流动性,导致柴油机输油管路及过滤器堵塞,严重影响其在低温环境下的使用^[10]。目前,主要通过添加抗氧化剂和降凝剂,改善生物柴油的氧化安定性和低温流动性^[11]。

生物柴油中的杂质离子(如 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ 等)会影响生物柴油的性能指标(如机械杂质、酸值、铜片腐蚀等)^[12-13]。另外,在燃烧过程中,碱及碱土金属离子形成的燃烧产物(不溶性皂)会增大燃烧室部件的机械磨损^[14],卤素及酸性离子的燃烧产物会增大燃烧室部件的酸侵蚀磨损,并影响发动机的使用寿命^[15-16]。研究发现,氧化程度升高,生物柴油中游离子态离子的含量增加^[17],向生物柴油中添加抗氧化剂可以降低游离态离子的含量,且有利于提升生物柴油的氧化安定性,如:Sui等^[18]向生物柴油中添加四乙烯五胺(TEPA),研究TEPA对生物柴油抗氧化性和金属离子含量的影响,结果发现,TEPA可螯合生物柴油中的金属离子,并提高了生物柴油的抗氧化性;周黎等^[14]向生物柴油中添加二叔丁基对甲酚(BHT),研究BHT对离子含量的影响,结果发现,BHT可络合生物柴油中游离态的二价或更高价态的金属离子,从而降低了游离态金属离子含量;冯宗红^[19]研究发现,向生物柴油中添加BHT,可降低其

中的阳离子如 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 及阴离子如 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 等的含量。但上述研究均为单一抗氧化剂对生物柴油离子含量的影响,关于抗氧化剂和降凝剂复配对生物柴油离子含量影响的研究尚未见报道。因此,本文以小桐子生物柴油为原料,向其中添加TEPA和5种降凝剂,采用离子色谱法分别测定单一添加TEPA、5种降凝剂及二者复配下生物柴油有机酸离子及无机阴、阳离子含量,考察TEPA与降凝剂复配对生物柴油离子含量的影响,同时测定了不同添加剂下生物柴油的凝点和氧化安定性,以期为提高生物柴油的品质、保证发动机平稳运行提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

小桐子生物柴油,采用循环气相酯化-酯交换-甲醇蒸气蒸馏精制连续制备工艺自制^[20],其理化指标如表1所示。

表1 小桐子生物柴油理化指标

项目	指标
密度(20℃)/(kg/m ³)	862
运动黏度(40℃)/(mm ² /s)	4.35
闪点(闭口)/℃	185
冷滤点/℃	3
硫含量/%	0.002
水含量/%	0.119
铜片腐蚀(50℃,3h)(级)	1a

去离子水和超纯水,自制; Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 标准溶液(质量浓度为1000 mg/L),实验室自制;TEPA(纯度95%),天津福晨化学试剂厂;硝酸(HNO_3 ,分析纯),天津大茂化学试剂厂;硫酸(H_2SO_4 ,纯度 $\geq 99.5\%$),天津标准科技有限公司;18-冠醚-6($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6$,纯度 $\geq 99\%$),阿拉丁公司;2,6-吡啶二甲酸($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4$,纯度99%)、 F^- 、

SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (质量浓度为 1 000 mg/L), Cl^- 、 HCOO^- 、 CH_3COO^- (质量浓度为 100 mg/L), Br^- (质量浓度为 200 mg/L), 百灵威公司; 降凝剂平安者, 东莞市雷鹰润滑科技有限公司; 降凝剂秒速, 深圳市九泰化工有限公司; 降凝剂易威, 深圳市加时力科技有限公司; 降凝剂凡响, 深圳市非凡天下科技有限公司; 降凝剂海龙, 天津悦泰石化科技有限公司。

HH-S2s 数显恒温水浴锅, 长沙基隆仪器仪表有限公司; DZF-6020 真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司; RE-501 真空旋转蒸发器, 上海亚荣生化仪器厂; SK5200HP 超声清洗器, 德国 Elma 施锐(上海)仪器贸易有限公司; M1204 电子天平, 梅特勒仪器公司(上海); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市科瑞仪器设备有限公司; SYP1022-II 凝点试验器, 上海神开石油仪器有限公司; 873 Rancimat 生物柴油氧化安定性测定仪, 瑞士万通公司; 883Basic IC Plus 离子色谱仪。

1.2 试验方法

1.2.1 添加降凝剂、TEPA 及其复配物生物柴油的制备

参照文献[21-22]的方法在生物柴油中添加降凝剂、TEPA 及其复配物。5 种降凝剂的添加量均为 0.4% (体积分数), TEPA 添加量为 0.05% (体积分数), TEPA 与降凝剂复配物中 TEPA 与降凝剂的添加量分别为 0.05% 和 0.4% (体积分数)。采用移液枪吸取一定量的添加剂, 分别加入生物柴油中, 用保鲜膜封好, 置于超声清洗器中超声 10 min 后取

出, 得不同添加剂生物柴油。

1.2.2 生物柴油中离子含量的测定

1.2.2.1 生物柴油的预处理

采用水浴-分液漏斗两步法^[23-24]进行生物柴油的预处理。准确称取 26 g 生物柴油于 100 mL 玻璃烧杯中^[25], 加入 30 mL 超纯水, 用保鲜膜密封后放入 85 °C 水浴中加热 30 min, 之后将混合物转移到分液漏斗中, 用力摇晃 2 min, 静置, 待分层后, 收集下层清液到 200 mL 容量瓶中, 并在剩余油相中继续加入 30 mL 超纯水, 上述过程共重复提取 5 次, 合并下层清液到同一个容量瓶, 用超纯水定容。取适量容量瓶中溶液, 先通过 Cleanert[®] SPE C18 反相柱, 再通过 0.22 μm 滤膜过滤到离子色谱专用进样管中^[26], 待测。

1.2.2.2 标准工作曲线的建立

(1) 有机酸离子

采用移液枪分别准确吸取一定体积的 HCOO^- 和 CH_3COO^- 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制成质量浓度分别为 1.0、2.0、5.0、8.0、10.0 mg/L 的混合标准溶液。使用移液枪准确吸取一定体积的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 定容到 100 mL, 配制成质量浓度分别为 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mg/L 的单一标准溶液。按 1.2.2.1 方法预处理后进入 883Basic IC Plus 离子色谱仪分析^[26], 离子色谱条件如表 2 所示。以有机酸离子的色谱峰面积(A)为纵坐标、质量浓度(Q)为横坐标绘制标准曲线。

表 2 离子色谱条件

离子类型	色谱柱	标准淋洗液	淋洗液流速/ (mL/min)	样品环体积/μL	色谱柱压力/MPa
阳离子	Metrosep C4 (150 mm × 4.0 mm)	1.7 mmol/L 硝酸、	0.9	20	20
		0.7 mmol/L 2,6 吡啶二甲酸、			
		0.05 mmol/L 18-冠醚-6			
阴离子	Metrosep A Supp5 (150 mm × 4.0 mm)	3.2 mmol/L 碳酸钠、	0.7	20	15
		1.0 mmol/L 碳酸氢钠			
有机酸离子	Metrosep Organic Acids (250 mm × 7.8 mm)	0.5 mmol/L 硫酸	0.5	20	7

(2) 无机阴离子

使用移液枪准确吸取一定体积的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 制成质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0 mg/L 的混合标准溶液。后续参照有机酸离子标准曲线建立方法绘制标准曲线。

(3) 阳离子

准确吸取适量体积的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 标准溶液于 100 mL 容量瓶中, 配制成质量浓度分别为 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L 的混合标准溶液。后续参照有机酸离子标准曲线建立方法绘制标准曲线。

1.2.2.3 离子含量的测定

将 1.2.2.1 预处理的油样进离子色谱仪中按表 2 条件进行测定,将各离子的色谱峰面积代入相应的标准曲线方程中计算油样中离子含量。

1.2.3 凝点的测定

凝点的测定参照 GB/T 510—1983。将生物柴油置于凝点试验器中利用压缩机制冷逐渐降低样品温度,样品失去流动性时的最高温度即为凝点。

1.2.4 氧化安定性的测定

参照 EN 14112—2003 中的 Rancimat 法测定生物柴油的氧化安定性。取 3 g 生物柴油样品,在 110 ℃ 下向生物柴油中以 10 L/h 的速率连续输送空气,对其进行加速氧化。采用电极法测定超纯水的电导率变化,以时间为横坐标、电导率为纵坐标作图,得出电导率与时间的曲线,通过曲线的二阶导数计算氧化诱导期,从而评价生物柴油样品的氧化安定性。

2 结果与讨论

2.1 TEPA 与降凝剂对生物柴油凝点和氧化安定性的影响

分别测定添加不同种类降凝剂、TEPA 及其复配物油样的凝点和氧化诱导期,结果如表 3 所示。

表 3 添加单一降凝剂、TEPA 及其复配物生物柴油的凝点与氧化诱导期

添加剂	凝点/℃	氧化诱导期/h
空白组	-1.0	4.03
凡响	-4.0	4.06
易威	-7.0	4.07
秒速	-3.0	4.08
海龙	-3.0	4.05
平安者	-4.0	4.06
TEPA	-1.5	12.43
TEPA + 凡响	-3.5	12.34
TEPA + 易威	-6.5	12.59
TEPA + 秒速	-3.0	12.50
TEPA + 海龙	-2.5	12.28
TEPA + 平安者	-3.0	12.38

注:空白组为未添加降凝剂、TEPA 及其复配物油样

由表 3 可知,降凝剂的添加降低了生物柴油的凝点,这主要是由于降凝剂的共结晶改变了生物柴油的晶体结构,其中降凝效果最明显的是易威,使生物柴油凝点降低了 6 ℃。TEPA 的添加延长了生物柴油的氧化诱导期,TEPA 与降凝剂的复配既延长了生物柴油的氧化诱导期又降低了凝点,其中以 TEPA 与易威的复配最优。

2.2 标准曲线方程

3 种有机酸离子的保留时间、标准曲线线性方

程及相关系数(r)如表 4 所示。

表 4 3 种有机酸离子的保留时间、标准曲线线性方程及相关系数(r)

有机酸离子	保留时间/min	线性方程	r
HCOO ⁻	13.99	$A = -9.71E - 3 + 3.92E - 3Q$	0.999 8
CH ₃ COO ⁻	16.15	$A = -3.03E - 3 + 2.58E - 3Q$	0.999 9
CH ₃ CH ₂ COO ⁻	18.90	$A = 3.29E - 4 + 1.58E - 3Q$	0.999 8

6 种无机阴离子的保留时间、标准曲线线性方程及相关系数(r)如表 4 所示。

表 5 6 种无机阴离子的保留时间、标准曲线线性方程及相关系数(r)

阴离子	保留时间/min	线性方程	r
F ⁻	3.63	$A = -8.30E - 2 + 1.80E - 2Q$	0.999 1
Cl ⁻	5.31	$A = -5.62E - 3 + 1.10E - 2Q$	0.999 1
Br ⁻	7.70	$A = 1.77E - 3 + 4.35E - 3Q$	0.999 9
NO ₃ ⁻	8.70	$A = -1.20E - 2 + 5.61E - 3Q$	0.999 8
PO ₄ ³⁻	14.14	$A = -2.27E - 3 + 2.75E - 3Q$	0.999 2
SO ₄ ²⁻	16.60	$A = -1.50E - 2 + 7.37E - 3Q$	0.999 7

5 种阳离子的保留时间、标准曲线线性方程及相关系数(r)如表 6 所示。

表 6 5 种阳离子的保留时间、标准曲线线性方程及相关系数(r)

阳离子	保留时间/min	线性方程	r
Na ⁺	3.31	$A = 2.44E - 4 + 7.50E - 3Q$	0.997 8
NH ₄ ⁺	3.59	$A = -1.32E - 4 + 0.017Q$	0.999 1
K ⁺	4.26	$A = -0.11 + 6.4E - 3Q$	0.999 5
Mg ²⁺	8.41	$A = -3.64E - 3 + 8.61E - 3Q$	0.998 0
Ca ²⁺	10.20	$A = 0.046 + 6.55E - 3Q$	0.999 7

2.3 TEPA 与降凝剂的添加对生物柴油离子含量的影响

2.3.1 TEPA 与降凝剂的添加对生物柴油有机酸离子含量的影响

分别测定添加单一降凝剂、TEPA 以及其复配

物生物柴油的有机酸离子含量,并与空白组进行对比,结果如表7所示。

表7 添加单一降凝剂、TEPA及其复配物生物柴油的有机酸离子含量 mg/kg

添加剂	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻
空白组	0	0
平安者	0.60	0.25
凡响	0.70	0.18
秒速	0	0.21
海龙	0	0
易威	0	0.14
TEPA	0.71	0.23
TEPA + 平安者	0.38	0.18
TEPA + 凡响	0.54	0.19
TEPA + 秒速	0.43	0.21
TEPA + 海龙	0.32	0.20
TEPA + 易威	0.45	0.30

12组生物柴油样品中均未检出CH₃CH₂COO⁻。

表8 添加单一降凝剂、TEPA及其复配物生物柴油的无机阴离子含量 mg/kg

添加剂	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
空白组	0.27	1.72	0.28	0.73	4.64	0.21
平安者	0.29	0.28	0.24	0	0.55	0
凡响	0.32	0.71	0.23	0	2.98	0.38
秒速	0.27	0.32	0.22	0	1.44	0
海龙	0.26	0.48	0.23	0	1.84	0.22
易威	0.25	0.43	0.24	0	0.39	0.28
TEPA	0.32	0.53	0.52	0.56	2.71	0.22
TEPA + 平安者	0.27	0.98	0.49	0.66	2.31	1.29
TEPA + 凡响	0.30	0.57	0.53	0.38	1.53	0.64
TEPA + 秒速	0.30	0.25	0.49	0	1.95	0.19
TEPA + 海龙	0.38	0.81	0.53	0.65	2.87	1.13
TEPA + 易威	0.31	1.10	0.53	0.33	1.60	0.50

由表8可知,单独添加降凝剂对生物柴油中F⁻含量影响较小,变化范围在0.05 mg/kg以内,但对生物柴油中Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻含量的影响较大,Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻含量均降低,其中NO₃⁻、PO₄³⁻和SO₄²⁻含量降幅最大,最大降幅分别可达100%、92%和100%。添加TEPA的生物柴油中Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻含量均降低、F⁻、Br⁻含量升高,SO₄²⁻含量变化不大。TEPA与降凝剂复配使生物柴油中F⁻、Br⁻含量总体增加,Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻含量降低,SO₄²⁻含量呈上下波动。其中:F⁻、Br⁻含量变化较小,F⁻含量变化在0.11 mg/kg以内,Br⁻含量变化在0.25 mg/kg以内;TEPA与秒速的复配对Cl⁻、NO₃⁻含量影响最大,Cl⁻含量降低85%,NO₃⁻含量降低100%。这主要是由于添加部分降凝剂、

由表7可知:空白组的生物柴油中均未检测到HCOO⁻和CH₃COO⁻;添加了降凝剂平安者、凡响和TEPA的生物柴油中HCOO⁻含量增加,其中TEPA对生物柴油HCOO⁻含量影响最大;除海龙外,其余降凝剂的添加使生物柴油中CH₃COO⁻含量升高;TEPA与降凝剂的复配使生物柴油中HCOO⁻、CH₃COO⁻含量增加,其中TEPA与易威复配的生物柴油中CH₃COO⁻含量增幅最大,这主要是因为降凝剂与TEPA的相互作用,使短链脂肪酸溶解度增大,更易溶于水,因此生物柴油中HCOO⁻和CH₃COO⁻含量升高。

2.3.2 TEPA与降凝剂的添加对生物柴油无机阴离子含量的影响

分别测定添加单一降凝剂、TEPA及其复配物生物柴油的无机阴离子含量,并与空白组进行对比,结果如表8所示。

TEPA的生物柴油中Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻发生化学反应生成难电离的物质^[14],从而导致在生物柴油预处理后的水溶液中含量降低。

2.3.3 TEPA与降凝剂的添加对生物柴油阳离子含量的影响

分别测定添加单一降凝剂、TEPA及其复配物生物柴油中阳离子含量,并与空白组进行对比,结果如表9所示。

由表9可知,单独添加降凝剂时生物柴油中Na⁺含量变化不大,变化范围在0.2 mg/kg以内,K⁺含量呈上下波动,变化范围在1.2 mg/kg以内,K⁺和Na⁺由于其电子排布的空间结构特性复杂,很难形成金属离子络合物,存在于生物柴油中的状态主要为游离态,所以在添加降凝剂后其含量变化不大^[27]。而单独添加降凝剂时生物柴油中NH₄⁺、

Ca²⁺、Mg²⁺含量降低,其中降凝剂易威导致NH₄⁺含量降幅最大,达96%。TEPA及TEPA与降凝剂复配使生物柴油中Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺含量呈下降趋势,其中Na⁺、K⁺含量降幅较大。TEPA与秒速的复配使生物柴油中Mg²⁺含量的降幅最大,降低了62%;TEPA与凡响、海龙、秒速的复配使Ca²⁺含量降低100%。降凝剂使生物柴油中少量的油溶性Mg²⁺和Ca²⁺的络合物不容易形成水溶性金属离子络合物^[14],使萃取后的水溶液不容易电离,Mg²⁺和Ca²⁺含量减少;另外,TEPA与生物柴油中的金属离子会形成相对稳定的络合物,解离的离子减少,从而含量降低^[17],TEPA及TEPA与降凝剂复配使生物柴油中NH₄⁺含量增加,可能是TEPA分子中的一NH₂断裂产生少量NH₄⁺导致。

表9 添加单一降凝剂、TEPA及其复配物

添加剂	生物柴油的阳离子含量				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
空白组	0.19	0.46	1.77	1.40	0.73
平安者	0.22	0.21	1.73	0.99	0.37
凡响	0.21	0.10	2.43	1.31	0.31
秒速	0.38	0.35	2.95	1.11	0.37
海龙	0.20	0.13	2.41	0.97	0.53
易威	0.12	0.02	1.52	1.13	0.52
TEPA	0	0.61	0	0.98	0.54
TEPA+平安者	0.13	0.49	0	0.71	0.11
TEPA+凡响	0	0.65	0	0.62	0
TEPA+秒速	0	0.49	0	0.53	0
TEPA+海龙	0.11	0.51	0	0.64	0
TEPA+易威	0	0.49	0	1.11	0.24

3 结论

(1)5种降凝剂中易威可较大幅度降低生物柴油的凝点,其与TEPA复配不仅能降低生物柴油凝点,也能较大程度延长生物柴油氧化诱导期。

(2)分别添加5种降凝剂的生物柴油中NO₃⁻、Cl⁻、Br⁻、PO₄³⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺含量均降低,降凝剂平安者、秒速使生物柴油中SO₄²⁻含量大幅度降低,降凝剂易威使PO₄³⁻含量降低了92%。

(3)TEPA与降凝剂的复配可增加生物柴油中有机酸离子HCOO⁻、CH₃COO⁻的含量,降低无机阴离子Cl⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、碱金属离子(Na⁺、K⁺)和碱土金属离子(Mg²⁺、Ca²⁺)的含量,TEPA与降凝剂复配的生物柴油中K⁺含量均降低了100%,Na⁺含量最多降低100%。TEPA与降凝剂的复配既降低了生物柴油凝点,提升了生物柴油氧化安定性,也降低了碱金属及碱土金属离子含量。

参考文献:

- [1] SHARMA Y C, SINGH V. Microalgal biodiesel: a possible solution for India's energy security[J]. *Renew Sust Energy Rev*, 2017, 67: 72-88.
- [2] 郑依凡. 微生物油脂的分离提取工艺研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [3] 曾凡娇, 刘文福. 生物柴油的研究与应用现状及发展建议[J]. *绿色科技*, 2021, 23(4): 182-184.
- [4] 张伟, 韩立峰. 国内外生物柴油研究现状及发展趋势[J]. *化工管理*, 2021(12): 72-73.
- [5] 李晓宇. 长链不饱和脂肪酸甲酯燃烧链起始反应及键能理论研究[D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [6] ALVES - FORTUNATO M, AYOUB E, BACHA K, et al. Fatty acids methyl esters (FAME) autoxidation: new insights on insoluble deposit formation process in biofuels [J/OL]. *Fuel*, 2020, 268: 117074 [2022-02-19]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117074>.
- [7] BACHA K, BEN - AMARA A, VANNIER A, et al. Oxidation stability of diesel/biodiesel fuels measured by a Petrooxy device and characterization of oxidation products [J]. *Energ Fuel*, 2015, 29(7): 4345-4355.
- [8] MATBOUEI M, WESTON D P, LIANG X, et al. An investigation of the effect of temperature on the oxidation processes of metallic diesel engine fuel system materials and B100 biodiesel from used cooking oil in exposure testing [J/OL]. *Fuel*, 2021, 285: 119063 [2022-02-19]. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119063>.
- [9] SHARMA A, MURUGAN S. Effect of blending waste tyre derived fuel on oxidation stability of biodiesel and performance and emission studies of a diesel engine [J]. *Appl Therm Eng*, 2017, 118: 365-374.
- [10] 刘金宝, 薛原, 韩生. 生物柴油低温流动性及其改进方法研究进展[J]. *化学世界*, 2020, 61(12): 777-783.
- [11] 申加旭, 李法社, 王华各, 等. 抗氧化剂与降凝剂对生物柴油性能的复合影响研究[J]. *中国油脂*, 2018, 43(3): 105-109.
- [12] 付宏权. 功能化季铵盐离子液体催化地沟油一步法制备生物柴油的研究[D]. 福建 泉州: 华侨大学, 2014.
- [13] 张忠, 王力春, 鲁蕴甜. 离子色谱法测定“地沟油”中钠离子和氯离子的含量及其比例关系[J]. *色谱*, 2012, 30(11): 1113-1116.
- [14] 周黎, 李法社, 王霜, 等. 添加抗氧化剂BHT对生物柴油离子含量的影响[J]. *中国粮油学报*, 2019, 34(7): 68-72.
- [15] 王浩, 贾燕红, 曹世理. 不同生物柴油对柴油机材料的性能影响研究[J]. *河南科技*, 2014(10): 73.
- [16] 周黎, 李法社, 王霜, 等. 离子色谱法测定生物柴油中甲酸、乙酸、丙酸含量的研究[J]. *中国油脂*, 2019, 44

- (5): 89 - 92.
- [17] 隋猛, 李法社, 王霜. 氧化程度和酸值对生物柴油中游离态离子含量的影响[J]. 石油化工, 2019, 48(3): 254 - 260.
- [18] SUI M, LI F S. Effect of TEPA on oxidation stability and metal ion content of biodiesel[J]. Renew Energ, 2019, 143: 352 - 358.
- [19] 冯宗红. 生物柴油中离子含量的试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [20] 张无敌, 苏有勇, 尹芳, 等. 循环气相酯化 - 酯交换 - 水蒸气蒸馏法制备生物柴油的工艺[C]//中国生物质能科学技术论坛论文集. 北京: 中国可再生能源学会, 2007.
- [21] AGARWAL 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.
- [22] 滕雯, 陈勇, 李法社, 等. TEPA 与[MI][C₆H₂(OH)₃COO]复配对小桐子生物柴油抗氧化性的影响[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4427 - 4434.
- [23] LI F, FENG Z, WANG C, et al. Simultaneous quantitative analysis of inorganic anions in commercial waste - oil biodiesel using suppressed ion exchange chromatography [J]. Bulg Chem Commun, 2016, 48: 30 - 35.
- [24] FENG Z, LI F, HUANG Y, et al. Simultaneous quantitative analysis of six cations in three biodiesel and their feed stock oils by an ion - exchange chromatography system without chemical suppression [J]. Energ Fuel, 2017, 31(4): 3921 - 3928.
- [25] 王霜, 隋猛, 李法社. 离子交换树脂优化生物柴油中金属离子含量的研究[J]. 离子交换与吸附, 2019, 35(5): 395 - 404.
- [26] 周黎, 陈勇, 李法社, 等. 离子色谱法检测生物柴油中的离子含量[J]. 中国油脂, 2020, 45(10): 115 - 120.
- [27] 冯辉霞. 无机及分析化学[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2008: 202 - 226.
-
- (上接第 90 页)
- [24] ZHANG L, PEI H, CHEN S, et al. Salinity - induced cellular cross - talk in carbon partitioning reveals starch - to - lipid biosynthesis switching in low - starch freshwater algae [J]. Bioresour Technol, 2018, 250: 449 - 456.
- [25] LI D, ZHAO Y, DING W, et al. A strategy for promoting lipid production in green microalgae *Monoraphidium* sp. QLY - 1 by combined melatonin and photoinduction [J]. Bioresour Technol, 2017, 235: 104 - 112.
- [26] 杨晓琴, 喻艳华, 谢东, 等. 微藻油脂制备生物基多元醇理化性能分析与结构表征[J]. 农业工程学报, 2020, 36(7): 248 - 255.
- [27] KANG F, QU X, ALVAREZ P J, et al. Extracellular saccharide - mediated reduction of Au³⁺ to gold nanoparticles; new insights for heavy metals biomineralization on microbial surfaces [J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(5): 2776 - 2785.
- [28] CASTRO L, ZHANG R, MUNOZ J A, et al. Characterization of exopolymeric substances (EPS) produced by *Aeromonas hydrophila* under reducing conditions [J]. Biofouling, 2014, 30(4): 501 - 511.
- [29] PAGNANELLI F, MAINELLI S, BORNORONI L, et al. Mechanisms of heavy - metal removal by activated sludge [J]. Chemosphere, 2009, 75(8): 1028 - 1034.
- [30] 韩冉, 林文挺, 杨鹏, 等. 微藻矿化去除 Pb²⁺ 的研究[J]. 高校地质学报, 2015, 21(4): 608 - 615.
- [31] 刘海静, 孙素琴, 李安, 等. 基于红外光谱三级鉴别技术的螺旋藻产品品质分析[J]. 中国农业科学, 2012, 45(22): 4738 - 4748.
- [32] 郝宗娣, 刘平怀, 时杰, 等. 不同植物激素对原始小球藻生长及油脂含量的影响[J]. 广东农业科学, 2012, 39(8): 104 - 107.
- [33] 刘志媛, 王广策. 铁促进海水小球藻油脂积累的动态过程[J]. 海洋科学, 2008, 32(11): 56 - 59, 73.
- [34] BAJHAIYA A K, DEAN A P, ZEEF L A, et al. PSR1 is a global transcriptional regulator of phosphorus deficiency responses and carbon storage metabolism in *Chlamydomonas reinhardtii* [J]. Plant Physiol, 2016, 170(3): 1216 - 1234.
- [35] GUERRA L T, LEVITAN O, FRADA M J, et al. Regulatory branch points affecting protein and lipid biosynthesis in the diatom *Phaeodactylum tricorutum* [J]. Biomass Bioenerg, 2013, 59: 306 - 315.
- [36] 左玉, 张改玲. 脂质氧化和抗氧化作用的研究进展[J]. 科学之友, 2010, (35): 24 - 25.
- [37] HO S H, NAKANISHI A, KATO Y, et al. Dynamic metabolic profiling together with transcription analysis reveals salinity - induced starch - to - lipid biosynthesis in alga *Chlamydomonas* sp. JSC4 [J/OL]. Sci Rep, 2017, 7(1): 45471 [2022 - 03 - 05]. <https://doi.org/10.1038/srep45471>.