

生物柴油氧化安定性能改进研究进展

吴永会¹, 李法社^{1,2}, 王 霜¹

(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)

摘要:生物柴油的氧化安定性能差严重制约着生物柴油的发展和商业应用, 如何经济有效地改进生物柴油氧化安定性能, 一直是研究的热点。总结了添加抗氧化剂法、掺混法和加氢法3种生物柴油氧化安定性能改进方法, 分析了各种方法的优点和存在的问题, 探讨了新的改进生物柴油氧化安定性能方法, 以实现生物柴油氧化安定性能与低温流动性能同步优化和抗氧化剂抗氧化性能与油溶性同步优化为目的, 研发以添加新型抗氧化剂和改变生物柴油酯基结构相结合优化改进生物柴油氧化安定性能新技术, 促进生物柴油品质提高和大规模商业化应用, 为生物柴油氧化安定性能的改进提供理论和技术支撑。

关键词:生物柴油; 氧化安定性能; 抗氧化剂; 改进; 研究进展

中图分类号: TQ645; TK63

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)12-0114-05

Progress in improvement of oxidation stability of biodiesel

WU Yonghui¹, LI Fashe^{1,2}, WANG Shuang¹

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

Abstract: The oxidation stability of biodiesel is too poor to seriously restraint its development and commercial application, it's usually a hot research topic about how to improve the oxidation stability of biodiesel economically and efficiently. Three methods to improve the oxidation stability of biodiesel were summarized, including adding antioxidant method, mixing method and hydrogenation method. The advantages and problems of three methods were analyzed, and a new method for improving the oxidation stability of biodiesel was explored, in order to achieve the synchronous optimization of oxidation stability and low temperature fluidity of biodiesel, and simultaneous optimization of antioxidant function and oil-soluble property of antioxidants. A new technology combining with adding new type of antioxidants and changing the biodiesel ester structures to improve the oxidation stability should be researched and developed, so that the quality of biodiesel and its application in large-scale commercial market could be promoted. It provided theoretical and technical support for the improvement of oxidation stability of biodiesel.

Key words: biodiesel; oxidation stability; antioxidant; improvement; research progress

收稿日期: 2018-04-16; 修回日期: 2018-09-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51766007); 云南省自然科学基金项目(2018FB092); 云南省自然科学基金项目(2015FB128); NSFC 云南联合基金项目(U1602272); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室自设项目(CNMRCUTS1704)

作者简介: 吴永会(1997), 女, 在读本科, 专业为能源与动力工程(E-mail)1758486028@qq.com。

通信作者: 李法社, 副教授(E-mail)asan97@qq.com。

生物柴油的主要成分是混合长链脂肪酸烷基酯, 在这些长链脂肪酸烷基酯中, 含碳碳双键的不饱和脂肪酸烷基酯含量超过一半。Kumar^[1]、Sierra-Cantor^[2]等在研究中发现, 生物柴油氧化及氧化程度与生物柴油不饱和脂肪酸烷基酯及含量有关。Dunn^[3]研究发现, 随着氧化时间延长, 生物柴油的运动黏度、酸值和密度均增大, 进而影响生物柴油雾

化及燃烧效果。Kang 等^[4]分析了氧化的生物柴油在柴油机燃烧时对颗粒物及氮氧化物形成的影响,氧化使颗粒物总数增加,氮氧化物排放降低。王忠等^[5]研究了氧化时间对生物柴油性能及排放的影响,随着氧化时间的延长,生物柴油的黏度、密度等指标增大,氧化的生物柴油致使排放的 HC、烟度、颗粒数增大,氮氧化物降低,导致燃烧效率降低,有效燃油消耗率增大。实际储存中,在氧、光、金属离子等存在的条件下,不饱和脂肪酸烷基酯极易发生氧化反应生成一次氧化产物——过氧化物。由于过氧化物的不稳定性,会分解生成二次氧化产物如水、醇、醛、有机酸、聚合物及沉淀等。这些二次氧化产物引起臭味、生物柴油分层等现象,在使用过程中会导致引擎腐蚀,在油路中发生聚合生成大分子胶状物质,引起燃料系统结胶,过滤困难,油路和喷油嘴阻塞及功率不稳定等一系列问题^[6]。因此,氧化不仅会影响生物柴油的质量,而且还会影响机动车辆各系统的运转,缩短车辆的使用寿命。

生物柴油的氧化安定性能差严重制约着生物柴油的发展和商业应用。目前多采用添加抗氧化剂的方法进行改进,但此方法最主要问题是抗氧化剂在生物柴油中的溶解性能差且大大增加使用成本。如何经济有效地改进生物柴油氧化安定性能,一直是研究的热点,解决此问题无疑对提升生物柴油的使用效能以及更好地利用这一清洁替代能源,促进生物柴油产业发展具有重意义。

1 生物柴油氧化反应机理

生物柴油的主要成分是长链脂肪酸甲酯,李法社^[7]提出脂肪酸甲酯的氧化是一个自催化的基链反应,脂肪酸甲酯在有氧存在的条件下,由于热、光和金属的催化作用,脂肪酸甲酯通过两条途径发生链式氧化反应。第一条途径是脂肪酸甲酯与氧反应生成过氧化物 ROOH,第二条途径是直接生成烷基自由基 R·。第一条途径中生成的过氧化物不稳定,很容易分解成两种自由基:烷氧基自由基 RO·和羟基自由基·OH。这些自由基非常活泼,可以迅速与其他脂肪酸甲酯反应,生成与第二条途径一样的烷基自由基 R·。同样,烷基自由基 R·与存在的氧反应,生成过氧化物自由基 ROO·,过氧化物自由基再不断地与其他的脂肪酸甲酯反应,使氧化反应以链式催化的形式不断进行下去。其氧化机理如图 1 所示。生物柴油氧化的历程非常复杂,起初,氧可直接加成在碳链的双键上而形成过氧化物,如式(1)所示。也可以加在亚甲基上形成氢过氧化物,如式(2)所示。经过测定,氧化生物柴油中同时存在着过氧化物和氢过氧化物,以氢过氧化物含量较多。氢过氧化物在较高温度下发生分解,80℃以上不复存在。因此,温度是影响生物柴油氧化速度的主要因素,高于 50℃时以过氧化物为主,低于 50℃时则以氢过氧化物为主。饱和脂肪酸甲酯不易氧化,但一定条件下也能产生氢过氧化物,只是反应速度很慢。不饱和脂肪酸甲酯在室温及空气氧存在就可以产生自动氧化。

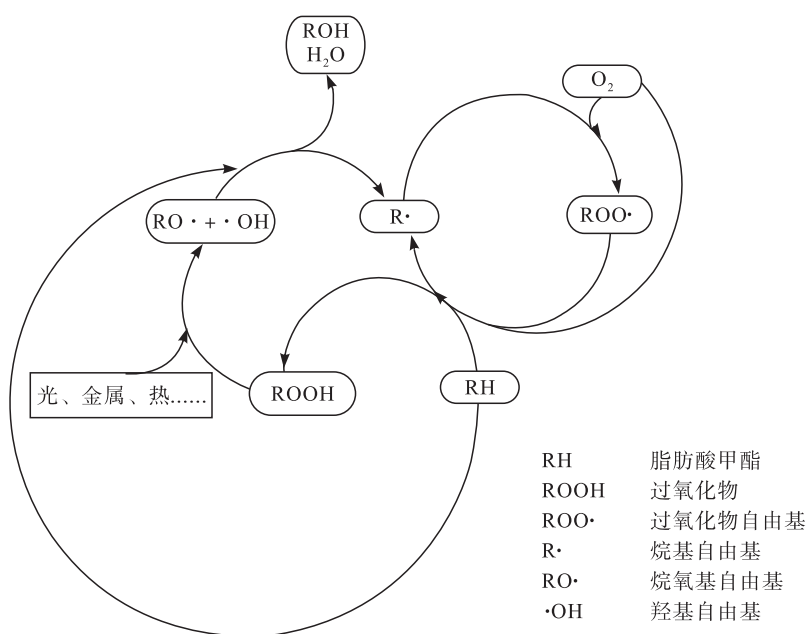
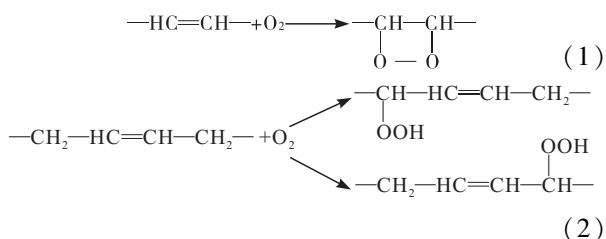


图 1 生物柴油的氧化机理



2 生物柴油氧化安定性能改进方法

生物柴油在有氧存在的条件下,由于热、光和金属的催化作用,可以通过两条途径发生链式氧化反应。所以生物柴油氧化安定性能改进的本质问题是截断氧化反应基链,使其不能形成自催化反应的基链,阻止生物柴油的氧化反应。即如何实现截断生物柴油氧化反应基链,有效地阻止生物柴油氧化反应,现有研究方法主要有添加抗氧化剂法、掺混法和加氢法3种。

2.1 添加抗氧化剂法

Chen 等^[8]研究了游离脂肪酸对生物柴油氧化安定性能的影响和11种抗氧化剂及其不同添加量对生物柴油的抗氧化效果,结果显示抗氧化剂的抗氧化效果明显。Pullen 等^[9]研究了影响生物柴油氧化安定性能的因素,测试了12种生物柴油的氧化安定性能,并添加了TBHQ抗氧化剂进行优化。Rizwanul 等^[10-11]研究了常见十几种抗氧化剂在不同生物柴油中的抗氧化效果,同时以胡桐生物柴油为研究对象,通过添加不同抗氧化剂研究了生物柴油及调和燃料的氧化安定性能与对发动机的排放特性,十几种抗氧化剂均起到了一定的抗氧化效果,对发动机排放特性影响不大。Ramalingam 等^[12]研究了添加水黄皮叶提取物对生物柴油氧化安定性能的改进及燃烧排放特性的影响,水黄皮叶提取物对生物柴油起到抗氧化效果,对生物柴油排放特性有一定影响,但影响不大。Siddharth 等^[13]研究了金属含量及抗氧化剂对生物柴油氧化安定性能的影响,金属含量加速了生物柴油的氧化,严重影响了生物柴油氧化安定性能。Zhou 等^[14-15]应用PetroOXY和PDSC方法研究了BHA、BHT、TBHQ、PY和PG等抗氧化剂对地沟油生物柴油氧化安定性能的影响,结果表明BHA、BHT、TBHQ、PY和PG等抗氧化剂对地沟油生物柴油均起到抗氧化效果,且效果明显,但不同抗氧化剂的抗氧化效果差别较大,抗氧化效果较好的抗氧化剂主要是TBHQ、BHA、BHT和PG等。此方法操作简单、方便易行,但抗氧化剂添加量较大,增加生产成本,且这几种抗氧化剂油溶性能差、有一定的毒性^[16],同时添加抗氧化剂后对生物柴油其他性能带来一定影响(如燃烧和排放性

能)^[17],限制了其大规模的推广应用。

2.2 掺混法

基于掺混介质不同,掺混法主要分为生物柴油混配法、0#柴油混配法和生物油混配法等。

2.2.1 生物柴油混配法

生物柴油混配法是将氧化安定性能好的生物柴油与氧化安定性能差的生物柴油进行掺混,以使氧化安定性能差的生物柴油达到相应国家标准。Shahabuddin 等^[18]比较了亚麻籽油生物柴油、大豆油生物柴油、菜籽油生物柴油、餐饮废油生物柴油等不同种类生物柴油的氧化安定性能,得出不饱和脂肪酸甲酯含量高生物柴油的氧化安定性能较差的结论,在此基础上进行各种生物柴油掺混调节其氧化安定性能。Park 等^[19]研究了通过混配氧化安定性能较好的棕榈油生物柴油和氧化安定性能较差的菜籽油生物柴油、大豆油生物柴油改进生物柴油的氧化安定性能,在一定程度上改变了安定性能较差生物柴油的氧化安定性能。此方法实质上是通过掺混饱和脂肪酸甲酯含量不同的生物柴油调整生物柴油的组成成分,使饱和脂肪酸甲酯含量适中,以使生物柴油氧化安定性能达到相应国家标准。此方法简单,易于操作,但是绝大部分生物柴油的氧化安定性能均较差,即使氧化安定性能较好的棕榈油生物柴油也刚优于国家标准,且会降低生物柴油的低温流动性,使生物柴油成分变得复杂,增加生物柴油的生产成本等^[20],故难以工业化应用。

2.2.2 0#柴油混配法

利用0#柴油与生物柴油氧化安定性能的差异,Karavalakis 等^[21]研究了通过和石化柴油混配的方法改善生物柴油的氧化安定性能,石化柴油混配比例较低时效果不明显,只有添加比例达到60%以上效果才较明显。此方法可以使生物柴油与0#柴油调和使用,减少了碳排放和SO_x排放,但油耗上升,NO_x排放上升,燃油控制困难^[22]。所以在生物柴油低比例掺混时此方法可行,难以在生物柴油高比例掺混中应用。

2.2.3 生物油混配法

利用生物质热解产生的生物油含有天然的酚类物质,具有抗氧化作用,Garcia 等^[23]研究了采用木质素生物质热解生物油与葵花籽油生物柴油混配的方法改进生物柴油氧化安定性能,对木质纤维素生物油的抗氧化能力进行了评估。因为生物油含有天然酚类物质有限,需混配到一定比例才有改进生物柴油氧化安定性能的作用,再加上生物油的黏度高、

凝点高等特点,混配后虽在一定程度上优化了生物柴油氧化安定性能,但也弱化了生物柴油的低温流动性能。若采用提质后的生物油,生物油提质过程中会破坏酚类物质,降低其抗氧化性能,混配比例需进一步提高,同时也增加了成本。这些因素限制了该方法在工业上的大规模应用。

2.3 加氢法

Ramos 等^[24]研究了制备生物柴油原料油的脂肪酸组成对生物柴油氧化安定性能的影响,发现植物油含有丰富的油酸和亚麻酸造成其生物柴油氧化安定性能较差。吴江等^[25]进行了氧化前后生物柴油的红外和紫外光谱分析,梅德清等^[26]对脂肪酸酯进行了 TG-DSC 分析,研究了其挥发及氧化特性,均表明不饱和脂肪酸甲酯氧化安定性能较差。李法社等^[27-28]也进行了生物柴油氧化前后红外及质谱分析,结果表明生物柴油的氧化安定性能与其脂肪酸甲酯的组成结构密切相关。以上均说明生物柴油氧化安定性能差是由于不饱和脂肪酸甲酯含量高造成的。基于此, Xin 等^[29-30]提出从生物柴油的制备过程中改变生物柴油酯基结构改进生物柴油的氧化安定性能,通过加氢反应改变生物柴油不饱和脂肪酸甲酯含量提高生物柴油氧化安定性能。此方法因改变了生物柴油饱和脂肪酸甲酯含量,能很好地改善生物柴油氧化安定性能,但是不饱和脂肪酸甲酯含量过低会导致生物柴油低温流动性能降低,且工艺复杂,后续处理难度较大,增加生物柴油生产成本,限制了该方法的工业化应用。

3 优化生物柴油氧化安定性能新方法

目前改进生物柴油氧化安定性能方法皆存在一些较难克服的缺点:添加抗氧化剂法抗氧化剂油溶性差,且有一定的毒性,增大生产成本;掺混法适用范围较窄,只有在很小的比例范围内才能应用;加氢法工艺复杂,后续处理难度较大,导致生物柴油低温流动性能降低,且增加生物柴油生产成本。基于生物柴油氧化安定性能的不同影响因素和抗氧化剂的性能差异^[31-34],可以从生物柴油氧化过程的双键及多键的作用机制和抗氧化剂对不饱和键的主导作用机制入手,确定生物柴油最佳不饱和度;通过 Gaussian 分子模拟软件对新型、绿色、高效离子液体抗氧化剂的结构进行设计,以 2,6-二叔丁基苯酚和咪唑、吡啶、三乙胺、吗啉等离子液体设计出新型离子液体抗氧化剂,添加这种新型离子液体抗氧化剂和改变生物柴油酯基结构相结合优化改进生物柴油氧化安定性能。此种方法改进生物柴油氧化安定性能的同时还能保证生物柴油低温流动性能,通过

添加油溶性能好、无毒性的新型抗氧化剂进一步提升生物柴油氧化安定性能,实现生物柴油氧化安定性能和低温流动性能最佳。

该方法具有两方面优势,一方面从生物柴油氧化过程的双键及多键的作用机制和抗氧化剂对不饱和键的主导作用机制入手,添加新型离子液体抗氧化剂和改变生物柴油酯基结构相结合优化改进生物柴油氧化安定性能,有效地改进生物柴油氧化安定性能的同时保证其低温流动性能,实现生物柴油氧化安定性能与低温流动性能同步优化;另一方面新型离子液体抗氧化剂由抗氧化作用基团和增加油溶性基团与离子液体中间体合成,添加后不仅改进生物柴油氧化安定性能,而且大大降低其添加比例,降低生产成本,实现抗氧化剂抗氧化性能和油溶性同步优化。

4 结束语

生物柴油氧化安定性能改进一直是世界范围内发展生物能源、缓解能源危机的研究热点,目前改进生物柴油氧化安定性能方法皆存在一些较难克服的缺点。因此,探讨新的改进生物柴油氧化安定性能方法意义重大,进而实现生物柴油氧化安定性能与低温流动性能同步优化和抗氧化剂抗氧化性能与油溶性同步优化,研发出以添加新型抗氧化剂和改变生物柴油酯基结构相结合优化改进生物柴油氧化安定性能新技术,为生物柴油氧化安定性能的改进提供理论和技术支撑。

参考文献:

- [1] KUMAR N. Oxidative stability of biodiesel: causes, effects and prevention[J]. Fuel, 2017, 190:328-350.
- [2] SIERRA-CANTOR J F, GUERRERO-FAJARDO C A. Methods for improving the cold flow properties of biodiesel with high saturated fatty acids content: a review[J]. Renew Sust Energy Rev, 2017, 72:774-790.
- [3] DUNN R O. Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methylsoyate (biodiesel)[J]. J Am Oil Chem Soc, 2001, 79(9):915-920.
- [4] KANG H, SONG H, HA J, et al. Effects of oxidized biodiesel on formation of particulate matter and NOx from diesel engine[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 40(3):1-6.
- [5] 王忠,杨丹,冯渊,等. 氧化时间对生物柴油性能及排放的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2017, 33(5):959-965.
- [6] CHANG Y C, JIA M, LI Y P, et al. Development of a skeletal oxidation mechanism for biodiesel surrogate[J]. Proceed Comb Inst, 2015, 35:3037-3044.
- [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] CHEN Y H, LUO Y M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants[J]. Fuel Process Technol, 2011,92(7):1387-1393.
- [9] PULLEN J, SAEED K. Experimental study of the factors affecting the oxidation stability of biodiesel FAME fuels[J]. Fuel Process Technol, 2014,125:223-235.
- [10] RIZWANUL F I M, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. Effect of antioxidants on oxidation stability of biodiesel derived from vegetable and animal based feedstocks[J]. Renew Sust Energy Rev, 2014,30:356-370.
- [11] RIZWANUL F I M, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. Experimental investigation of performance and regulated emissions of a diesel engine with *Calophyllum inophyllum* biodiesel blends accompanied by oxidation inhibitors[J]. Energy Conv Management, 2014,83:232-240.
- [12] RAMALINGAM S, GOVINDASAMY M, EZHUMALAI M, et al. Effect of leaf extract from *Pongamia pinnata* on the oxidation stability, performance and emission characteristics of calophyllum biodiesel[J]. Fuel, 2016,180:263-269.
- [13] SIDDHARTH J, SHARMA M P. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends[J]. Fuel, 2014,116:14-18.
- [14] ZHOU J, XIONG Y, XU S H. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the PetroOXY method[J]. Fuel, 2016,184:808-814.
- [15] ZHOU J, XIONG Y, XU S H. Evaluation of the oxidation stability of biodiesel stabilized with antioxidants using the Rancimat and PDSC methods[J]. Fuel, 2017,188:61-68.
- [16] 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研究[J]. 中国粮油学报,2015,30(5):53-57.
- [17] 王冀白,刘增强,张鹏辉,等. BHA, BHT对生物柴油排放和动力经济性试验[J]. 甘肃农业大学学报,2015,50(12):170-175.
- [18] SHAHABUDDIN M, KALAM M A, MASJUKI H H, et al. An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination[J]. Energy, 2012,44:616-622.
- [19] PARK J Y, KIM D K, LEE J P, et al. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties[J]. Bioresour Technol, 2008,99(5):1196-1203.
- [20] 徐永林,殷小平. 一种提高生物柴油氧化安定性的方法:CN101760262A[P]. 2010-06-30.
- [21] KARAVALAKIS G, STOURNAS S, KARONIS D. Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends[J]. Fuel, 2010,89:2483-2489.
- [22] 胡磬遥,楼狄明,胡志远,等. 基于排气氧浓度的车用生物柴油混合比例判断策略[J]. 内燃机工程,2015,36(6):14-19.
- [23] GARCIA M, BOTELLA L, GIL-LALAGUNA N, et al. Antioxidants for biodiesel: additives prepared from extracted fractions of bio-oil[J]. Fuel Process Technol, 2017,156:407-414.
- [24] RAMOS M J, MARIA F C M, CASAS A, et al. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties[J]. Bioresour Technol, 2009,100(1):261-278.
- [25] 吴江,陈波水,方建华,等. 氧化前后生物柴油的红外和紫外光谱分析[J]. 石油学报(石油加工),2014,30(2):262-265.
- [26] 梅德清,张永涛,谭文兵,等. 脂肪酸酯在TG-DSC下的挥发与氧化特性[J]. 林产化学与工业,2014,34(5):133-138.
- [27] 李法社,倪梓皓,杜威,等. 生物柴油氧化前后成分分析研究[J]. 中国油脂,2015,40(1):84-89.
- [28] LI F S, TAN F G, BAO G R, et al. Analysing the oxidation stability of *Jatropha Curcas* L. seed oil biodiesel[J]. Oxid Comm, 2015,38(2):830-840.
- [29] XIN J Y, IMAHARA H, SAKA S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol[J]. Fuel, 2008,87(10/11):1807-1813.
- [30] XIN J Y, IMAHARA H, SAKA S, et al. Kinetics on the oxidation of biodiesel stabilized with antioxidant[J]. Fuel, 2009,88(2):282-286.
- [31] OBADIAH A, KANNAN R, RAMASUBBU A, et al. Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of *Pongamia pinnata* (L.) Pierre biodiesel[J]. Fuel Process Technol, 2012,99:56-63.
- [32] LI F S, TAN F G, BAO G R, et al. Preparation of a new biodiesel antioxidant and its kinetic analysis[J]. Oxid Comm, 2015,38(2A):969-980.
- [33] CHEN Y H, LUO Y M. Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants[J]. Fuel Process Technol, 2011,92:1387-1393.
- [34] LI F S, WANG Q Q, MA Y W, et al. Catalytic synthesis of isobutyl gallate by ionic liquid and its oxidation resistance[J]. Oxid Comm, 2015,38(2A):981-993.