

生物柴油抗氧化剂的抗氧-缓蚀协同作用研究

陈仁义^{1,2,3}, 隋 猛^{1,3}, 覃该安⁴, 李法社^{1,3}, 赵中锦^{1,3}

(1. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093; 2. 瀚蓝环境股份有限公司, 广东 佛山 528200;

3. 冶金节能减排教育部工程研究中心, 昆明 650093; 4. 贵港市固体废物管理中心, 广西 贵港 537100)

摘要: 旨在为生物柴油生产企业的产品指标保证提供参考, 向小桐子生物柴油中分别添加丁基羟基茴香醚(BHA)、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)、四乙烯五胺(TEPA)3种抗氧化剂, 考察3种抗氧化剂对生物柴油氧化安定性和腐蚀性的影响。结果表明:3种抗氧化剂均可提高生物柴油的氧化安定性, 其中TEPA的效果最佳;3种抗氧化剂均具有较好的缓蚀性能, 添加0.1%3种抗氧化剂后铜片腐蚀等级均达到1a, 符合国家标准要求;TEPA的缓蚀效果最佳, 在其添加量为0.2%时, 小桐子生物柴油的腐蚀速率、缓蚀率和覆盖度分别为42.76 g/(m²·h)、80.24%和0.82;与未添加抗氧化剂相比, 添加0.1%TEPA的生物柴油腐蚀96 h的铜片, 其表面铜元素含量由69.6%提高到79.2%, 同时碳元素、氧元素和氮元素含量分别降低7.9、0.5、1.2百分点。综上, TEPA可以捕捉铜离子, 形成铜离子螯合物, 抑制生物柴油被铜离子催化氧化, 减缓生物柴油腐蚀铜片, 起到抗氧、缓蚀的效果。

关键词: 生物柴油; 抗氧化; 氧化诱导时间; 腐蚀; 缓蚀剂

中图分类号: TQ645; TK6

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2025)09-0056-05

Investigation of antioxidant – corrosion inhibition synergism of biodiesel antioxidants

CHEN Renyi^{1,2,3}, SUI Meng^{1,3}, QIN Gaian⁴, LI Fashe^{1,3}, ZHAO Zhongjin^{1,3}

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Grandblue Environment Co., Ltd., Foshan 528200, Guangdong, China;

3. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation and Emission Reduction,

Ministry of Education, Kunming 650093, China; 4. Guigang Solid Waste

Management Center, Guigang 537100, Guangxi, China)

Abstract: To provide a reference for the biodiesel production enterprises to ensure the product index, three kinds of antioxidants namely butylated hydroxyanisole (BHA), 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluene (BHT), and tetraethylenepentamine (TEPA) were added to *Jatropha* biodiesel, respectively. Their effects on the oxidative stability and corrosivity of biodiesel were investigated. The results showed that three kinds of antioxidants improved the oxidative stability of biodiesel, with TEPA exhibiting the most significant effect. Additionally, these antioxidants displayed excellent corrosion inhibition properties. After adding 0.1%, the copper corrosion grade reached 1a, meeting national standard requirements. TEPA again showed the best corrosion inhibition performance, and at an addition level of 0.2%, the corrosion rate, inhibition efficiency, and coverage of *Jatropha* biodiesel were 42.76 g/(m²·h), 80.24% and 0.82, respectively. Compared with biodiesel without antioxidants, the copper content on the surface of a copper sheet corroded for 96 h in biodiesel with 0.1% TEPA increased from

69.6% to 79.2%, while carbon, oxygen, and nitrogen contents decreased by 7.9, 0.5, and 1.2 percentage points, respectively. In conclusion, TEPA can capture copper ions and form copper ion chelates to inhibit the catalytic oxidation of

收稿日期: 2024-05-21; 修回日期: 2025-04-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(52166013)

作者简介: 陈仁义(1988), 女, 工程师, 博士, 研究方向为生物质资源开发及利用(E-mail)1641503694@qq.com。

通信作者: 李法社, 教授, 博士(E-mail)331268400@qq.com。

biodiesel, and slowing the corrosion of the copper sheet by biodiesel, thereby providing both antioxidant and corrosion inhibition effect.

Key words: biodiesel; antioxidant; oxidation induction time; corrosion; corrosion inhibitor

能源是全球经济发展的关键要素之一。化石能源是目前全球最主要的能源,其主要包括石油、煤炭和天然气^[1]。传统化石能源的使用会产生大量的空气污染物和温室气体,如二氧化碳(CO₂)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)等^[2],严重影响人类健康并导致全球气候恶化,因此推动清洁能源的发展成为当前全球共同的主题^[3-4]。

生物柴油是一种可再生液体燃料,属于清洁能源,主要由脂肪酸甲酯/乙酯构成。生物柴油原料来源广泛,可通过动植物油脂和餐饮废油等制备得到^[5-6],且具有可再生性的优点,因此近年来受到广泛关注^[7]。此外,生物柴油与柴油性质相似,可以在不改动发动机的情况下直接使用^[8-9],但生物柴油具有一定的腐蚀性,会对金属造成腐蚀,破坏金属构件结构^[10]。同时,生物柴油的氧化安定性较差,容易氧化变质,氧化生成的酸性物质会加剧腐蚀。生物柴油氧化安定性受光照、温度等诸多因素影响^[11],提高其氧化安定性一直以来都是研究的重点。

在生物柴油中加入抗氧化剂是解决其氧化安定性差的主要方法之一^[12]。研究表明,在生物柴油中加入丁基羟基茴香醚(BHA)能减少 NO_x 的排放^[13-14],而将四乙烯五胺(TEPA)添加于生物柴油中,不仅具有抗氧化作用,还具有缓蚀作用^[15]。本文将探究常用抗氧化剂[BHA、3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯(BHT)、TEPA]对生物柴油抗氧化性和腐蚀性的影响,并对抗氧化剂的抗氧-缓蚀协同作用进行研究,以期生物柴油生产企业的产品指标保证提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 原料与试剂

小桐子生物柴油、去离子水、超纯水,实验室自制;氢氧化钾,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司;甲醇、BHA、BHT,分析纯,天津市利安隆博华医药化学有限公司;TEPA,分析纯,天津市福晨化学试剂厂。

1.1.2 仪器与设备

Rancimat 873 氧化安定性测定仪,瑞士万通中国有限公司;SYD-5096A 铜片腐蚀试验器,上海昌

吉地质仪器有限公司;Elga Purelab Classic 超纯水仪,英国 Elgalab Water 公司;SK5200HP 超声波清洗器,上海科导超声仪器有限公司;XPE105 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;VEGA-3SBH 钨灯丝扫描电子显微镜(SEM),捷克 Tescan 公司;R210 真空旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;HWS12 数显电热恒温水浴锅,上海宜昌仪器纱筛厂。

1.2 试验方法

1.2.1 生物柴油试样的制备

取一定量小桐子生物柴油,分别按质量分数 0.1% 和 0.2% 添加 BHA、BHT 和 TEPA,室温下摇匀,获得不同的生物柴油试样。

1.2.2 生物柴油氧化安定性测试

采用欧洲标准方法 EN 14112:2003 测定生物柴油氧化安定性。

1.2.3 生物柴油铜片腐蚀试验

1.2.3.1 铜片腐蚀级别测定

参照 GB/T 5096—2017 在生物柴油温度 50℃、铜片浸没时间 48 h 条件下,测定生物柴油的铜片腐蚀级别。

1.2.3.2 铜片腐蚀速率测定

采用静态挂片失重法进行铜片腐蚀试验。试样采用 75 mm × 12 mm × 2 mm 铜片(含铜量 > 90%)。试验前首先观察铜片表面是否存在裂缝、锈迹等,如有应使用砂纸将其打磨至表面光亮,打磨后将其放入无水乙醇中清洗并用热风干燥,对每一个试样编号,称量并记录每个铜片试样的质量^[16]。将铜片试样置于外径 25 mm、长度 150 mm 的试管中,加入 30 mL 生物柴油试样,保证其能将铜片完全浸没,即将试管密封放入铜片腐蚀试验器中,在 50℃ 水浴中加热 48 h。试验结束后取出铜片,用去离子水洗涤 3 次,然后用无水乙醇浸洗,并用热风干燥,再次称其质量。分别按式(1)、式(2)和式(3)^[17]计算腐蚀速率、缓蚀率和覆盖度。

$$V = (m_1 - m_2) / (s \cdot t) \quad (1)$$

式中: V 为腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$; m_1 为腐蚀前铜片质量, g ; m_2 为腐蚀后铜片质量, g ; s 为铜片表面积, m^2 ; t 为试验时间, h 。

$$\eta = (\Delta m_1 - \Delta m_2) / \Delta m_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为缓蚀率; Δm_1 为生物柴油中未添加抗氧化剂时铜片的质量损失,g; Δm_2 为生物柴油中添加抗氧化剂时铜片的质量损失,g。

$$\theta = (V_1 - V_2) / V_1 \quad (3)$$

式中: θ 为覆盖度; V_1 为生物柴油中未添加抗氧化剂时铜片的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V_2 为生物柴油中添加抗氧化剂时铜片的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.2.3.3 铜片表面形貌观测及元素分析

将铜片贴上导电胶,调整钨灯丝 SEM 电压为 30 kV 拍铜片样品形貌,观察铜片表面磨痕与腐蚀痕迹。利用钨灯丝 SEM 自带的电子能谱(EDS)仪在加速电压为 10 keV 的条件下测试铜片表面各元素含量。

2 结果与讨论

2.1 抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响

BHA、BHT 和 TEPA 3 种抗氧化剂对小桐子生物柴油氧化安定性的影响见图 1。

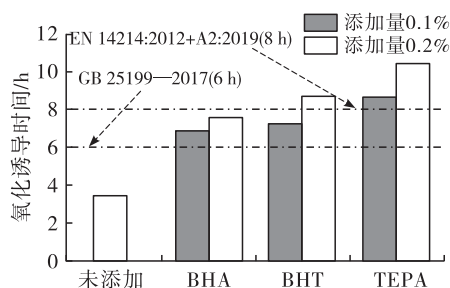


图 1 抗氧化剂对小桐子生物柴油氧化安定性的影响

Fig. 1 Effect of antioxidants on oxidative stability of *Jatropha* biodiesel

由图 1 可知,3 种抗氧化剂均能有效改善小桐子生物柴油的氧化安定性,且随着抗氧化剂添加量的增大,小桐子生物柴油的氧化安定性提高。3 种抗氧化剂中,TEPA 的抗氧化效果最好,当其添加量为 0.1% 时,小桐子生物柴油的氧化诱导时间由未添加抗氧化剂的 3.76 h 提高到 8.71 h,提高了 131%,同时满足我国 GB 25199—2017(6 h)和欧盟 EN 14214:2012 + A2:2019(8 h)要求;继续升高 TEPA 添加量至 0.2% 时,小桐子生物柴油氧化诱导时间延长至 10.49 h,提高了 178%,极大地改善了小桐子生物柴油氧化安定性差的问题。

2.2 抗氧化剂对生物柴油腐蚀性的影响

2.2.1 铜片腐蚀级别变化

生物柴油在生产和存储中不可避免地会接触到金属设备及仪器,所以对其添加抗氧化剂后的金属腐蚀性进行检测尤为重要。添加不同抗氧化剂(添加量均为 0.1%)后小桐子生物柴油的铜片腐蚀级

别变化见表 1。

表 1 添加不同抗氧化剂后小桐子生物柴油

铜片腐蚀级别比较

Table 1 Comparison of corrosion levels of *Jatropha* biodiesel on copper sheets after adding antioxidants

抗氧化剂	腐蚀级别
未添加	3a
BHA	1a
BHT	1a
TEPA	1a

GB/T 5096—2017 中将产品的铜片腐蚀等级分为 1a、1b、2a、2b、2c、2d、2e、3a、3b、4a、4b 和 4c 共 12 个等级,越往后腐蚀程度越高。由表 1 可看出,未添加抗氧化剂时小桐子生物柴油的铜片腐蚀级别为 3a,远超 GB 25199—2017 中不大于 1 级的要求,而在小桐子生物柴油中添加 3 种不同抗氧化剂后,其铜片腐蚀等级均达到 1a,满足 GB 25199—2017 的要求,说明这 3 种抗氧化剂均能减缓小桐子生物柴油对铜片的腐蚀,可作为缓蚀剂使用。

2.2.2 腐蚀速率、缓蚀率和覆盖度变化

腐蚀速率、缓蚀率和覆盖度是衡量药品缓蚀性能优劣的重要指标。腐蚀速率是一种用来描述金属均匀腐蚀程度的定量指标,其值越大表明溶液对金属的腐蚀程度越高。缓蚀率是一种用来描述缓蚀剂抑制金属均匀腐蚀程度的定量指标,其值越大表明药品缓蚀效果越佳。覆盖度是描述缓蚀剂分子在金属表面的吸附覆盖比例的指标,其值越趋向于 1,表明药品在金属表面形成保护膜的面积越大,对金属的缓蚀效果越好。不同抗氧化剂添加量的小桐子生物柴油的腐蚀速率、缓蚀率、覆盖度见表 2。

表 2 不同抗氧化剂添加量的小桐子生物柴油的

腐蚀速率、缓蚀率和覆盖率

Table 2 Corrosion rate, inhibition efficiency, and surface coverage of *Jatropha* biodiesel with different antioxidant dosage

抗氧化剂	腐蚀速率/ ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)		缓蚀率/%		覆盖度	
	0.1% 添加量	0.2% 添加量	0.1% 添加量	0.2% 添加量	0.1% 添加量	0.2% 添加量
BHA	196.82	127.97	30.63	50.71	0.19	0.47
BHT	139.26	68.93	45.28	62.72	0.43	0.72
TEPA	70.26	42.76	71.82	80.24	0.71	0.82

注:未添加抗氧化剂的小桐子生物柴油的腐蚀速率为 $243.63 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Note: The corrosion rate of *Jatropha* biodiesel without antioxidants is $243.63 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

由表 2 可知,3 种抗氧化剂对小桐子生物柴油均有缓蚀作用,且随着添加量的增大,缓蚀效果更好。3 种抗氧化剂中,TEPA 的缓蚀效果最好,其中当其添加量为 0.2% 时缓蚀效果更好,此时腐蚀速率为 $42.76\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,缓蚀率达到 80.24%,覆盖度为 0.82,说明 TEPA 可作为缓蚀剂添加到生物柴油中使用。TEPA 整个分子上存在着 3 个亚氨基和 2 个氨基,共 5 个氮原子,每个氮原子上都有孤电子对。TEPA 未与铜离子发生螯合作用时为直链结构,而发生螯合作用时形成一个封闭结构,即 TEPA 分子将铜离子封闭在其中心位置,形成铜离子螯合物,从而抑制了生物柴油腐蚀铜片^[18]。

2.2.3 铜片表面形貌及元素含量变化

为进一步研究 TEPA 对小桐子生物柴油中铜片腐蚀的抑制情况,将空白组(未添加抗氧化剂)和添加 0.1% TEPA 的小桐子生物柴油按照静态挂片失重法腐蚀 96 h 的铜片进行 SEM 和 EDS 测试,铜片的表面形貌及表面元素含量变化情况分别如图 2 和表 3 所示。

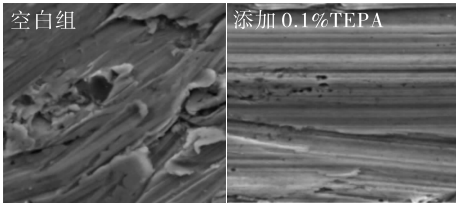


图 2 生物柴油铜片腐蚀形貌

Fig. 2 Biodiesel copper sheets corrosion morphology

表 3 铜片腐蚀前后表面元素含量

Table 3 Surface element content of copper sheet pre – and post – corrosions %

元素种类	原始组	空白组	添加 0.1% TEPA
Cu	93.3	69.6	79.2
C	4.6	19.8	11.9
O	2.1	7.5	7.0
N	0.0	2.9	1.7
Si	0.0	0.1	0.0
Cl	0.0	0.0	0.1
Ca	0.0	0.0	0.0

注:原始组为新购买铜片
Note: Original group. Newly purchased copper sheets

由图 2 可知,空白组铜片表面有明显的大面积不规则凹槽,这是铜片被小桐子生物柴油腐蚀后留下的痕迹,而添加 0.1% TEPA 后铜片表面腐蚀情况得到了极大的缓解,进一步证明了 TEPA 有良好的缓蚀效果。

由表 3 可以看出:未发生腐蚀的铜片(原始组)

的铜元素(Cu)含量高达 93.3%,经未添加抗氧化剂的小桐子生物柴油腐蚀后其铜元素含量降低至 69.6%,降幅达到 23.7 百分点,表明小桐子生物柴油对铜片有很强的腐蚀作用;而经添加 0.1% TEPA 的小桐子生物柴油腐蚀后,其铜元素含量为 79.2%,与未添加抗氧化剂的小桐子生物柴油相比,其铜元素含量增加 9.6 百分点,表明 TEPA 能作为缓蚀剂添加到小桐子生物柴油中。同时,与未添加抗氧化剂的小桐子生物柴油相比,经添加 0.1% TEPA 的小桐子生物柴油腐蚀后,铜片表面碳元素(C)、氧元素(O)和氮元素(N)含量分别降低 7.9、0.5、1.2 百分点。

3 结 论

本文考察了 3 种常用抗氧化剂(BHA、BHT、TEPA)对小桐子生物柴油氧化安定性和腐蚀性的影响,发现 3 种抗氧化剂中 TEPA 的抗氧化效果最好,在其添加量为 0.1% 时,小桐子生物柴油的氧化诱导时间由未添加抗氧化剂的 3.76 h 提高到 8.71 h,提高了 131%,同时满足我国国标要求(6 h)和欧盟标准要求(8 h)。另外,TEPA 的缓蚀效果也最好,当其添加量为 0.2% 时,腐蚀速率由未添加抗氧化剂的 $243.63\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 降低到 $42.76\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,此时缓蚀率达到 80.24%,覆盖度为 0.82。与未添加抗氧化剂相比,经添加 0.1% TEPA 的小桐子生物柴油腐蚀 96 h 的铜片,其铜元素含量上升 9.6 百分点,碳元素、氧元素和氮元素含量分别降低 7.9、0.5、1.2 百分点。综上,TEPA 可以捕捉铜离子,形成铜离子螯合物,抑制生物柴油被铜离子催化氧化,减缓生物柴油腐蚀铜片,起到抗氧、缓蚀的效果。

参考文献:

[1] LACEY – BARNACLE M, ROBISON R, FOULDS C. Energy justice in the developing world: A review of theoretical frameworks, key research themes and policy implications[J]. Energ Sustain Dev, 2020, 55: 122 – 138.

[2] HU X M, MA J R, YING J, et al. Inferring future warming in the Arctic from the observed global warming trend and CMIP6 simulations[J]. Adv Clim Change Res, 2021, 12(4): 499 – 507.

[3] JIANG H D, YU R, QIAN X Y. Socio – economic and energy – environmental impacts of technological change on China’ s agricultural development under the carbon neutrality strategy[J]. Petrol Sci, 2023, 20(2): 1289 – 1299.

[4] VON HAYN A, WENDT J, LIEBERTH N, et al. Development of energy flexible and sustainable operation

