

油脂化工

酚胺类抗氧化剂复配对生物柴油抗氧化性能影响研究

隋 猛¹, 王 霜¹, 李法社^{1,2}, 聂子成¹, 刘作文¹, 周 黎¹, 申加旭¹

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

摘要:采用 Rancimat 法研究 3 种酚类抗氧化剂丁羟基茴香醚(BHA)、叔丁基对苯二酚(TBHQ)、没食子酸丙酯(PG)与 3 种胺类抗氧化剂四乙烯五胺(TEPA)、邻苯二胺(OPD)、二烷基二苯胺(ADPA)及其复配对菜籽油生物柴油诱导期的影响,并对其进行复配后协同抗氧化机理进行了分析。结果表明:菜籽油生物柴油的诱导期为 2.03 h,达不到国家标准(6 h);6 种抗氧化剂在添加量为 0.4% 时,抗氧化效果强弱顺序为 TBHQ > TEPA > PG > BHA > OPD > ADPA;酚类抗氧化剂与 TEPA 复配的抗氧化效果增加最明显,其次是酚类抗氧化剂与 OPD 复配,而 ADPA 与酚类抗氧化剂复配效果最差。

关键词:菜籽油生物柴油;酚类抗氧化剂;胺类抗氧化剂;抗氧化性能

中图分类号:TQ645.1;TQ517 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2018)04-0088-04

Effect of phenolic antioxidant compound amine antioxidant on antioxidant property of biodiesel

SUI Meng¹, WANG Shuang¹, LI Fashe^{1,2}, NIE Zicheng¹, LIU Zuowen¹, ZHOU Li¹, SHEN Jiayu¹

(1. Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Engineering Research Center of Metallurgical Energy Conservation & Emission Reduction, Ministry of Education, Kunming 650093, China)

Abstract: The effects of three phenolic antioxidants BHA, TBHQ, PG and three amine antioxidants TEPA, OPD, ADPA and their compound antioxidants on the induction period of rapeseed oil biodiesel were determined by Rancimat method, and the synergistic antioxidation mechanism was studied. The results showed that the induction period of rapeseed oil biodiesel was 2.03 h, which could not reach the national standard(6 h). The antioxidant effect of TBHQ was the strongest, followed by TEPA, PG, BHA, OPD and ADPA, when the antioxidant dosage was 0.4%. The antioxidant effect of compound antioxidants of phenolic antioxidant and TEPA increased the most obviously, followed by phenolic antioxidant compound with OPD. The compound effect of phenolic antioxidant and ADPA was the worst.

Key words: rapeseed oil biodiesel; phenolic antioxidant; amine antioxidant; antioxidant property

在我国能源短缺日益严重、环境污染恶化的情况下,人们正在积极寻找新的能源来代替传统能

源^[1-2]。与石化柴油相比,生物柴油是可再生资源,而且不会对环境造成危害,因此生物柴油具有很大的发展潜力^[3-6]。但生物柴油中含有大量碳碳双键的不饱和脂肪酸烷基酯,在储存和使用过程中容易发生氧化变质^[7]。研究表明,添加抗氧化剂是一种目前被广泛应用的解决生物柴油氧化问题的方法。抗氧化剂的作用机理很复杂,主要可以归结为以下 4 个方面,一是通过抗氧化剂的还原反应,降低生物柴油内部及周围的氧含量,比如抗坏血酸^[8];二是

收稿日期:2017-07-30;修回日期:2018-01-18

基金项目:NSFC-云南联合基金(U1602272);国家自然科学基金(51766007);云南省自然科学基金面上项目(2015FB128)

作者简介:隋 猛(1993),男,在读本科,专业为能源与动力工程(E-mail)1120326815@qq.com。

通信作者:王 霜,讲师,在读博士(E-mail)364766529@.com。

抗氧化剂释放氢自由基与生物柴油自动生成过氧化物,中断链锁反应,比如 TBHQ、PG、BHA、邻苯二胺(OPD)等^[9];三是抗氧化剂将能催化氧化反应的物质封闭,络合能催化氧化反应的金属离子,比如柠檬酸^[10];四是抗氧化剂可以吸收生物柴油中的自由基将其转化为稳定物质,比如二烷基二苯胺(ADPA)^[11]等。

生物柴油抗氧化剂主要有合成抗氧化剂和天然抗氧化剂。天然抗氧化剂主要有 V_c、生育酚、茶多酚等天然酚类,人工合成的酚类抗氧化剂主要有 TBHQ、BHT、BHA、PG 等,还有较少研究的合成胺类抗氧化剂如 ADPA、OPD、四乙烯五胺(TEPA)等。研究显示,某些抗氧化剂复配,能够使各种抗氧化剂间的性能互相协调、补充和促进,发挥抗氧化剂间的协同作用^[12]。

目前,对酚类抗氧化剂复配研究较多,但是酚类抗氧化剂与胺类抗氧化剂复配对生物柴油抗氧化性能的影响研究目前尚很少见。本试验选取了 TBHQ、PG、BHA 3 种常规酚类抗氧化剂和 ADPA、OPD、TEPA 3 种胺类抗氧化剂,研究酚胺类抗氧化剂复配对生物柴油抗氧化性能的影响,以期优化生物柴油的性能指标提供支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

菜籽油,云南罗平;菜籽油生物柴油,自制;丁羟基茴香醚(BHA)、四乙烯五胺(TEPA)、邻苯二胺(OPD)、二烷基二苯胺(ADPA)、没食子酸丙酯(PG),分析纯;叔丁基对苯二酚(TBHQ),色谱纯。

Classic 威立雅生物实验室超纯水仪,英国 ELGA Lab Water 公司;Rancimat873 生物柴油氧化稳定性测定仪,瑞士万通中国有限公司;SHZ 循环水真空泵,北京世纪森朗试验仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 菜籽油生物柴油的制备

菜籽油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制备^[13-14]。制得粗生物柴油采用蒸馏水多次洗涤,洗去甘油和碱性催化剂,再经过干燥、过滤便可以得到精制生物柴油。

1.2.2 氧化诱导期的测定

采用 Rancimat 法测定生物柴油的氧化诱导期,采用欧洲标准方法 EN 14112-2003。试验温度为 110℃,空气进气量为 10 L/h。

2 结果与讨论

2.1 6 种抗氧化剂对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

分别向菜籽油生物柴油中添加质量分数为 0.4% 的 PG、BHA、TBHQ、ADPA、TEPA、OPD 6 种抗氧化剂,在相同条件下分别测定诱导期,结果如图 1 所示。

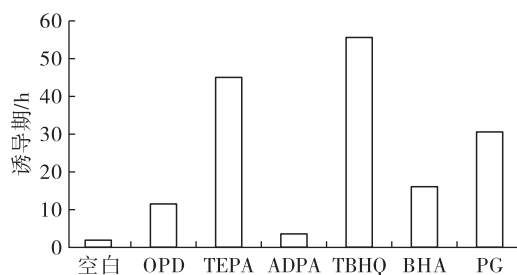


图 1 6 种抗氧化剂对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

由图 1 可知,菜籽油生物柴油的氧化诱导期为 2.03 h,低于国家标准的 6 h(GB 25199—2017)。6 种抗氧化剂都对菜籽油生物柴油氧化稳定性有改进作用,但效果不一致,ADPA 效果最差,未使菜籽油生物柴油达到国家标准,其余 5 种抗氧化剂均能使菜籽油生物柴油氧化稳定性远超国家标准。其中 TBHQ 效果最好,使菜籽油生物柴油氧化诱导期达 56.05 h。这 6 种抗氧化剂对菜籽油生物柴油的抗氧化效果强弱顺序为 TBHQ > TEPA > PG > BHA > OPD > ADPA。

酚类抗氧化剂作用机理是能产生酚氧基结构,酚氧基能猝灭并能与单线态氧反应,保护不饱和脂肪酸甲酯免受单线态氧损伤,还可被超氧阴离子自由基和羟基自由基氧化,使不饱和脂肪酸甲酯免受自由基的进攻,从而抑制生物柴油的自动氧化,提高生物柴油的抗氧化性能^[15]。而芳胺类的抗氧化剂如 ADPA 利用氮氧自由基消耗捕获多个自由基,抑制生物柴油的自动氧化。试验结果证明,在单独添加一种抗氧化剂的情况下,酚类抗氧化剂和 TEPA 抗氧化效果相对较好。

2.2 复配抗氧化剂对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

按照总添加量为生物柴油质量分数 0.4% 添加抗氧化剂,各种抗氧化剂按照质量比 1:1 复配添加至菜籽油生物柴油中,考察其对生物柴油抗氧化性能的影响。

2.2.1 酚类抗氧化剂与 OPD 复配对生物柴油抗氧化性能影响(见图 2)

由图 2 可知,添加了 OPD 的菜籽油生物柴油诱导期为 11.68 h,而 OPD 和 TBHQ、BHA、PG 复配的

诱导期分别为 59.02、19.34、30.13 h, 抗氧化剂复配的菜籽油生物柴油诱导期明显高于单独添加质量分数为 0.4% 两者代数的一半。其中效果最好的是 OPD 与 TBHQ 复配的抗氧化剂, 诱导期达到了 59.02 h, 约是单独添加 OPD 诱导期的 5 倍。OPD 与 BHA 复配的抗氧化剂效果增加较明显, 比单独添加 BHA 的诱导期增加了 20%。4 种抗氧化剂复配按诱导期由大到小排序为 OPD + TBHQ > OPD + PG > OPD + BHA。

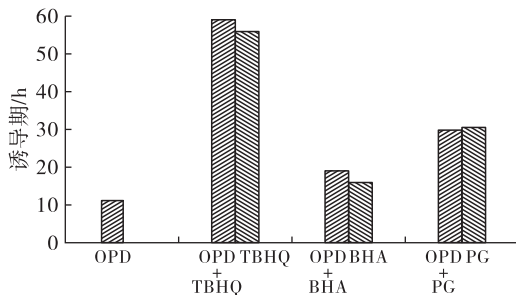


图2 OPD 和 TBHQ、BHA、PG 复配对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

从试验结果可以验证 OPD 与酚类抗氧化剂之间存在着明显的协同效应。在 OPD 与酚类抗氧化剂复配中, 酚类抗氧化剂做主抗氧化剂发挥作用, OPD 作为次抗氧化剂起到辅助作用。OPD 的还原性强于酚类物质, 在酚类抗氧化剂发挥抗氧化作用后, 提供氢自由基使反应完的酚类抗氧化剂再生, 从而保持主抗氧化剂的浓度, 抑制链式反应进行。在复配抗氧化剂质量比 1:1 的情况下, OPD 的相对分子质量比上述 3 种酚类抗氧化剂小, 添加的 OPD 物质的量增多, 可以提供较多的氢自由基用于主抗氧化剂再生, 有利于延长生物柴油诱导期。

2.2.2 酚类抗氧化剂与 ADPA 复配对生物柴油抗氧化性能影响(见图 3)

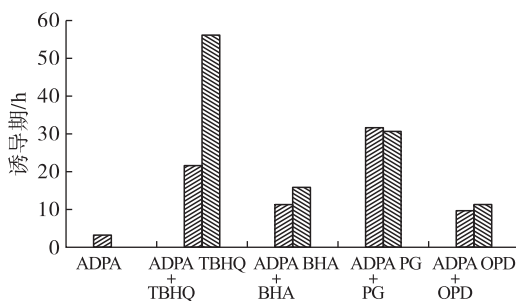


图3 ADPA 和 TBHQ、BHA、PG、OPD 复配对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

由图 3 可知, 添加了 ADPA 的菜籽油生物柴油诱导期为 3.7 h, 而 ADPA 和 TBHQ、BHA、PG、OPD 复配的诱导期分别为 21.79、11.74、31.72 h 和

10.23 h, 其中添加了 ADPA 和 BHA、PG、OPD 复配抗氧化剂的菜籽油生物柴油诱导期高于单独添加质量分数为 0.4% 二者的代数的一半。其中效果最好的是 ADPA 与 PG 复配的抗氧化剂, 诱导期达到了 31.72 h, 是单独添加 ADPA 的诱导期的 8.6 倍, 比单独添加 PG 的诱导期增加了 2.5%。ADPA 与 TBHQ 复配的诱导期较单独添加质量分数为 0.4% 二者代数的一半略有降低, 比单独添加 TBHQ 诱导期降低了 61%, 是单独添加 ADPA 诱导期的 5.9 倍。此外 ADPA 和 BHA、OPD 复配的生物柴油诱导期相较于单独添加 BHA、OPD 的生物柴油诱导期也有所下降。由于 OPD 的抗氧化机理与酚类抗氧化剂相同, 增加了 1 组 OPD 与 ADPA 抗氧化剂复配的试验, 结果与 OPD 和酚类抗氧化剂复配趋势类似, 也证明了 ADPA 不仅与酚类抗氧化剂协同, 也可以与释放氢自由基的胺类抗氧化剂协同。5 种抗氧化剂复配按诱导期由大到小排序为 ADPA + PG > ADPA + TBHQ > ADPA + BHA > ADPA + OPD。

根据上述复配的菜籽油生物柴油诱导期的试验结果, 验证酚类抗氧化剂与 ADPA 共同使用时的协同效应^[16]。在酚类抗氧化剂与 ADPA 共同使用时, 先由 ADPA 捕获自由基, 再由酚类抗氧化剂提供氢自由基再生 ADPA, 当酚类抗氧化剂消耗殆尽时, 再由 ADPA 进一步反应捕获自由基。由于 PG 分子结构上有 3 个酚羟基, TBHQ 分子结构上有 2 个酚羟基, 而 BHA 分子结构上仅有 1 个酚羟基, 其抗氧化效果也呈现 ADPA + PG > ADPA + TBHQ > ADPA + BHA。可以推知酚类抗氧化剂与 ADPA 复配时, 其抗氧化效果与酚上的酚羟基数和其可提供的氢自由基数有关。由于 ADPA 相对分子质量较大, 按照复配抗氧化剂质量比 1:1 添加时, 提供的氢自由基物质的量相对较少, 导致复配后的抗氧化剂总的氢自由基含量下降。

2.2.3 酚类抗氧化剂与 TEPA 复配对生物柴油抗氧化性能影响(见图 4)

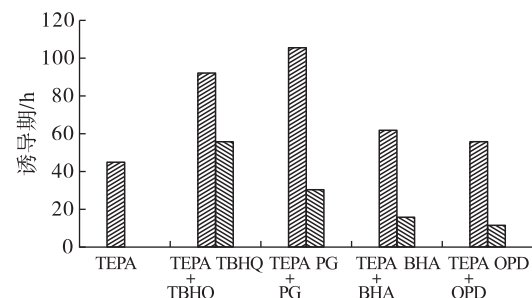


图4 TEPA 和 TBHQ、PG、BHA、OPD 复配对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响

由图 4 可知, 菜籽油生物柴油单独添加 TEPA

抗氧化剂后诱导期为45.35 h,相对于原料油2.03 h有明显提高。TEPA在与TBHQ、PG、BHA、OPD复配添加入菜籽油生物柴油后,其诱导期也有大幅提升,分别达到92.03、105.28、62.03、54.78 h。其中效果最好的是TEPA与PG复配的抗氧化剂,达到了105.28 h,是单独添加TEPA的诱导期的2.3倍,比单独添加PG的诱导期增加了240%。图4中增加了TEPA和OPD复配的试验数据,结果显示,TEPA与OPD复配后抗氧化性能也有较大提升。5种抗氧化剂复配按诱导期由大到小排序为PG + TEPA > TBHQ + TEPA > BHA + TEPA > OPD + TEPA。

TEPA在和酚类抗氧化剂复配之后,菜籽油生物柴油诱导期远高于单独添加质量分数为0.4%二者代数的一半,抗氧化性能有了明显的提高。按照反应机理,TEPA抗氧化机理与ADPA不同,与OPD作用机理相似,主要通过释放氢自由基达到抗氧化的作用。可以按照主从抗氧化协同机理解释,酚类抗氧化剂为主抗氧化剂,TEPA作为辅助抗氧化剂提供氢自由基使酚类抗氧化剂再生,同时主抗氧化剂存在也可以使TEPA的链式反应顺利进行下去。其中PG与TEPA复配后的菜籽油生物柴油诱导期达到了105.28 h,优于TBHQ和TEPA复配后的抗氧化性能,抗氧化效果也呈现TEPA + PG > TEPA + TBHQ > TEPA + BHA,可以推测酚类抗氧化剂与TEPA复配时,也存在着抗氧化效果与酚上的酚羟基数和其可提供的氢原子数有关。从分子结构式上分析,PG分子上有3个酚羟基,而TBHQ分子上只有2个,但是单独添加的时候,添加TBHQ的菜籽油生物柴油诱导期远大于PG,说明PG分子3个酚羟基上的氢自由基并没有完全释放。而在与TEPA复配后抗氧化性能大幅提升,说明其在与TEPA复配后,PG释放的氢自由基数量也大幅增加。

试验结果表明,酚类抗氧化剂与TEPA复配,其抗氧化效果增加最明显,其次是酚类抗氧化剂与OPD复配,而ADPA与酚类抗氧化剂复配效果最差,且以上3种胺类抗氧化剂与酚类抗氧化剂复配之后,其协同作用机理也有明显不同。

3 结论

研究了6种抗氧化剂及其复配对菜籽油生物柴油抗氧化性能的影响,得到如下结论:

(1)菜籽油生物柴油的诱导期为2.03 h,达不到国家标准(6 h)。6种抗氧化剂在添加量为0.4%时,抗氧化效果强弱顺序为TBHQ > TEPA > PG > BHA > OPD > ADPA。TBHQ的抗氧化效果最佳,达到56.05 h。

(2)OPD和TBHQ、BHA、PG复配对菜籽油生物柴油抗氧化效果有明显的协同效应。4种抗氧化剂复配按诱导期由大到小排序为OPD + TBHQ > OPD + PG > OPD + BHA。效果最好的是OPD与TBHQ复配的抗氧化剂,诱导期为59.02 h。

(3)酚类抗氧化剂与ADPA复配时,其抗氧化效果主要与酚上的酚羟基数和其可提供的氢自由基数有关。4种抗氧化剂复配的抗氧化效果为ADPA + PG > ADPA + TBHQ > ADPA + BHA。

(4)TEPA在与TBHQ、PG、BHA、OPD复配添加入菜籽油生物柴油后,诱导期有了大幅提升。其中效果最好的是TEPA与PG复配的抗氧化剂,是单独添加TEPA的诱导期的2.3倍,比单独添加PG的诱导期增加了240%。

参考文献:

- [1] 王岩,龙春林,程治英. 能源植物菜籽的利用与研究进展[J]. 安徽农业科学,2007,35(2):426-427.
- [2] 李法社. 生物柴油氧化稳定性的研究进展[J]. 中国油脂,2009,34(2):1-5.
- [3] 王江薇,杨湄,刘昌盛,等. 生物柴油氧化稳定性研究[J]. 中国油料作物学报,2007,29(1):74-77.
- [4] 陈元雄,毛宗强,吴宗斌,等. 麻疯果油料的综合开发利用[J]. 中国油脂,2006,31(3):63-65.
- [5] JANAUN J, ELLIS N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel[J]. Renew Sust Energ Rev, 2010, 14(4): 1312-1320.
- [6] LU H F, LIU Y Y, ZHOU H, et al. Production of biodiesel from *Jatropha curcas* L. oil[J]. Comp Chem Eng,2009,33(5):1091-1096.
- [7] XIN J, IMAHARA H, SAKA S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol [J]. Fuel,2008,87:1807-1813.
- [8] 黄池宝,罗宗铭. 食品抗氧化剂的种类及其作用机理[J]. 广东工业大学学报,2001,18(3):77-80.
- [9] 张军. 几种酚类抗氧化剂作用机理的理论研究[D]. 济南:山东师范大学,2005.
- [10] 李银聪,阚建全,柳中. 食品抗氧化剂作用机理及天然抗氧化剂[J]. 中国食物与营养,2011,17(2):24-26.
- [11] 罗璋,胡立新,徐保明,等. 烷基二苯胺抗氧化剂的研究状况[J]. 能源研究与管理,2017(1):32-36.
- [12] 耿再新,孟娟,彭桢,等. TBHQ、V_C、邻苯二胺复配抗氧化剂对地沟油制生物柴油抗氧化性能及抗氧化机理研究[J]. 化学世界,2013,54(10):577-579,584.
- [13] 王督,苏有勇,王华,等. 菜籽油连续制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂,2009,34(2):46-48.
- [14] 苏有勇. 循环气相酯化-酯交换-水蒸汽蒸馏法制备生物柴油的研究[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版),2006,31(5):87-91.
- [15] 王斌,王庆,钟思智. 硫代受阻酚类抗氧化剂[J]. 合成材料老化与应用,2007,36(4):43-46.