

生物柴油的抗氧化研究进展

李雪梅, 刘守庆, 敖新宇, 刘祥义, 付惠

(西南林学院基础部, 云南 昆明 650224)

摘要:生物柴油的氧化稳定性是影响生物柴油贮存与使用的关键问题。本文作者对生物柴油的组成特点、影响生物柴油氧化稳定性的因素及国内外生物柴油抗氧化性能的改善方法进行了分析,重点阐述了抗氧化剂对生物柴油抗氧化性能的影响。

关键词:生物柴油;氧化稳定性;抗氧化剂;研究进展

中图分类号:TQ517

文献标识码:A

文章编号:1673-5854(2010)04-0056-04

Research Progress on Antioxidation of Biodiesel

LI Xue-mei, LIU Shou-qing, AO Xin-yu, LIU Xiang-yi, FU Hui

(Department of Fundamental Courses, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: A significant problem associated with storage and use of biodiesel is its oxidative stability. In this paper, the components and factors about oxidative stability of biodiesel were analyzed, and the influence of antioxidant on antioxidation of biodiesel was described.

Key words: biodiesel; oxidative stability; antioxidant; research progress

近年来,生物柴油作为一种可再生的新型能源,因其具有的环境友好、优异排放性能而在国内外得到了较快的发展,部分欧美国家已实现了工业化生产。^[1-3]生物柴油是指利用动植物油脂与小分子醇(甲醇、乙醇)通过酯交换反应而得到的脂肪酸酯混合物,其组成中含有大量的不饱和键,在使用和储存的过程中,由于空气、光、热、水分、金属离子等的存在,易发生氧化酸败等现象而影响其品质和燃烧性能,同时还会造成发动机燃油系统的腐蚀、喷油头和燃烧室积炭,引发机器的故障^[4]。因此,提高生物柴油的抗氧化性能是生物柴油大规模工业化生产亟需解决的重要问题。本文作者重点对生物柴油的组成特点、影响生物柴油氧化稳定性的因素及国内外对生物柴油抗氧化性能的改善方法进行了分析,重点阐述了抗氧化剂对生物柴油抗氧化性能的影响。

1 生物柴油的组成特点

生物柴油主要是脂肪酸甲酯或乙酯的混合物,其组成受原料油脂的影响。当前国内常用于制备生物柴油的油脂有草本植物油(如菜籽油、大豆油、棉籽油等)、木本植物油(如黄连木油、乌柏籽油、麻疯树籽油、光皮树油和文冠果油等)、微生物油脂(如工程海藻油)^[5];国外也有利用蓖麻油(如巴西)、棕榈油(如马来西亚)等大规模生产生物柴油的;废弃动植物油脂制备生物柴油的研究较多,但因其品质较差,至今尚未进行大规模工业化生产。这些原料油脂的组成主要是甘油三酯,当其与小分子醇类进行酯交换反应时,其长脂肪酸链的不饱和程度基本未改变。巫森鑫等^[6]研究了菜籽油、花生油、棉籽油、玉米油、芝麻油、大豆油及其生物柴油的脂肪酸组成,结果证实,植物油与其生物柴油的脂肪酸组成基本一致。林璟等^[7]通过 GC-MS 测定了菜籽油、葵花籽油、玉米油、棕榈油、麻疯果油等 5 种

收稿日期:2010-02-24

基金项目:西南林学院面上科研基金(200709M);云南省教育厅科学研究基金(07Y40020)

作者简介:李雪梅(1978-),女,黑龙江,讲师,主要从事生物柴油的合成及抗氧化研究;联系电话:15925218170。

植物油所制备的生物柴油的组成,实验发现,5种生物柴油的组成主要是油酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸的甲酯。另外,5种生物柴油中,除了棕榈油生物柴油中含有较高的饱和脂肪酸甲酯含量外,其余4种生物柴油含有的不饱和脂肪酸甲酯含量都超过了70%,其中菜籽油生物柴油中不饱和脂肪酸甲酯含量甚至达到了95.2%,这与巫森鑫等的研究基本吻合。在不饱和脂肪酸甲酯中,含量最大的是含有一个双键的油酸甲酯和两个双键的亚油酸甲酯,除此之外不同原料的生物柴油还可能含有少量具有三个双键的亚麻酸甲酯。

2 影响生物柴油抗氧化性能的因素

2.1 水分及微生物

油脂氧化酸败经常是由微生物因素引起的,而生物柴油在使用、贮存过程中也会滋生微生物,从而引起生物柴油的氧化酸败。在生物柴油制备过程中,为了去除产生的甘油,通常采用蒸馏水萃取的方法,这导致了所制备的生物柴油总是含有少量的水分,而水的存在会为微生物的滋生提供更有利的条件。Graboski及McCromi的实验发现,少量水分的存在有促进生物柴油燃烧的特性,但却使生物柴油的氧化稳定性下降^[8]。

2.2 金属介质

一些金属如铜、铁、镍、钴、钼、锰、钛等对生物柴油的氧化具有催化作用。徐鸽等^[9]采用加速氧化法研究了棉籽油、菜籽油、大豆油生物柴油的氧化稳定性,并与0#柴油作比较,实验发现,在100和80 mL/min的O₂流量下,加速氧化8 h后,其过氧化值、运动黏度和酸值均变化不大,但当有金属铜存在时,上述3种生物柴油的氧化稳定性会大大下降。金属催化的本质是自由基反应,而过渡金属在自然界中分布广泛,且在生物柴油的使用和贮存中难免会和这些金属接触,因而金属的催化氧化导致生物柴油的氧化稳定性下降是一个重要原因。

2.3 温度和光照

温度是影响化学反应速率的一个重要因素。温度越高,反应速率越快。生物柴油、油脂等的抗氧化性能研究中,多采用加速氧化法,而最常见的就是烘箱法、活性氧法、Rancimat法^[10]等,这些方法都反映了温度升高对生物柴油的氧化稳定性有极大的破坏作用。光照对生物柴油的氧化稳定性的影响主要有两个方面,一是光照会导致油品温度升高,另外,在生物柴油中含有大量的光敏因子(如叶绿素致敏因子),光照会通过这些光敏因子破坏生物柴油的氧化稳定性^[11]。

3 生物柴油抗氧化性能的改善方法

改善生物柴油抗氧化性能的方法应着重从上述影响因素着手。例如,在使用与贮存过程中,降低保存温度并且充入氮气,这不但隔绝了与空气中氧气的接触,而且可以减慢氧化反应的速率,但降低温度往往会导致生物柴油的凝固,不利于调配和使用;再比如改变原料的组成,如氢化,达到降低生物柴油不饱和度、提高生物柴油抗氧化性能的目的^[12]。除上述方法之外,当前研究最多也是应用最广泛的方法是通过在生物柴油中添加抗氧化剂来提高生物柴油的氧化稳定性。

生物柴油中添加抗氧化剂不但可以阻断生物柴油的氧化劣变,而且操作简单,成本低廉,因而受到人们的广泛关注。当前生物柴油中所用的抗氧化剂从来源上大致可分为天然抗氧化剂和合成抗氧化剂两大类,在使用时,这两类抗氧化剂可以单独使用、也可以复配使用。下面分别加以介绍。

3.1 天然抗氧化剂

天然抗氧化剂是延长动植物油脂的贮存时间,提高动植物油脂抗氧化能力的一类常用物质,其具有高效低毒的特点。在生物柴油中添加天然抗氧化剂可以改善生物柴油的氧化稳定性。可应用于生物柴油中的天然抗氧化剂主要有 α -维生素E、 δ -维生素E、维生素C、茶多酚、黄酮类化合物、胡萝卜素、阿魏

酸、芝麻酚等。当前研究较多的是维生素 E, Graz^[13] 将 α -、 γ -、 δ -维生素 E 添加到葵花籽油生物柴油、废弃烹调油生物柴油、牛油生物柴油和亚麻籽油生物柴油中,以黏度、过氧化值和抗氧化剂损失率来评价这几种天然抗氧化剂在生物柴油氧化稳定性中的作用。结果表明,在维生素 E 的 3 种结构类型中, γ -维生素 E 具有最好的抗氧化活性。Tang 等^[14] 也研究了天然抗氧化剂 α -维生素 E 及合成抗氧化剂 BHA、BHT、TBHQ、DTBHQ 等对大豆油、棉籽油、黄油等生物柴油的抗氧化效果,其研究发现 α -维生素 E 具有一定的抗氧化活性,但效果较合成抗氧化剂要差。

在生物柴油中采用单一天然抗氧化剂的效果往往较差,而几种天然抗氧化剂的复配物抗氧化效果明显优于单一抗氧化剂。王堃等^[15] 研究了葡萄籽提取物对黄连木生物柴油的抗氧化效果,通过与维生素 C 及市售抗氧化剂 TP26 的抗氧化效果进行比较发现,添加 0.02% 葡萄籽提取物的抗氧化效果与添加 0.1% 的维生素 C 或 0.1% TP26 具有相同的抗氧化效果。葡萄籽提取物中含有儿茶素单体及多聚体,并含有维生素 E 等其它天然抗氧化剂,可以说该提取物是一种天然抗氧化剂的复配物,因而具有较好的抗氧化效果。

3.2 合成抗氧化剂

在生物柴油中常用的合成抗氧化剂一般分为两大类:酚型和胺型。其中 BHA、BHT、TBHQ、DTBHQ、PG、PY、T501、T26 等都属于酚型抗氧化剂,而二烷基二苯胺、四乙撑五胺、精胺等则属于胺型抗氧化剂。当前研究较多的是酚型抗氧化剂,其中 BHA、BHT、TBHQ、DTBHQ、PG、PY 等是研究最多的合成抗氧化剂。

谭艳来^[16] 采用加速氧化法研究了 BHA、BHT、TBHQ 对棕榈油生物柴油的氧化稳定性影响,研究发现,分别添加 0.03% 的上述合成抗氧化剂都有提高棕榈油生物柴油氧化稳定性的效果,但 TBHQ 的抗氧化效果最明显。杨湄等^[17] 采用加速氧化法研究了 BHA+BHT、BHT、TBHQ 对菜籽油生物柴油的抗氧化效果,通过比较添加抗氧化剂后菜籽油生物柴油的过氧化值、酸值的变化发现,不同抗氧化剂在菜籽油生物柴油中有不同的最适添加量,相同添加量的情况下,不同种类的抗氧化剂表现出不同的抗氧化效果,而添加 0.08% 的 TBHQ 对菜籽油生物柴油具有最好的抗氧化效果。耿莉敏等^[18] 通过 8h 加速氧化试验分析了 TBHQ、T501、T502A 和二烷基二苯胺对大豆油生物柴油氧化稳定性的影响,通过实验发现,T502A 不但能有效的提高生物柴油的氧化稳定性,抑制过氧化物的生成,而且能有效的防止生物柴油的氧化过程中酸值、运动黏度的增大。Yung 等^[19] 采用 Rancimat 法研究了 BHT、TBHQ、维生素 E 对棕榈油甲酯和蒸馏棕榈油甲酯氧化稳定性的影响,实验发现 TBHQ 的抗氧化稳定性高于 BHT,当 TBHQ 的加入量为 50 mg/kg 时,生物柴油的 Rancimat 感应期就可达到 8.85 h。

4 展望

生物柴油的抗氧化研究是一个综合性课题,既要有好的效果,又不能影响到生物柴油的其它性能。在现有的抗氧化研究中,添加抗氧化剂是一种有效的途径。不同的生物柴油因其组成不同,所添加的抗氧化剂效果也不一样。今后的研究中,开发通用型生物柴油抗氧化剂是一个重要的课题。另外,当前所见的生物柴油抗氧化剂大多是一些动植物油脂抗氧化剂,其对生物柴油燃烧性能的影响尚无系统的研究。近年来,为减少经济发展对化石能源的依赖,生物柴油已得到了快速发展,相比较于生物柴油生产技术的进步,提高和改善其氧化稳定性尚未引起人们的足够重视,因此加快生物柴油的抗氧化研究势在必行。

参考文献:

- [1] 吴慧娟,许世海,张文田. 生物柴油研究与应用现状[J]. 现代化工,2007,27(1):1316.
- [2] 王永红,徐小红,刘泉山. 国外生物柴油的研究应用进展[J]. 润滑油与燃料,2003,13(1):2924.

- [3] 朱建良,张冠杰. 国内外生物柴油研究生产现状及发展趋势[J]. 化工时刊,2004,18(1):25.
- [4] 翁家庆,沈颖刚,张学丽,等. 生物柴油对柴油机的腐蚀磨损及其机制分析[J]. 润滑与密封,2008,33(8):5457.
- [5] 韩秀丽,黄晓敏. 生物柴油生产技术现状[J]. 现代化工,2007,27(1):129133.
- [6] 巫森鑫,邬国英,韩琰. 6种食用植物油及其生物柴油中脂肪酸成分的比较研究[J]. 中国油脂,2003,28(12):6567.
- [7] 林璟,方利国. GC/MS法测定五种生物柴油中脂肪酸甲酯的研究[J]. 化学与生物工程,2008,25(8):7678.
- [8] 周红茹,左贵宏. 生物柴油达到BD100标准的生产工艺探讨[J]. 中国油脂,2009,34(1):5962.
- [9] 徐鸽,邬国英,余娟. 生物柴油的氧化安定性研究[J]. 化工新型材料,2004,32(2):2931.
- [10] 秦敏,陈国需,许世海. 生物柴油氧化安定性研究进展[J]. 中国油脂,2008,33(2):4449.
- [11] 陶诚. 油脂与油料储藏研究进展[J]. 中国油脂,2004,29(10):1415.
- [12] LIN C Y, LIN H A, HUNG L B. Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process[J]. Fuel,2006,85(12):1743-1749.
- [13] GRAZ. Stability of biodiesel used as a fuel for diesel engines and heating systems[J]. Presentation of the Biostab Project Results,2003(7):4552.
- [14] TANG H Y, WANG A F, SALLEY S O, et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society,2008,85(4):373385.
- [15] 王堃,王卫刚,朱莉伟,等. 葡萄籽提取物对黄连木生物柴油抗氧化稳定性影响的研究[J]. 林产化学与工业,2007,27(增刊):5559.
- [16] 谭艳来. 生物柴油的抗氧化性研究[J]. 广东化工,2008,35(2):3840.
- [17] 杨湄,刘昌盛,王江薇,等. 几种合成抗氧化剂对菜籽生物柴油的抗氧化作用[J]. 中国油脂,2007,32(10):6467.
- [18] 耿莉敏,边耀璋,董元虎,等. 生物柴油的氧化安定性[J]. 长安大学学报,2009,29(1):8890.
- [19] YUNG C L, CHOO Y M, CHENG S, et al. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel[J]. Fuel,2006,85(5):867870.

《生物质化学工程》征订启事

《生物质化学工程》是由国家林业局主管、中国林科院林产化学工业研究所主办的,由原《林产化工通讯》杂志改版的、面向国内外公开发行的全国生物质化工行业的技术类刊物。主编蒋剑春,名誉主编宋湛谦,编辑部主任王艳。期刊的其他参数为:双月刊,A4开本,56页,期订价10.00元,全年60元,邮发代号28-205,国内刊号CN 32-1768/S,ISSN 1673-5854。

办刊宗旨 认真执行国家的有关方针政策,为经济建设服务、为促进我国生物质化工产业的发展服务。

办刊方针 理论与实践相结合,普及和提高相结合,引导技术潮流,促进行业发展。

主要栏目 研究报道、综述评论、国内简讯等。

报道内容 可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用,包括生物质资源的热转化、热化学转化和活性炭,木材化学和制浆造纸,生物质原料水解,松脂及松香、松节油,植物多酚,林产香料、油脂、药物和生物活性物质,木工胶黏剂,树木寄生产物以及其他森林天然产物等方面的最新研究成果。

读者对象 适于从事生物质化学工业、林产化学工业、林业、农业、森工、能源、轻工、化工、环保、医药、食品、土产、商检、外贸等行业从事科研、教学、生产、经营、设计工作等相关人士阅读。

地址:210042 南京市锁金五村16号 林产化工研究所内

电话:025-85482492

E-mail:bce@vip.163.com

传真:025-85482493

http://www.bce.ac.cn