

文章编号:1671-8879(2009)01-0088-03

## 生物柴油的氧化安定性

耿莉敏,边耀璋,董元虎,田育锋

(长安大学 汽车学院,陕西 西安 710064)

**摘 要:**为了考察生物柴油的氧化安定性,通过 8 h 加速氧化试验,定时取样,分析了氧化油的运动粘度、酸值和过氧化值,并与不同掺混比的生物柴油/柴油混合燃料进行比较。结果表明:生物柴油的氧化安定性比柴油差,两者混合燃料的氧化安定性随生物柴油掺混比的增大而逐渐变差。考察了 4 种抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响,通过筛选确定了一种效果良好的抗氧化剂,对生物柴油的氧化具有明显的抑制作用。

**关键词:**汽车工程;生物柴油;加速氧化;安定性;抗氧化剂

**中图分类号:**U473.12

**文献标志码:**A

### Oxidative stability of biodiesel

GENG Li-min, BIAN Yao-zhang, DONG Yuan-hu, TIAN Yu-feng

(School of Automobile, Chang'an University, Xi'an 710064, Shaanxi, China)

**Abstract:** In order to study the oxidative stability of biodiesel, the accelerating oxidation process for eight hours was carried out to determine the properties of oxidative oil, such as kinematic viscosity, acid value and peroxide value every two hours, they were compared with the ones of biodiesel/diesel blend fuel. The results show that oxidation stability of biodiesel is inferior to mineral diesel, with the increasing of biodiesel mixed ratio, oxidation stability of blend fuel decreases. The influence of four different antioxidants on oxidative stability were examined, an approximate one was found, it can markedly restrain the oxidation of biodiesel. 2 tabs, 8 figs, 8 refs.

**Key words:** automobile engineering; biodiesel; accelerated oxidation; stability; antioxidant

## 0 引 言

随着全球经济的快速发展和汽车保有量的持续增加,世界各国都面临着石油资源短缺和环境污染严重等问题,迫切需要研究开发绿色环保的可再生能源。生物柴油是以油料作物、野生油料植物和工程微藻等水生植物油脂,以及动物油脂、餐饮废油等为原料油,通过酯交换工艺制成的甲酯或乙酯燃料<sup>[1]</sup>。这种燃料具有良好的使用安全性、优良的环保特性和可再生性能,因此已成为世界各国新能源

开发的热点<sup>[2-3]</sup>。

生物柴油的性质与 0# 柴油相似,许多国家都把其作为柴油的代用燃料,与柴油以一定比例掺混后在发动机上使用。以植物油为原料生产的生物柴油中含有大量的不饱和脂肪酸酯,在加工、储存和使用过程中极易受到光、热、氧和金属离子的作用而发生热聚合和氧化聚合反应。这些反应容易生成一些可溶性或不可溶性的聚合物、老化酸和过氧化物,会造成发动机燃油滤清器堵塞、喷嘴结胶、燃烧室积炭、金属部件腐蚀、橡胶件和塑料件老化变脆等不良现

收稿日期:2008-03-15

基金项目:国家西部交通建设科技项目(2006 318 262 53)

作者简介:耿莉敏(1978-),女,新疆奎屯人,讲师,工学博士研究生,E-mail:genglmin0155@sina.com.cn。

象,干扰正常燃烧,从而使排放污染增加<sup>[4-6]</sup>。本文考察了生物柴油及其不同掺混比混合燃料的氧化安定性,通过测定油品的运动粘度、酸值、过氧化值和诱导期来评价其氧化安定性,并与 0# 柴油进行比较;考察了 4 种抗氧化剂对生物柴油氧化安定性的影响,并从中筛选出一种对生物柴油抗氧化效果良好的添加剂。

1 试验材料与方法

1.1 材料与设备

试验所使用的燃料:生物柴油是以大豆毛油为原料制成的脂肪酸甲酯,柴油是由正规加油站提供的符合轻柴油国标要求的 0# 柴油。试验所用的主要仪器设备见表 1。

表 1 主要试验仪器	
试验仪器	生产厂家
SD-1 型石油产品运动粘度、密度试验仪	上海地学仪器研究所
酸值测定装置	自制
过氧化值测定装置	自制
Rancimat743 型油脂氧化稳定性测定仪	瑞士万通公司
气象色谱仪	日本岛津公司
HH·SH-1 型电热恒温水浴锅	北京长安科学仪器厂
MC 电光分析天平	上海天平仪器厂
DG/B/20-002A 台式干燥箱	中国重庆设备制造厂

1.2 试验方法

把 400 mL 油样放入 3 个烧瓶中,通入氧气,速率为 50 mL/min,在 95 ℃ 下氧化 8 h,每隔 2 h 取样一次,测定其酸值、过氧化值和运动粘度(40 ℃)。各指标的测试方法见表 2。

表 2 油品性能指标测试方法		
项 目	试验方法	国家标准编号
运动粘度(40 ℃)/ (mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法	GB/T 265—1988
酸值/ (mgKOH·g <sup>-1</sup> )	石油产品酸值测定法	GB/T 264—1983
过氧化值/10 <sup>-6</sup>	喷气燃料过氧化值测定法	SH/T 0176 1992
氧化安定性/ (110 ℃·h <sup>-1</sup> )	脂肪和油的衍生物、脂肪酸甲基酯(FAME)和氧化稳定性的测定	EN 14112

2 试验结果分析

2.1 生物柴油成分分析

根据《脂肪和油的衍生物、脂肪酸甲基酯(FAME)和亚油酸甲基酯含量的测定》,采用日本岛津气象色谱仪对试验用生物柴油的脂肪酸甲酯含量(质量分数)进行了定量分析。结果显示:该生物柴油的酯化率为 87.12%,其中有 59.51% 为不饱和脂

肪酸甲酯,主要由油酸甲酯和亚油酸甲酯组成;生物柴油中脂肪酸甲酯的不饱和程度越高,则油品的氧化安定性越差。

2.2 生物柴油与柴油氧化安定性比较

通过试验发现,新生产的、未加任何添加剂的生物柴油常温储存 15 d 后,其过氧化值增大到接近 100×10<sup>-6</sup>,常温储存 180 d 后过氧化值超过 600×10<sup>-6</sup>,表明生物柴油极易氧化,且氧化后有大量过氧化物生成。因此,依据《馏分燃料油氧化安定性测定法(加速法)》对 BD0、BD20、BD50 和 BD100 进行了 8 h 加速氧化对比试验(其中,BD 表示生物柴油,数字表示生物柴油在混合燃料中的体积分数),每隔 2 h 取样一次,分析其酸值、运动粘度(40 ℃)和过氧化值的变化。试验结果如图 1~图 3 所示。

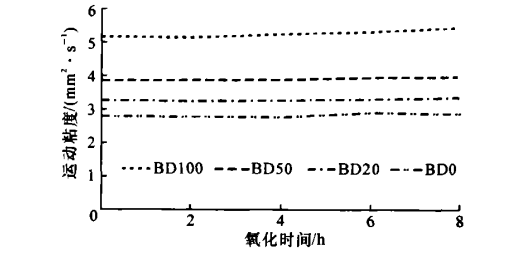


图 1 不同掺混比混合燃料加速氧化运动粘度的对比

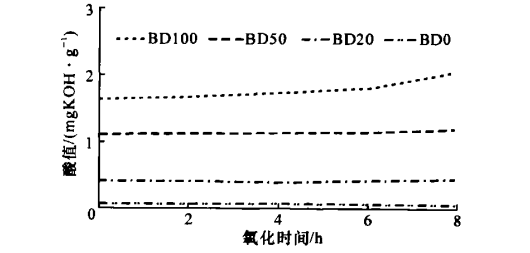


图 2 不同掺混比混合燃料加速氧化酸值的对比

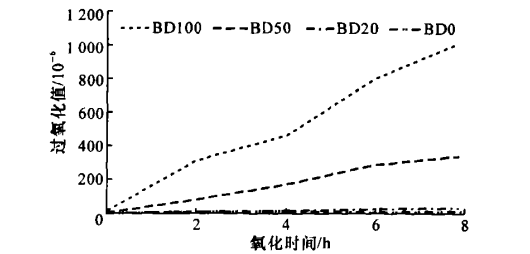


图 3 不同掺混比混合燃料加速氧化过氧化值的对比

由图 1、图 2 可知,在加速氧化条件下,随着氧化时间的延长,BD0、BD20、BD50 的运动粘度和酸值变化不大,而 BD100 的运动粘度和酸值略有增大;从图 3 可知,不同掺混比混合燃料的过氧化值变化规律差别较大,BD0 经过 8 h 加速氧化后过氧化值仅增大了 9×10<sup>-6</sup>,BD20 随氧化时间的延长,过

氧化值增大了  $27 \times 10^{-6}$ , BD50 随氧化时间的延长, 过氧化值增长的幅度较大, 从原来的  $13 \times 10^{-6}$  增大到  $349 \times 10^{-6}$ , 而 BD100 经 8 h 加速氧化后过氧化值增大到  $1029 \times 10^{-6}$ 。这是因为生物柴油被氧化后, 就会形成一些分子量较大的低聚物和聚合物, 使其粘度变大, 氧化生成的大量过氧化物使过氧化值增大, 过氧化物进一步分解成低级脂肪酸, 造成酸值增加; 而 0<sup>#</sup> 柴油中烯烃含量较少, 所以没有上述现象发生。试验结果表明, 随着生物柴油掺混比的增大, 混合燃料的氧化安定性逐渐变差。因此, 如果要在发动机上使用较高掺混比的生物柴油混合燃料, 必须添加抗氧化剂。

### 2.3 生物柴油抗氧化剂的选择

试验用生物柴油中不饱和脂肪酸甲酯的含量接近 60%, 而不饱和脂肪酸甲酯的氧化速率是饱和脂肪酸甲酯的 2 倍<sup>[7]</sup>。因此, 提高不饱和脂肪酸甲酯的抗氧化性是保证生物柴油质量的关键, 添加抗氧化剂是一种简单有效的方式<sup>[8]</sup>。目前国内外广泛使用的燃料抗氧剂分为烷基酚型和胺型两大类, 本文选用了 3 种酚类抗氧剂和 1 种胺类抗氧剂, 它们分别是 TBHQ、T501、T502A 和二烷基二苯胺。把 4 种抗氧化剂按照建议添加量的上限加入生物柴油中, 进行 8 h 加速氧化试验, 每隔 2 h 取样一次, 对比分析了加入不同抗氧化剂的生物柴油运动粘度(40 °C)、酸值和过氧化值的变化, 试验结果如图 4~图 6 所示。

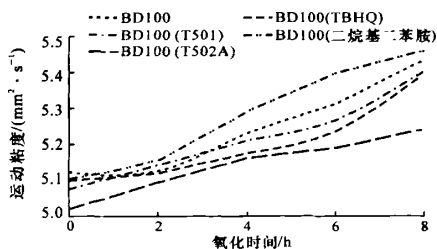


图 4 不同抗氧化剂对 BD100 运动粘度的影响

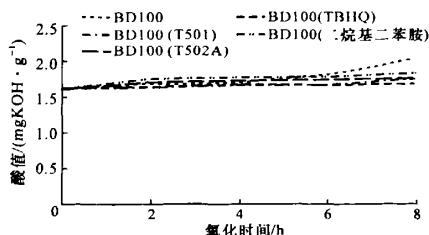


图 5 不同抗氧化剂对 BD100 酸值的影响

由试验结果可知, T502A 是一种对生物柴油最有效的添加剂, 它不仅对抑制生物柴油中过氧化物的生成效果最好, 还能有效地防止生物柴油氧化过

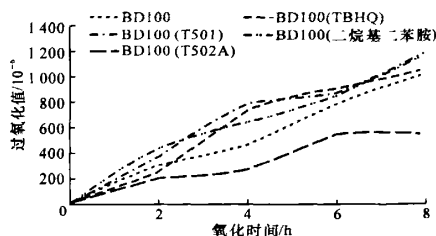


图 6 不同抗氧化剂对 BD100 过氧化值的影响

程中运动粘度和酸值的增大, 这对提高生物柴油的储存和使用安定性有重要意义。

中国 2007 年发布的《柴油机燃料调和用生物柴油(BD100)》标准规定, 生物柴油氧化安定性诱导期不能低于 6 h, 测试方法为《脂肪和油的衍生物、脂肪酸甲基酯(FAME)和氧化稳定性测定法(加速氧化试验)》。本文采用 EN 14112 的氧化稳定性测定法对添加剂 T502A 的抗氧化效果进行了验证, 试验结果如图 7、图 8 所示。由试验结果可知, 未加抗氧化剂的 BD100 其氧化安定性诱导期仅为 3.56 h, 达不到国标要求; 而添加了 T502A 的 BD100 其氧化安定性诱导期达到 6.20 h, 符合国标要求。因此, 可以确定 T502A 是一种效果良好的生物柴油抗氧剂。

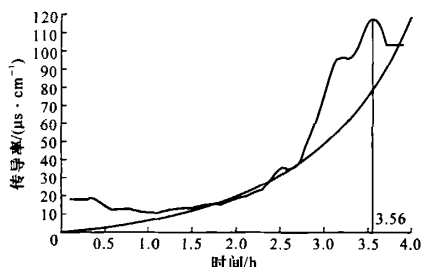


图 7 BD100 未加抗氧化剂的氧化安定性诱导期

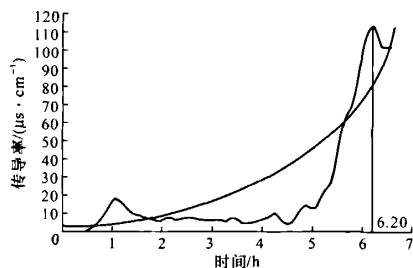


图 8 BD100 添加 T502A 的氧化安定性诱导期

## 3 结 语

(1) 以大豆油为原料制成的生物柴油中, 不饱和脂肪酸甲酯的含量接近 60%, 氧化安定性较差。

(2) 随着氧化时间的延长, 0<sup>#</sup> 柴油的运动粘度、酸值和过氧化值变化不大, 生物柴油的运动粘度和

(下转第 106 页)

其良好的匹配构成了发动机电调系统的框架。

(2)利用发动机转速信号解除了发动机转速对燃油流量的耦合作用,利用流量信号补偿了发动机增益的变化,采用变参数比例积分控制模式,获得了良好的控制效果。

(3)半物理仿真试验结果证明,采用变参数 PID 和解耦方法,电子控制器取得的动态、静态控制品质全面优于原型发动机机械液压调节器的控制品质。该方法也可应用于涡扇、涡桨等其他类型的航空发动机的控制系统设计。

#### 参考文献:

#### References:

- [1] 张绍基. 航空发动机控制系统的研发与展望[J]. 航空动力学报, 2004, 19(3): 375-382.  
ZHANG Shao-ji. A review of aeroengine control system[J]. Journal of Aerospace Power, 2004, 19(3): 375-382.
- [2] 樊思齐. 航空发动机控制[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2008.
- [3] 孙健国. 面向 21 世纪航空动力控制展望[J]. 航空动力学报, 2001, 16(2): 97-102.  
SUN Jian-guo. Prospects of the aeroengine control de-

(上接第 90 页)

酸值略有增大,过氧化值迅速增大。

(3)生物柴油的氧化安定性比 0# 柴油差,其混合燃料的氧化安定性随生物柴油掺混比的增大而逐渐变差。

(4)通过筛选确定了 T502A 是一种效果良好的抗氧化剂,对生物柴油的氧化过程具有明显的抑制作用。

#### 参考文献:

#### References:

- [1] 李昌珠,蒋丽娟,程树棋. 生物柴油: 绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] 司利增,边耀璋,蔡永江. 柴油机燃用生物柴油的特性[J]. 长安大学学报: 自然科学版, 2006, 26(5): 83-85.  
SI Li-zeng, BIAN Yao-zhang, CAI Yong-jiang. Performances of diesel engine fueled with bio-diesel[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2006, 26(5): 83-85.
- [3] 葛蕴珊,张世鹰,郝利君,等. 生物柴油在柴油机中的应用研究[J]. 内燃机工程, 2004, 25(2): 12-14.  
GE Yun-shan, ZHANG Shi-ying, HAO Li-jun, et al. Application investigation of bio-diesel on a diesel en-

velopment in the early time of the 21st century[J]. Journal of Aerospace Power, 2001, 16(2): 97-102.

- [4] 刘大响,程荣辉. 世界航空动力技术的现状及发展动向[J]. 北京航空航天大学学报, 2002, 28(5): 490-496.  
LIU Da-xiang, CHENG Rong-hui. Current status and development direction of aircraft power technology in the world[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2002, 28(5): 490-496.
- [5] 杨育武. 某型小涡喷发动机数控系统设计与试验[J]. 推进技术, 2004, 25(6): 526-529.  
YANG Yu-wu. A digital electronic control system design and test for a certain small turbojet engine[J]. Journal of Propulsion Technology, 2004, 25(6): 526-529.
- [6] Kumar K K, Kulkarni N. Inverse adaptive neural-control of a turbopfan engine[R]. Houston: AIAA, 1999.
- [7] Turner M C, Walker D J, Alford G. Design and ground-based simulation of an  $H_{\infty}$  limited authority flight control system for the Westland Lynx Helicopter[J]. Aerospace Science and Technology, 2001, 5(3): 221-234.
- [8] Giarre L, Bauso D, Falugi P, et al. LPV model identification for gain scheduling control: an application to rotating stall and surge control problem[J]. Control Engineering Practice, 2006, 14(4): 351-361.
- gine[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2004, 25(2): 12-14.
- [4] 蔺建民,张永光,杨国勋,等. 柴油机燃料调和用生物柴油国家标准的编制[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(3): 27-32.  
LIN Jian-min, ZHANG Yong-guang, YANG Guo-xun, et al. Establishment of national standard of biodiesel blend stock for diesel engine fuels[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2007, 38(3): 27-32.
- [5] Paolo B, Ada G, Laura D B, et al. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2003, 105(12): 735-741.
- [6] Paolo B, Ada G, Laura D B, et al. The prediction of biodiesel storage stability: proposal for a quick test[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2004, 106(12): 822-830.
- [7] Meher L C, Sagar D V, Naik S N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006, 10(3): 248-268.
- [8] Robert O D. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate(biodiesel)[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(10): 1071-1085.