

纳米水滴柴油节能型微乳剂的研究和开发

王宏莹¹, 李千佐¹, 郑利强¹, 李 辉², 朱长德², 宋景泉²

(1. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100; 2. 济南泉香实业有限公司, 济南 250100)

[摘要] 应用有自主权的天然羧酸盐及其改性产品为主要表面活性剂,通过表面活性剂相互作用参数 β_m 测定,确定复配的非离子表面活性剂。然后测定复配表面活性剂/水/柴油拟三元相图。从中得到3种廉价高效的-10#柴油微乳剂,其中包括少量的燃烧促进剂、十六烷值改进剂和消烟剂。经台架试验,平均节油率为20%,NO_x排放量下降20%,每吨乳化柴油节省500元左右。

[关键词] 天然羧酸盐;拟三元相图;-10#柴油微乳剂

[中图分类号] TQ423.2 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2009)04-0021-05

1 前言

全球性的能源短缺与环境恶化日益严重,充分利用有限能源和开发新能源成为人们关注的焦点。据北京环保局对大气测试,68%和76%来自燃油燃烧不完全。为此,控制机动车尾气等有害物质的排放,保护人类赖以生存的自然环境是人类目前亟待解决的问题。石油资源作为燃料用于农业、工业、交通、国防等领域,它们在各种发动机中均都存在燃烧不完全问题^[1]。燃油若燃烧不完全,会形成积碳和有害气体进行排放。每年空气污染造成的经济损失达千亿元。因此,世界各国不断开展节能环保的新技术研究。近来最受人们关注的是燃油中微乳化掺水技术^[2]。

微乳化掺水技术就是向燃油中加入乳化剂水溶液,以形成油包水型的燃油微乳液。在国外,该技术在20世纪50年代就已开始,20世纪60年代用于锅炉燃料。该产品一般含水20%,加入4%~6%乳化剂,稳定性二个月左右^[3]。2002年,在美国加利福尼亚州硅谷的H₂OIL公司的美籍华人宋世雄研制出一种F2-21汽柴油掺水微乳化剂。F2-21是一种淡黄色、透明、气味不大、有一定黏度的水溶

液。把它加入汽/柴油中,以直径为10~20 nm水滴均匀分散在其中,形成油包水(W/O)型的汽/柴油微乳液,这种体系是透明的、热力学稳定体系。这项技术在美国、日本、意大利、新加坡等国推广,在环保和节油方面发挥了积极作用。

在中国,燃油掺水乳化技术起步较晚,近十几年才受到人们重视。获得燃油掺水乳化剂专利的有CN1116649A, CN1121105A, CN1128286A, CN1129248A, CN1134446A, CN1139696A等^[4,5]。这些专利技术公开化的乳化剂组成和使用方法基本相似,其共同点有以下几个方面。

1)加入表面活性剂总量为4%~5%,非离子表面活性剂为主体达80%,其中含有聚氧乙烯醚基团;

2)加入1%~2%助表面活性剂,其目的是为了提高燃油的增溶水量和提高乳状液的稳定性;

3)加入一些低沸点极性有机物,以便降低点火温度;

4)加阴离子表面活性复配,提高乳化性能,降低乳化剂的成本。

由于上述乳化剂产品得到的柴油乳状液,是牛奶状液体,属于热力学不稳定体系,稳定性为1~2

[收稿日期] 2008-11-03

[基金项目] 济南市重点科技项目(20070705064)

[作者简介] 郑利强(1964-),男,山东潍坊市人,山东大学教授,博士生导师,主要研究方向为表面活性剂的相行为;E-mail:coliw@sdu.edu.cn

个月,为此限止它们的使用和推广^[6~8]。

燃油微乳化研究近几年国内也有报道,由于微乳化剂成本过高而难推广。本课题组开发思路:a. 以具有自主权的、价廉的天然羧酸盐(ZL.96109015.4)为主剂;b. 结合胶体化学的优势,在研究方法中测定表面活性剂相互作用参数和测定微乳剂、燃油、水的拟三元相图;c. 在W/O微乳区域内开展正交试验设计,筛选廉价高效的燃油微乳剂配方。

2 W/O型柴油微乳剂的开发

2.1 表面活性剂体系之间相互作用的参数测定

两种表面活性剂相互作用参数 β_m :

$$\beta_m = \ln\left(\frac{cmc_{12} \cdot x_1}{cmc_1 \cdot x_{1m}}\right) / x_{2m}^2 = \ln\left(\frac{cmc_{12} \cdot x_2}{cmc_2 \cdot x_{2m}}\right) / x_{1m}^2 \quad (1)$$

其中,

- cmc₁—表面活性剂一的临界胶束浓度;
- cmc₂—表面活性剂二的临界胶束浓度;
- cmc₁₂—混合表面活性剂溶液的临界胶束浓度;
- x₁—溶液中表面活性剂一的摩尔分数;
- x₂—溶液中表面活性剂二的摩尔分数;
- x_{1m}—胶团中表面活性剂一的摩尔分数;
- x_{2m}—胶团中表面活性剂二的摩尔分数。

由于天然羧酸盐是一种混合物,为此试验时选市售产品十二烷基羧酸钠和油酸钠,重结晶后使用。实测结果按式(1)计算,得到数值见表1。

表1 两种表面活性剂作用参数

Table 1 Interaction parameter of two surfactants

表面活性剂	β_m 值
C ₁₁ COONa + AS(十二烷基磺酸钠)	-0.55
C ₁₇ COONa + AS(十二烷基磺酸钠)	-1.66
C ₁₇ COONa + C ₁₂ (EO) ₈	-4.02
C ₁₇ COONa + C ₁₂ TAB	-9.08

β_m 的绝对值越大,说明两者相互作用越大。从表1可看出,与AS(十二烷基磺酸钠)相互作用时,C₁₇COONa的 β_m 的绝对值比C₁₁COONa的大。C₁₇COONa与C₁₂(EO)₈或C₁₂TAB表面活性剂的相互作用更大。说明长链的天然羧酸盐与其他表面活性剂复配时,有很好的相互作用。

2.2 柴油微乳液组成的确定

众所周知,离子型表面活性剂形成微乳液时,通常需加助表面活性剂,即中碳链的醇、有机酸、有机胺^[9]。以油酸钠作表面活性剂时,加入各种分子量

的醇时,形成的微乳液面积和最大增溶水量列于表2。在相同大小的拟三元相图中,若研究体系在相图中微乳液区域越大,说明越容易形成微乳液,对实际应用就越方便。为了比较不同醇形成微乳液面积,在此作相对比较,所以定乙醇为助表面活性剂时微乳液面积为1.0,其他的面积与之比较而得。

表2 不同醇体系的微乳液面积和最大增水量

Table 2 Microemulsion area and water content of the maximal solubilization for different system

助表面活性剂	微乳液相对面积	最大增溶水量 / %
乙醇	1.0	8.0
正丙醇	4.0	12.5
正丁醇	11.7	27.5
正己醇	4.8	18.0
正戊醇	7.8	21.5
正己醇	4.8	18.0

由表2可知,正丁醇的微乳液面积和最大增水量比其他几种醇都大,说明正丁醇是一种较好的助表面活性剂,但是正丁醇价格较贵,还有异味,为此筛选其他助表面活性剂。

以具有发明专利的天然羧酸盐为主要表面活性剂,以油酸为助表面活性剂和辛烷为油相得到图1。

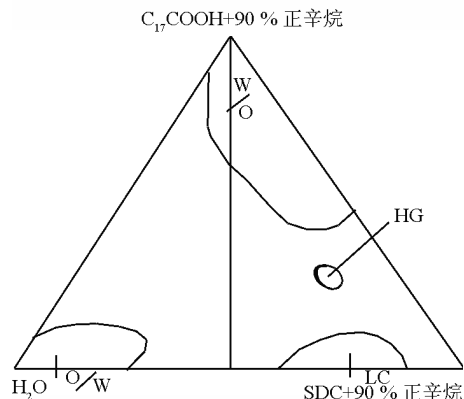


图1 烷基羧酸盐 SDC/油酸/正辛烷/水拟三元相图

Fig. 1 Pseudo-ternary phase diagram of nature carboxylate/oleic acid/n-octane/water

图1中,O/W为水包油型微乳液;W/O为油包水微乳液;HC为六角状溶致液晶;LC为层状溶致液晶;其余为二相区。

图2是以天然羧酸盐和非离子表面活性剂复配,其中FBB是笔者研制的天然羧酸改性非离子表面活性剂。助剂包括燃烧促进剂、十六烷值改进剂

和消烟剂等。很显然,图2中W/O微乳液面积比图一大三倍多,这样配方选择的余地大。在图2中作水顶角到三角形对边A点的一条穿过微乳液区域的直线,在这条线上选择了3个点,作为柴油微乳剂配方的组成。

(点 i) 含水 10.0 % 柴油微乳液组成: 柴油 82.5 %, 纯净水 10 %, SDC 等复配表面活性剂 4.2 %, 复配助表面活性剂和助剂 3.3 %。

(点 ii) 含水 13.0 % 柴油微乳液组成: 柴油 79.5 %, 纯净水 13 %, SDC 等复配表面活性剂 4.6 %, 复配助表面活性剂和助剂 3.6 %。

(点 iii) 含水 16.0 % 柴油微乳液组成: 柴油 75.0 %, 纯净水 16.0 %, SDC(天然羧酸盐)等复配表面活性剂 5.0 %, 复配助表面活性剂和助剂 4.0 %。

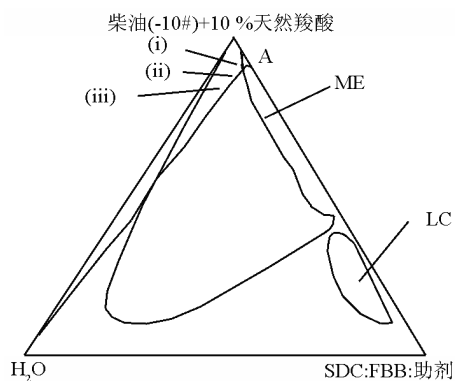


图2 柴油/水/复配表面活性剂和助剂的拟三元相图

Fig.2 Pseudo-ternary phase diagram of compounded surfactants, oleic acid /water/ diesel oil

2.3 动态激光光散射测定 W/O 微乳液滴粒径

以含水 13.0 % 柴油微乳液组成为例,应用动态光散射仪(型号 BI-300sm Brookhaven Instruments Holtsville, NY)。先使柴油微乳液样品透过 0.5 μm 的半透膜过滤。然后在 25 °C, 操作波长 532 nm, 散射角 90° 的条件下,测定得到 W/O 微乳液滴属于单分散体系,其平均粒径为 106.0 nm。图3为W/O微乳液滴示意图。

3 掺水微乳化柴油性能评价

3.1 微乳剂产品物理化学性质

外观:浅黄色黏稠流体;密度:1.32 g/mL;黏度:1 400 mPa·s(15 °C);pH: 8~9。

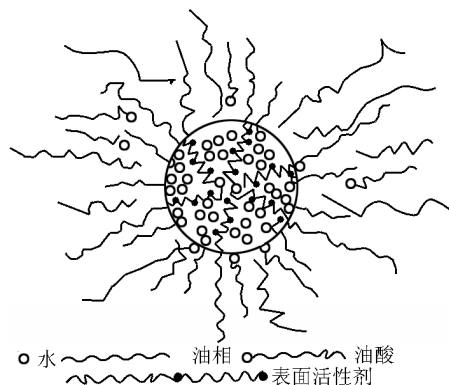


图3 W/O微乳液滴示意图

Fig.3 Schematic diagram for the drop of W/O microemulsion

3.2 微乳化柴油的性能评价参数

1) 节油率

$$Z_r = \frac{b - b'}{b} \times 100\%$$

式中, b 为柴油机燃用纯柴油的燃料消耗率 ($\text{g/kW} \cdot \text{h}$); b' 为从掺水乳化燃料中扣除水和所有添加剂后的柴油机消耗率,即乳化燃料消耗率乘以乳化燃料的含柴油百分比 ($\text{g/kW} \cdot \text{h}$)。

2) 有效热效率的变化率

$$\eta_e = \frac{3.6}{b \cdot H_u} \times 10^5\%$$

式中, b 为燃料消耗率 ($\text{g/kW} \cdot \text{h}$); H_u 为燃料低热值 (MJ/kg)。

3.3 负荷特性试验

选用表3所列两种组成的微乳柴油,开展负荷特性试验,得出节油率和有效热效率并与纯柴油进行对比。

表3 微乳化柴油组成

序号	-10#柴油含量 (wt %)	水含量 / %	添加剂总量 / %
1号	81.2	11.3	7.5
2号	77.5	13.5	9.0

表4为2 000 r/min 负荷下,不同功率下的消耗柴油率,表5为不同工况时有效热效率的变化。由表4知,1号配方组成的柴油微乳液在不同功率下的节油率平均在 19.0 %,而2号的节油率平均值为 22.0 %。并且在相同功率下,2号柴油微乳液的节油率比1号的都要高。从表5可看出,功率相同时,2号微乳柴油的有效热效率的变化比1号的大。这

说明 2 号微乳柴油的各项性能指标较 1 号高。

表 4 2 000 r/min 负荷下,不同功率下的消耗柴油率

Table 4 The consumption rate of diesel oil at 2 000 r/min for different power

有效功率		1.9	3.8	5.7	7.6	9.5	10.4
-10#	b	407.4	283.6	248.7	240.5	251.2	256.3
1 号	b	467.7	318.8	285.6	278.1	286.1	—
	b'	379.8	258.2	231.9	225.8	225.8	—
	ZI/%	18.8	19.0	18.8	18.8	21.1	—
2 号	b	479.5	326.1	287.0	277.8	276.2	298.0
	b'	371.6	252.7	222.4	215.3	214.1	231.0
	ZI/%	20.9	22.5	22.5	22.5	22.5	22.5

表 5 不同工况时有效热效率的变化

Table 5 Variation of thermal efficiency at different work conditions

有效功率		1.9	3.8	5.7	7.6	9.5	10.4
-10#	b(g/kW·h)	407.4	283.6	247.8	240.5	251.2	256.3
	η_e /%	20.8	29.9	34.2	35.2	33.7	33.1
1 号	b(g/kW·h)	379.8	258.2	231.9	225.8	225.8	—
	η_e /%	27.5	40.4	45.0	46.2	46.2	—
	$\Delta\eta$	32.2	35.1	31.5	31.2	37.1	—
2 号	b(g/kW·h)	371.6	252.7	222.4	215.3	214.1	231.0
	η_e /%	29.5	43.3	49.2	50.8	51.1	47.4
	$\Delta\eta$	41.8	44.8	43.9	44.3	51.6	43.2

3.4 排放特性测试

当发动机转速 2 000 r/min 时,在不同工况时,1 号和 2 号配方两种微乳柴油 NO_x 排放量分别平均下降 29.8 % 和 37.2 %。

3.5 道路试验

使用 2 号微乳柴油,根据汽车道路试验方法通则《GB/T125340 - 90》,要求驾驶员开车与柴油对比,得到半定量结果:

- 1) 在动力上,两者没有差别;
- 2) 低档,中速行驶,耗油体积略高;
- 3) 跑长途或重载情况下,耗油体积差不多,但是都省钱;
- 4) 从环保的角度讲,在各种工况条件下,排气无黑烟,确实减少对大气的污染。

4 节油机理分析

一般在汽缸中喷入燃油的粒径为几十至几百 μm 。当柴油中加入微乳化剂后,据初步计算,每毫

升燃油中含有 $1.1 \times 10^{15} \sim 2.2 \times 10^{15}$ 个微球。这样每滴燃油中含有几个或数十个小水滴。当含有纳米水滴的燃油被喷入汽缸后,由于水的沸点(100 $^{\circ}\text{C}$)和燃油沸点(130 $^{\circ}\text{C}$)有一个温度差,即水先沸腾汽化,燃油后汽化。初步计算汽化物生成时间为 10^{-4} s,膨胀体积为 1 000 倍,其效果相当于一次极小爆炸。无数小微球形成二次雾化,加大空气和油雾的接触面积,提高发动机的燃烧效率,增强了发动机动力,节省了燃料。另外,雾化越充分,燃烧越完全,排放物中污染就减少,降低了 NO_x, CO 的排放量和冒黑烟现象。

5 结语

应用有自主权的天然羧酸盐表面活性剂为微乳化剂主剂,自发形成含水 10 % ~ 16 % 的 W/O 型微乳化柴油,含表面活性剂 5 % ~ 7 %。通过台架试验,2 号微乳化柴油在 2 000 r/min 时各种工况的平均节油率为 22 %;其有效热效率平均提高 40 %, NO_x 排放下降 30 %,大大优于乳化柴油。通过机动车道路行驶试验,采用对比方法在相同工况条件下,一致认为既节油又省钱。2007 年 12 月计算以天然羧酸盐表面活性剂为微乳剂主剂,每吨柴油微乳化剂价格为 6 900 元/t。并能生产微乳柴油 11.1 t。每吨 2 号微乳化柴油可节省 500 元左右。目前,笔者正在开发把秸秆油加入到微乳化柴油中去。因此,这种微乳化剂有很好的开发及应用前景。

参考文献

- [1] 吴东根,田文栋,黎 军,等. 乳化油的性质及其制备方法研究[J]. 中国能源,2000,9:35 - 38
- [2] 谢新玲,王红霞,张高勇. 微乳化柴油研究进展[J]. 河南化工,2003,11:1 - 3
- [3] 吕效平,韩萍芳. 超声波对柴油乳化的影响[J]. 石油化工,2001,8:615 - 618
- [4] Stenmann H W. US 6017368A[P],2000
- [5] Schon S G, Hazbun E A. US 5004479A[P],1991
- [6] 吕锋锋,李干佐,郑利强. 微乳化燃油的研究进展[J]. 精细石油化工进展,2002,3(11):21 - 23
- [7] 李干佐,郭 荣,徐桂英,等. 微乳液理论及其应用[M],北京:中国石油工业出版社,1995
- [8] 周雅文,张高勇,王红霞. 汽油微乳化技术研究[J]. 日用化学工业,2002,32(2):1 - 4
- [9] 赵国玺,朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M],北京:中国轻工业出版社,2003

Study and exploitation of energy-saving emulsifier of diesel oil including nanodrop

Wang Hongying¹, Li Ganzuo¹, Zheng Liqiang¹,
Li Hui², Zhu Changde², Song Jingquan²

(1. Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Ministry of Education,
Jinan 250100, China; 2. Jinan Quanxiang Industrial Limited, Jinan 250100, China)

[**Abstract**] Using patented nature carboxylate and its modification as the major surfactant, we obtained compounded nonionic surfactant by the interaction parameter β_m . Then we measured the pseudo ternary phase diagram of compounded surfactants/water/diesel oil, from which got three cheap and efficient diesel oil emulsifier. The emulsifier includes little flame accelerator, cetane improver and smoke suppressor. Through the bench test, we found that the average rate of economizing petrol was 20 % and the emissions of NO_x dropped to 20 %. And every ton of emulsified diesel oil can save 500 yuan around.

[**Key words**] nature carboxylate; pseudo ternary phase diagram; emulsified diesel oil

(上接 20 页)

Development and application of surfactants in pulp and paper making industry

Zhao Chuanshan^{1,2}, Tang Jiebin², Chen Kefu¹,
Yu Dongmei², Wu Chaojun²

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,
Guangzhou 510640, China; 2. Key Lab of Paper Science and Technology
of Ministry of Education, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

[**Abstract**] According to the characteristics of pulp and paper making technics, the surfactants used in pulp and paper making industry were introduced in detail. The effect and mechanism of the surfactants used at pulp and paper making technology were discussed. At last, the development of the surfactants in pulp and paper making industry was put forward.

[**Key words**] surfactants; pulp making; paper making; mechanism