MICROEMULSION FUELS FOR PISTON ENGINES

MIKROEMULSYJNE PALIWA DO SILNIKÓW TŁOKOWYCH

Urszula Kaźmierczak, Andrzej Kulczycki,
Wojciech Dziegielewski, Antoni Jankowski

Instytut Techniczny Wojsk Lotniczych,

e-mail: urszula.kazmierczak@itwl.pl, andrzej.kulczycki@itwl.pl,
wojciech.dziegielewski@itwl.pl, antoni.jankowski@itwl.pl

Abstract : *The topic of the paper are emulsion fuels, which are the most effective way to reduce NOx emissions from motor vehicles. The macroemulsion fuels are characterized by a number of disadvantages, which include the limited stability of the emulsion, unacceptable low temperature properties and a strong tendency to cause corrosion of metals. Based on the above findings of the literature review appropriate additive to produce a microemulsion fuels were chosen. The results of the preliminary study showed the possibility of production of the microemulsion with a water content up to 25% V / V using the selected additive. Laboratory tests were carried out as a result of which the position was built to produce a microemulsion with the additive package and a procedure for preparation of a microemulsion diesel oil - water.*

Keywords : *microemulsion fuels, emissions, surfactants, piston engines*

Streszczenie: *Tematem publikacji jest zaprezentowanie paliw emulsyjnych, które są najbardziej skutecznym sposobem obniżania emisji NOx z pojazdów samochodowych. Paliwa będące makroemulsjami charakteryzują się szeregiem niekorzystnych właściwości, do których zaliczyć należy ograniczoną stabilność emulsji, nieakceptowane właściwości niskotemperaturowe oraz silną tendencją do wywoływania korozji metali. W efekcie badań opisanych w literaturze zwłaszcza amerykańskiej stwierdzono, że mikroemulsje zachowują walory użytkowe emulsji, przy jednoczesnym zminimalizowaniu ujemnych cech tego rodzaju paliw. Odpowiedni dobór składu i stężenia dodatków emulgujących jest warunkiem uzyskania trwałej mikroemulsji olej napędowy – woda. Opierając się na powyższych wnioskach z przeglądu literatury dokonano wyboru odpowiedniego pakietu dodatków do wytworzenia paliw mikroemulsyjnych. Rezultaty przeprowadzonych wstępnych badań wskazały możliwość wytworzenia mikroemulsji o zawartości wody do 25% v/v przy zastosowaniu wybranego dodatku. Przeprowadzono badania laboratoryjne w rezultacie których zbudowano stanowisko do wytwarzania mikroemulsji z wykorzystaniem pakietu dodatków oraz opracowano procedurę wytwarzania mikroemulsji olej napędowy – woda.*

Słowa kluczowe : *paliwo mikroemulsyjne, emisja, surfaktanty, silnik tłokowy*

1. Wstęp

Mikroemulsje [1] są znane od ponad 80 lat, ale po raz pierwszy zostały opisane przez Hoara i Schulmana w 1943 r., jako koloidalne rozproszenia. Natomiast, sam termin mikroemulsji został wprowadzony dopiero w 1958 r. przez tych samych autorów, celem opisania przezroczystych, płynnych układów, otrzymanych w wyniku miareczkowania mlecznej emulsji, alkoholami o średniej długości łańcucha (heksanol, pentanol) do punktu przezroczystości.

Mikroemulsje to termodynamicznie trwałe, przezroczyste rozproszenia oleju i wody stabilizowane na granicy faz przez związek(i) powierzchniowo czynny, tenzyd, surfaktant lub przez związek ko - powierzchniowo czynny (ko - surfaktant, ko - tenzyd). Te jednorodne systemy przygotowywane są w szerokim zakresie stężeń surfaktantów i proporcji oleju do wody (od 20 % - do 80 %). Mimo, że mikroemulsja sugeruje bliskie pokrewieństwo ze zwykłymi emulsjami (makroemulsje), jest to mylące, gdyż mikroemulsje różnią się od emulsji przezroczystością, niską lepkością, trwałością termodynamiczną, spontanycznym formowaniem, a przede wszystkim małą wielkością cząstek. Wielkość cząstek mikroemulsji mieści się w granicach od 5 nm - do 140 nm, natomiast emulsje mają cząstki w zakresie 100 nm - 600 nm.

Różnica pomiędzy makroemulsjami, a mikroemulsjami leży na poziomie miceli. W emulsjach ma miejsce stosunkowo silne oddziaływanie pomiędzy molekułami surfaktantów tworzących granicę faz. W mikroemulsjach przeciwnie, micelle są bardzo płynne i dynamiczne, co jest wynikiem wnikania ko - surfaktantu pomiędzy molekuły surfaktantu i tworzenie warstwy micelarnej. Ten dynamiczny proces wytwarza energię i dzieli fazę rozproszoną na coraz mniejsze części, a w konsekwencji mniejsze niż długość fali światła widzialnego, czego wynikiem jest przezroczysty układ.

Mikroemulsje mają większą zdolność rozproszenia niż proste roztwory micelarne, a ich termodynamiczna trwałość (także podczas długiego przechowywania) dostarcza dodatkowych korzyści, których nie posiadają zawiesiny czy emulsje. Zapewniają ponadto bardzo niskie napięcie powierzchniowe i duży obszar wzajemnego oddziaływania układów typu o/w (olej w wodzie) i w/o (woda w oleju).

Mikroemulsje dobrze mieszają się z wodą w dowolnych proporcjach. Można przyjąć, że w każdym punkcie roztworu mikroemulsji są obecne wszystkie składniki koncentratu. Pozwala to na zachowanie właściwości przeciwkorozyjnych i przeciwdziałających rozwojowi mikroorganizmów nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach.

2. Ekologiczne korzyści ze stosowania paliw mikroemulsyjnych

Podstawowym argumentem przemawiającym za stosowaniem paliw emulsyjnych jest obniżenie emisji NO_x w spalinach. Dodatek wody do paliw jest praktycznie jedynym skutecznym czynnikiem obniżającym stężenie tlenków azotu w spalinach z silników wysokoprężnych. Poniżej cytowane artykuły wyjaśniają to zjawisko.

Konwencjonalny olej napędowy pochodzący z ropy naftowej jest stosowany w różnych zastosowaniach takich jak transport, generatory prądu itp. Jednakże olej

napędowy zasilający pojazdy i silniki stacjonarne jest związany z zanieczyszczaniem powietrza głównie wywołującymi smog tlenkami azotu (NOx) i cząstkami stałymi (PM) lub sadzą.

Te ekologiczne uwarunkowania są głównym czynnikiem ukierunkowującym badania na poszukiwania ekonomicznie uzasadnionych rozwiązań, które mogłyby zmniejszyć ilość zanieczyszczeń emitowanych przez silniki zasilane olejem napędowym. Silniki wewnętrznego spalania mogą być zasilane mieszaniną wody i paliwa w celu ograniczenia ilości NOx, węglowodorów i cząstek stałych na jednostkę mocy. Woda jest nieaktywnym składnikiem w procesie spalania, powodującym jednak obniżenie temperatury, co z kolei powoduje znaczne zmniejszenie powstawania NOx.

Szereg badań, głównie prowadzonych w USA wykazało, że można osiągnąć 25-27,7% redukcję emisji tlenków azotu (NOx) i 40 -52% cząstek stałych (PM). Emisja węglowodorów (HC) zwiększa się o średnio 18% i tlenku węgla (CO) o około 1,5- 10%. Jednakże emisja HC i CO nie stanowi problemu w silnikach wysokoprężnych

3. Metody wytwarzania paliw mikroemulsyjnych

Mikroemulsje wody w paliwach naftowych wytwarzane mogą być dwoma metodami:

- mechaniczną,
- fizykochemiczną.

Mechaniczna metoda wytwarzania mikroemulsji polega na mechanicznym rozdrobnieniu kropli wody do rozmiarów odpowiednich dla mikroemulsji. Uzyskanie takiego efektu możliwe jest w urządzeniach typu kawitatorów lub w urządzeniach z dyskami wirującymi przeciwbieżnie z dużą szybkością.

Wytwarzanie mikroemulsji metodami fizykochemicznymi polega na wprowadzeniu, najczęściej do wytworzonej emulsji dodatków surfaktantów, które zmniejszają napięcie powierzchniowe na granicy faz woda – olej i tworzą na mikrokroplach wody warstwę uniemożliwiającą łączenie się mikrokropeł w większe krople.

Mikroemulsje typu woda w oleju oraz olej w wodzie są obecnie coraz szerzej stosowane jako ciecze do obróbki skrawaniem oraz niepalne lub trudnopalne ciecze hydrauliczne. Wytwarzanie tych cieczy mikroemulsyjnych oparte jest z reguły na metodach fizykochemicznych.

Zasadnicze problemy związane z wytwarzaniem paliw emulsyjnych odnoszą się do ich stabilności, wysokiego kosztu dodatków emulgujących i ograniczonej dostępności nietoksycznych, biodegradowalnych emulgatorów [2]. Wiele firm, głównie amerykańskich zajmuje się tymi zagadnieniami, a liczne patenty amerykańskie przedstawiają opracowane kompozycje pakietów dodatków emulgujących. Tematykę uznano w USA za ważną, czego dowodem jest powołanie Grupy Roboczej ASTM, zajmującej się tematyką mikroemulsji w odniesieniu do płynów eksploatacyjnych.[3 – 9]

4. Opracowanie technologii mikroemulsyjnego paliwa do silników wysokoprężnych

Wybór technologii wytwarzania mikroemulsji olej napędowy – woda

Paliwa mikroemulsyjne są roztworami koloidalnymi fazy wodnej w oleju napędowym o dyspersji wody dającej nanometrowej średnicy micelle. Utworzenie roztworu koloidalnego wymaga trzech komponentów:

- Fazy rozpraszającej – olej napędowy
- Fazy rozproszonej – woda
- Czynnika stabilizującego dyspersję – pakiet dodatków emulgujących.

Jak wynika z cytowanej wyżej literatury jednym z efektywnych sposobów uzyskania paliwa mikroemulsyjnego jest stosowanie alkoholi: etanolu, glikolu etylenowego itp. jako składników ułatwiających dyspersję wody w fazie węglowodorowej. W niniejszej pracy ten kierunek uznano za niewłaściwy. Wprowadzenie niskowrzących składników, do których zaliczany jest alkohol etylowy, powoduje znaczące obniżenie temperatury zapłonu paliwa. Zwiększa to zagrożenie pożarowe w procesach dystrybucji i stosowania takiego paliwa. Znane są paliwa do silników wysokoprężnych zawierające do 10% v/v etanolu, nie są one jednak dopuszczone do stosowania ze względu na zbyt niską temperaturę zapłonu. Takie stanowisko wyraził CEN eliminując z planu prac normalizacyjnych etanolowe paliwa do silników wysokoprężnych.

Wobec powyższego do przygotowania paliwa mikroemulsyjnego poszukiwano pakietów dodatków nie zawierających niskowrzących składników.

Dobór komponentów przygotowywanej mikroemulsji olej napędowy - woda

Olej napędowy

Do badań zakupiono handlowy olej napędowy. Paliwo to zbadano w laboratorium ITWL w zakresie podstawowych parametrów fizykochemicznych. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1. *Własności oleju napędowego*

Właściwości wg PN-EN 590	Jedn.	Wynik
Liczba cetanowa		51,9
Gęstość w 15°C	kg/m ³	836
Temperatura zapłonu	°C	55
Zawartość wody	mg/kg	Nie zawiera
Badanie działania korodującego na miedź (3h w 50°C)		klasa 1
Lepkość w 40°C	mm ² /s	2,8
Smarność, korygowana średnia wartość zdartego śladu w 60°C	µm	365
Napięcie powierzchniowe	mN/m	26,05
Estry metylowe kwasów tłuszczowych (FAME)	% obj.	Nie zawiera

Wybrane dodatki emulgujące

Podstawowym zadaniem w tej części pracy był dobór odpowiednio aktywnego surfaktantu – pakietu dodatków emulgujących. Zwrócono się do renomowanych firm, dysponujących dodatkami opisanymi w cytowanej wyżej literaturze. W rezultacie przeprowadzonej analizy wybrano do dalszych badań dodatek firmy INVEX. Dodatek ten został przez firmę INVEX opatentowany (OPIS PATENTOWY PL 202335).

Opracowanie sposobu wytwarzania paliw mikroemulsyjnych

Firma INVEX zaoferowała dodatek, który po mechanicznym zmieszaniu z paliwem i wprowadzeniu określonej ilości wody w sposób spontaniczny tworzy mikroemulsję. Nawiązano kontakt z firmą INVEX, która wyraziła zainteresowanie niniejszym projektem. Zmodyfikowała dodatek usuwając alkohole fuzlowe i zastępując je solami odpadowych kwasów tłuszczowych.

INVEX przygotował próbkę pakietu dodatków, niezbędną do wytworzenia próbek mikroemulsji do badań i następnie do prób wytworzenia partii mikroemulsji o zawartości wody 10, 20, 30 i 40 % w ilości 60 l każda.

Wobec tej właściwości dodatku mikroemulsje o zawartości wody od 10 do 40 % sporządzano wykorzystując następujące elementy stanowiska do wytwarzania paliw emulsyjnych:

Rys. 1. Schemat stanowiska do wytwarzania paliwa mikroemulsyjnego

Zbudowane stanowisko do sporządzania mikroemulsji olej napędowy – woda składało się z następujących elementów:

- zbiornik (1) na olej napędowy o pojemności 60 dm³ (trzy równolegle połączone zbiorniki o pojemności 20 dm³ każdy) z urządzeniem spustowym;
- zbiornik(2) o pojemności 5 dm³ na pakiet dodatków emulgujących z urządzeniem spustowym oraz odmierzaczem ilości produktu – zbiornik szklany o pojemności 1000 cm³ z zaznaczoną pojemnością 400 cm³ i 1000 cm³ i grawitacyjnym regulowanym spustem produktu do zbiornika (4)
- laboratoryjna destylarka wody wraz ze zbiornikiem wody destylowanej o pojemności 20 dm³ i odmierzaczem z zaznaczonymi pojemnościami: 1 dm³ i 2 dm³ (3)
- mieszalnik (4) - zbiornik o pojemności 20 dm³, otwarty z mieszadłem mechanicznym wolnoobrotowym, systemem ogrzewania do temperatury 50 °C i urządzeniem spustowym
- zbiorniki (5) (3 sztuki) na wytworzoną mikroemulsję o pojemności 20 dm³ każdy.

Procedura wytwarzania mikroemulsji przy użyciu zbudowanego stanowiska

W ramach pracy opracowano procedurę przygotowywania mikroemulsji olej napędowy – woda przedstawioną poniżej.

- Zbadać właściwości fizykochemiczne oleju napędowego na zgodność z wymaganiami normy PN EN 590.
- Po potwierdzeniu zgodności własności oleju napędowego z wymaganiami PN EN 590 wprowadzić po 20 dm³ produktu do zbiorników na olej napędowy (1).
- Zbadać własności pakietu dodatków emulgujących INWEX na zgodność z kartą charakterystyki produktu.
- Po potwierdzeniu zgodności własności pakietu z zapisami karty charakterystyki wprowadzić pakiet w ilości do 5 dm³ do zbiornika na pakiet dodatków (2).
- W laboratoryjnej destylarce przedestylować wodę wodociągową w ilości 20 dm³, a destylat odbierać do zbiornika (3).
- Do zbiornika (4) wprowadzić ze zbiornika (1) za pomocą urządzenia spustowego działającego metodą grawitacyjną 20 dm³ oleju napędowego.
- Wprowadzony olej napędowy ogrzać w mieszalniku (4) do temperatury 40 °C.
- Do zbiornika (4) zawierającego ogrzany do temperatury 40 °C i mieszany wolnoobrotowym mieszadłem mechanicznym olej napędowy wprowadzić ze zbiornika (2) za pomocą urządzenia spustowego działającego metodą

grawitacyjną poprzez odmierzac: 400 cm³ (w przypadku mikroemulsji zawierającej 10 % v/v wody) lub 1000 cm³ (w przypadku mikroemulsji zawierającej 20 i więcej % v/v wody)

- Po wprowadzeniu odpowiedniej ilości pakietu dodatków do mieszalnika (4) wprowadzać powoli ze zbiornika (3) wodę destylowaną za pomocą dozownika w ilości odpowiedniej do docelowej zawartości wody w mikroemulsji (1 dm³ dla 10 % v/v, 2 dm³ dla 20 % v/v); po wprowadzeniu całej ilości wody całość mieszać w temperaturze 40 °C przez 0,5 godziny. Po tym czasie przelać wytworzoną mikroemulsję do zbiornika (5) i ochłodzić do temperatury otoczenia.

Zakres badań mikroemulsji

Otrzymane próbki mikroemulsji zbadane zostały w zakresie następujących właściwości:

- Temperatura zapłonu.
- Liczba cetanowa.
- Wartość opałowa.
- Napięcie powierzchniowe.
- Dyspersję wody.

Powyższe badania dostarczyły wstępne informacje o właściwościach użytkowych otrzymanych próbek paliw emulsyjnych. W przypadku pozytywnych wyników wstępnych badań dla pełnej informacji o możliwości traktowania mikroemulsji jako paliwa do silników ZS należy wykonać szereg dalszych badań, w tym:

- Smarność na aparacie HFRR.
- Własności przeciwkorozyjne na stali.
- Trwałość mikroemulsji.
- Filtrowalność.

Wyniki badań wytworzonych paliw mikroemulsyjnych

Próbka o zawartości wody 10% v/v

Tablica 2. Wyniki badań według metod akredytowanych przez PCA

Lp.	Właściwość	Metoda badania	Wynik badania	Niepewność
1	Gęstość w temp. 15 °C, kg/m ³	PN-EN ISO 12185:2002	864,3	0,47
2	Temperatura zapłonu, °C	PN-EN ISO 2719:2007	54,5	0,7
3	Lepkość w temp. 40 °C, mm ² /s	PN-EN ISO 3104:2006	6,559	0,013
4	Napięcie powierzchniowe mN/m	PN-C-04809:1999	24,79	0,30

Próbka o zawartości wody 20% v/v

Tablica 3 – Wyniki badań według metod akredytowanych przez PCA

Lp.	Właściwość	Metoda badania	Wynik badania	Niepewność
1	Gęstość w temp. 15 °C, kg/m^3	PN-EN ISO 12185:2002	886,2	0,47
2	Temperatura zapłonu, °C	PN-EN ISO 2719:2007	50,0	0,7
3	Lepkość w temp. 40 °C, mm^2/s	PN-EN ISO 3104:2006	11,48	0,013
4	Wartość opałowa, MJ/kg	PN-86/C-04062	30,72	0,21
5	Napięcie powierzchniowe, mN/m	PN-C-04809:1999	24,09	0,30
6	Zawartość wodoru, % (m/m)	ASTM D 3701-01R06	12,85	0,01
7	Właściwości smarne HFRR, średnia średnica śladu zużycia, mikro	PN-EN ISO 12156-1: 2008	221	7,0
8	Właściwości przeciwkorozyjne	PN-81/C-04082	brak korozji	-

Tablica 4 - Wyniki badań według metod nie posiadających akredytacji PCA

Lp.	Właściwość	Metoda badania	Wynik badania
1	Skład granulometryczny, klasa czystości	PN-C-04177	
	5÷15 μm (c)		9026
	15÷25 μm (c)		230
	25÷50 μm (c)		62
	50÷100 μm (c)		0
	>100 μm (c)		0

Powyższe dane w Tablicy 4 wskazują na wielkość rozdrobnienia kropeł wody w otrzymanej mikroemulsji. W badanej próbce produktu dominują krople o wielkości 5 μm i poniżej (dolna granica metody pomiaru) do 15 μm .

Wytworzone paliwo mikroemulsyjne badane było pod względem trwałości mikroemulsji. W tym celu próbka paliwa ochłodzona została do – 15°C. W tej temperaturze paliwo zakrzepło. Po doprowadzeniu próbki do temperatury pokojowej paliwo ponownie stało się jednorodne i przezroczyste. Następnie próbka została poddana badaniu trwałości mikroemulsji w czasie przechowywania. Po 2 latach przechowywania próbka jest jednorodna i przezroczysta.

5. Wnioski

W efekcie realizacji pracy stwierdzono, że :

1. Paliwa emulsyjne są najbardziej skutecznym sposobem obniżania emisji NOx z pojazdów samochodowych. Z tego powodu paliwa emulsyjne są propagowane do zasilania silników wysokoprężnych autobusów komunikacji miejskiej.
2. Paliwa będące makroemulsjami charakteryzują się szeregiem niekorzystnych właściwości, do których zaliczyć należy ograniczoną stabilność emulsji,

nieakceptowane właściwości niskotemperaturowe oraz silną tendencją do wywoływania korozji metali.

3. W efekcie badań opisanych w literaturze zwłaszcza amerykańskiej stwierdzono, że mikroemulsje zachowują walory użytkowe emulsji, przy jednoczesnym zminimalizowaniu ujemnych cech tego rodzaju paliw.
4. Odpowiedni dobór składu i stężenia dodatków emulgujących jest warunkiem uzyskania trwałej mikroemulsji olej napędowy – woda.
5. Opierając się na powyższych wnioskach z przeglądu literatury do badań wybrano dodatek INWEX.
6. Rezultaty przeprowadzonych badań wskazały możliwość wytworzenia mikroemulsji o zawartości wody do 25% v/v przy zastosowaniu dodatku firmy INWEX.
7. Przeprowadzono badania laboratoryjne w rezultacie których opracowano projekt i zbudowano stanowisko do wytwarzania mikroemulsji z wykorzystaniem pakietu dodatków INWEX oraz opracowano procedurę wytwarzania mikroemulsji olej napędowy – woda.

6. Literatura

- [1] Iwona Malina; Formułowanie i ocena mikroemulsji o potencjalnym zastosowaniu w okulistyce; Praca wykonana w Katedrze i Zakładzie Technologii Postaci Leku, Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu i przedstawiona Radzie Wydziału Farmaceutycznego w celu uzyskania stopnia doktora nauk farmaceutycznych.
- [2] Przemysłowe środki smarne, Poradnik, Rozdział XII, Ciecze do obróbki metali.
- [3] Water-in-diesel emulsion and microemulsion fuels - The effect of water on emission levels Anna Lif (Institutionen för kemi-och bioteknik, Teknisk ytkemi) Serie: Licentiatuppsatser vid Institutionen för kemi- och bioteknik, Chalmers tekniska högskola, ISSN 1652-943X Publikationstyp: Licentiatavhandling Förlag: Chalmers University of Technology Förlagsort: Göteborg Publiceringsår: 2008 Språk: engelska Datum för examination: 2008-04-11 Tidpunkt för examination: 14.15 Lokal: KC, Kemigården 4 Inkluderade delarbeten:
- [4] Performance and Emissions Using Water in Diesel Fuel Microemulsion Document Number: 2001-01-3525 Date Published: September 2001 Author(s): Manual A. González - PDVSA Intevep Hercilio Rivas - PDVSA Intevep Xiomara Gutiérrez - PDVSA Intevep.
- [5] Citgo Microemulsion Cuts Nox 25-27%, Pm By 40-52% In Test Diesel Fuel News, Oct 15, 2001 by Jack Peckham.
- [6] Jack Peckham "ASTM emulsions task force aims to solve standards problems". Diesel Fuel News. FindArticles.com. 13 Apr, 2010

- [7] Surfactant composition including ethoxylate of CNSL Date: 09/23/2008
Applicants: Name: Sarin Rakesh City: Faridabad State: Country: IN
Assignees: Organization Name: Indian Oil Corporation Limited City:
Mumbai, Maharashtra State: Country: IN
- [8] WO/2002/059236) STABILIZER BLENDS FOR ALCOHOL IN
HYDROCARBON FUEL
- [9] MICROEMULSION DIESEL FUEL H. S. Kesling, Jr., F. J. Liotta, Jr., and J.
M. McFarland. ARC0 Chemical Company, Research and Development 3801
West Chester Pike Newtown Square, PA 19073-2387.

Dr inż. Wojciech Dzięgielewski, Absolwent Wojskowej Akademii Technicznej, w latach 1989-2000 pracownik badawczo – techniczny WOBR Śl. MPS. Od 2000 do 2005 zastępca dyrektora WOBR Śl. MPS. Aktualnie pracownik badawczo – techniczny ITWL. Doktor nauk technicznych. Przewodniczący KT 176 ds. Techniki Wojskowej i Zaopatrzenia. Specjalista w zakresie paliw i płynów eksploatacyjnych, szczególnie paliw lotniczych i biopaliw.