

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10L 1/32

B01F 5/10



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99802780.4

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1224680C

[22] 申请日 1999.12.8 [21] 申请号 99802780.4

[30] 优先权

[32] 1998.12.8 [33] FR [31] 98/15625

[86] 国际申请 PCT/FR1999/003055 1999.12.8

[87] 国际公布 WO2000/034419 法 2000.6.15

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.8

[71] 专利权人 埃尔弗安塔法国公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 C·麦格宁 J-B·普鲁德豪姆

P·舒尔茨

审查员 黄志洪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

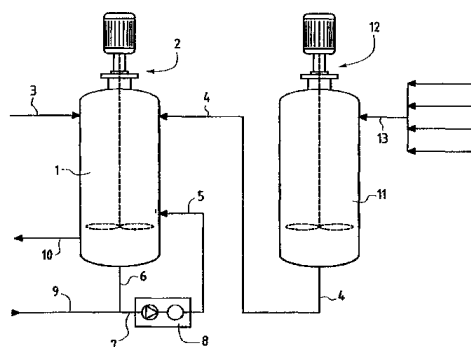
代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称 乳化燃料的制备方法及其装置

[57] 摘要

本发明涉及乳化燃料，也就是说制备用于驱动内燃机或能量生产设备的瓦斯油包水或汽油包水乳液的制备方法。本发明目的在于能够以工业规模制备稳定至少四个月、其外相为有机相、内相是水相的乳液。该目的通过本发明的方法实现，该方法在于将有机相，水相和添加剂混合，将含有有机相和添加剂的体积为 V 的液体按流量 Q_c 在均质容器内循环，以便使该液体均质化，所述流量 Q_c 具有比值 $Q_c/V \geq 100h^{-1}$ ，使所述均质液体在一个外部支回路中循环，该支回路有一个流量为 $Q_{c_{irc}}$ 的乳化系统，流量 $Q_{c_{irc}}$ 具有比值 $V/Q_{c_{irc}} = 0$ 至 $2h$ 的关系，和在乳化系统上游为支回路供水，直至获得理想的乳液存储稳定性为止。本发明还涉及用于实施该方法的装置。



1. 一种以工业规模制备水/有机化合物乳化燃料的方法，其外相为有机相并且含有少于 20 % (体积) 水和至少一种形成乳液所需要的添加剂，该方法的特征在于它主要包括：

1) 将添加剂引入一个装有至少一个泵送式轴流搅拌器的容器中，该容器中含有至少一种有机化合物，

2) 利用搅拌器将得到的体积为 V 的有机化合物/添加剂的液体均质化，从而使比值 Q_c/V 为：

$$Q_c/V \geq 100h^{-1},$$

Q_c 是液体在容器内循环的流量，

3) 使由搅拌器均质化以后的液体在与容器相通的支回路中循环，并使该液体以一定的流量通过至少一个设置在所述回路中的乳化系统，所述流量具有下述比值关系 $V/Q_{c\text{circ}}$ ：

$$0h < V/Q_{c\text{circ}} \leq 2h,$$

其中 $Q_{c\text{circ}}$ 是液体在支回路中的流量，

4) 在乳化系统上游为支回路提供形成乳液所必须的水相，

5) 最后在容器中保持均质化，保持液体在支回路中进行循环，直至得到存储乳液所需要的稳定性为止。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中步骤 2) 中的比值 Q_c/V 为 $Q_c/V \geq 250h^{-1}$ 。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其中步骤 2) 中的比值 Q_c/V 为 $1000h^{-1} \geq Q_c/V \geq 300h^{-1}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中步骤 3) 中的比值 $V/Q_{c\text{circ}}$ 为 $0h < V/Q_{c\text{circ}} \leq 1.8h$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其中步骤 3) 中的比值 $V/Q_{c\text{circ}}$ 为 $0h < V/Q_{c\text{circ}} \leq 1.5h$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于该方法包括一个在步骤 1 之前的步骤 1p，在该步骤中，按照添加剂粘度逐渐减小的顺序在至

少一种溶剂中稀释这些添加剂，在一个装有至少一个泵送式轴流搅拌器的容器中进行稀释，该容器也可以装有加热和/或冷却设备。

7.根据权利要求6所述的方法，其特征在于在步骤1p中所用的溶剂选自用于形成乳液的有机化合物或相对于其它添加剂来讲具有足够溶剂特性的添加剂。

8.根据权利要求7所述的方法，其中所述用于形成乳液的有机化合物为醇、酮、酯或醚类溶剂。

9.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于用于乳化燃料的有机化合物选自石油、汽油、煤油、粗柴油或家用油，这些有机化合物可以添加含氧化合物，对于汽油来讲添加甲基叔戊基醚或甲基叔丁基醚，对于瓦斯油来讲添加二甲醚、二甲氧基甲烷或三乙氧基丙烷、或者精炼或未精炼过的植物油或动物油或其酯化过的衍生物。

10.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于按照流量 Q_e 将水相喷射到均质液体中，流量 Q_e 与该容器中的液体循环流量 Q_c 成正比，比值 Q_e/Q_c 为0至1。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于按照流量 Q_e 将水相喷射到均质液体中，比值 Q_e/Q_c 为0.05至0.20。

12.用于实施权利要求1-11中任一项的方法的装置，其特征在于该装置包括一个带有一个轴流搅拌器(2)的封闭容器(1)，该容器包括三个分别用于有机化合物、添加剂和乳液的流体输入管道(3)、(4)和(5)，和一个流体输出管道(6)，也可以有一个加热和/或冷却系统，其中管道(5)和(6)与限定一个支回路的循环管道(7)相连，该回路包括一个水的输入管道(9)、一个乳化系统(8)和一个排放乳化燃料的管道(10)，其中管道(10)设置在容器(1)上或设置在支回路(5, 6, 7)中，使其处于乳化系统(8)的上游或下游。

13.根据权利要求12所述的装置，其特征在于管道(4)可以喷射最初在一个第二容器(11)中制备和均质过的添加剂混合物，第二容器带有一个用于确保所述添加剂混合物均质化的轴流搅拌器(12)，并包括混合物的输入管道(13)和输出管道(4)，也可以有一个加热和/或冷却该容

器的系统。

14.根据权利要求 12 或 13 所述的装置，其特征在于容器(1)和(11)中分别带有能够相对于它们的转轴进行纵向搅拌的搅拌器(2)和(12)，这些搅拌器纵向搅拌产生规定的可变剪切率。

15.根据权利要求 12 或 13 所述的装置，其特征在于乳化系统(8)包括至少一个乳化泵和/或一个或多个动力混合器，这种混合器带有间隙固定或可变的转子/定子，其转速达每分钟 2000 转或更高。

16.根据权利要求 12 或 13 所述的装置，其特征在于作为替代方式，在所述乳化系统的下游或上游设置一个或多个静态混合器和/或一个或多个其它利用超声和/或微波根据机械方式运行的乳化器。

17.根据权利要求 12 或 13 所述的装置，其特征在于在回路(7)的喷水管上安装至少一个水滴分散系统。

18.权利要求 1-11 的方法在制备油包水乳化燃料方面的用途。

19.根据权利要求 18 所述的用途，其制备用于固定或运输内燃机燃烧的瓦斯油包水或汽油包水乳液。

乳化燃料的制备方法及其装置

本发明涉及乳化燃料的制备方法，也就是说制备含水和至少一种有机化合物的乳化混合物的方法，以便将其作为别的液体燃料，具体地说作为石油燃料和家用燃料加以分配。在这些燃料中，有机相是石油产品，植物油或动物油或其它所有主要用于机动车和家用锅炉的燃料，更普遍地是用于驱动内燃机等燃料以及能量生产设备的燃料。本发明还涉及固定或移动工业单元形式的在工业上实施该方法的装置。

乳化燃料的应用对于本领域技术人员属于公知内容，但是因为所用燃料的乳液稳定性较差，所以很难使用。这类乳液的存储稳定性由法国工业部中烃管理部门限定。根据这种管理，如果在至少四个月以后没有发现任何析相作用，则认为瓦斯油中的水性乳液在常温下可以稳定存储。

为此，德国专利 DE19704874, DD216863 和国际专利 W095/33023 专门介绍了获得燃料乳液的方法和装置，这些乳液装在狄赛尔陆用车辆上。通过将一些组分混合后再在车辆上将这种混合物乳化即可得到这类燃料。所描述的乳液是其外相可以为水相的乳液，如 DE19704874 所述的那样，以后可以通过稀释方法将这种含水外相转变成有机相。W095/33023 描述的乳液含有少于 20% (体积) 水，水相构成外相。

同样，在专利申请 W092/11927 中，涉及制备含有 40 - 80% (体积) 水的乳液，这种制备方法在于分别制备燃料/乳化剂混合物和水/乙醇混合物，将这两种混合物引入循环回路中的两个不同的部位，该循环回路中有一个进行乳化的泵，泵的作用也是使所述回路中的所有混合物进行循环。将形成的浓缩乳液收集在回路的另一高度。

在专利申请 W095/27021 中，请求保护一种乳化的烃水溶液燃料，其中含有 20 - 80% (体积) 水，含有 2 - 20% (体积) 醇，水构成乳液的外相，其余由烃和非离子乳化剂构成。在该申请中，烃是汽油，煤油，

粗柴油，合成燃料或植物油或动物油的衍生物。另外该申请还请求保护零散制备这种可以至少稳定三个月的乳化燃料的方法，这种燃料一方面包括烃和乳化剂的混合物，另一方面包括水和醇的混合物。

但是在这些专利申请中，没有一份描述其中乳液外相由有机相构成的稳定乳化燃料的工业化制备方法。然而，由于燃料与处在油箱与发动机燃料输入系统之间的设备具有相容性，所以最好使用其外相与这些已定好尺寸的设备所用的燃料的外相相同的燃料。在外相是水溶液的乳化烃的情况下，会突然发生金属表面的腐蚀现象和/或弹性材料的过早磨损的现象。此外，油包水乳液的燃烧与水包油乳液的燃烧相比得到改进，其原因在于分散在油中的水滴会急剧蒸发，这明显地促进烃在燃烧室中分散(M, Tsukuhara 和 Coll 的 SAE 890449 和 SAE 920464, Sawa 和 Coll 的 SAE 920198)。

本申请人在国际专利申请 W097/34969 中提出了这样一种碳氢燃料。

本发明旨在提供这样的乳化燃料，该燃料的外相是有机化合物，并能够稳定存在足够长的时间，例如多于四个月，从而可以将其以工业数量存储，以后再将它们作为待泵送的碳氢燃料或燃料进行分配。

因此本发明的目的在于提供一种用工业规模制备水/有机化合物乳化燃料的方法，该燃料的外相为有机相，含有少于 20% (体积)水和至少一种形成乳液所需要的添加剂，

该方法的特征在于它主要包括：

1) 将添加剂引入一个装有至少一个泵送式轴流搅拌器的容器中，该容器中含有至少一种有机化合物，

2) 利用搅拌器将获得的 V 体积液体有机化合物/添加剂的均质化，从而使比值 Q_c/V 为：

$$Q_c/V \geq 100h^{-1},$$

$$\text{优选 } Q_c/V \geq 250h^{-1},$$

$$\text{最好是 } 1000h^{-1} \geq Q_c/V \geq 300h^{-1},$$

Q_c 是液体在容器内循环的流量。

3] 使由搅拌器均质化以后的液体在通向容器的支回路中循环, 并使该液体以一定流量通过至少一个设置在所述回路中的乳化系统, 所述流量具有如下 V/Q_{circ} 比值关系:

$$0h < V/Q_{\text{circ}} \leq 2h,$$

$$\text{优选 } 0h < V/Q_{\text{circ}} \leq 1.8h,$$

$$\text{最好是 } 0h < V/Q_{\text{circ}} \leq 1.5h,$$

其中 Q_{circ} 是液体在支回路中的流量。

4] 在乳化系统上游为支回路提供形成乳液所需的含水相,

5) 最后在槽中保持均质化, 保持液体在支回路中进行循环, 直至得到存储乳液所需要的稳定性为止。

本发明的制备方法可以按照工业规模制备乳液, 在制备过程中对容器中水/均质液体的比值进行调节, 从而在最后的燃料乳液中得到理想的含水量。

为了获得优质并且不随时间变化的稳定存在的乳液, 制备均质的有机化合物/添加剂的液体和用水对液体进行乳化的步骤是很重要的, 甚至是极为重要的。这样就可以在均质化步骤和乳化步骤中对得到的液体在均质容器中加热和冷却。

根据一个优选实施模式, 本发明方法包括一个在步骤 1 之前的步骤 1p, 在该步骤中, 将乳化需要的添加剂与至少一种溶剂混合。

步骤 1p 中的添加剂混合物最好通过在至少一种溶剂中稀释添加剂后获得, 开始时对最粘的添加剂稀释, 最后对最不粘的添加剂稀释, 每一次稀释最好在一个装有至少一个目的在于达到充分均化效果的泵送式轴流搅拌器的容器中进行, 该容器也可以装有对其进行加热和冷却的设备, 从而改善其稀释能力和均质性。

在将添加剂和有机化合物引入均质容器和使它们均质化的步骤中, 必须使添加剂分散到用均质方式得到的所有液体中, 以便在添加水时, 使形成乳液及使乳液得以维持所需要的所有添加剂在所有有机化合物中均以足够并且相同的数量存在。但是也不排除将能够改善本发明燃料的一种或多种所需特性的添加剂引入形成的乳液中, 也可以引入有

机相中，或是引入水相中。

在本发明范围内，在步骤 1p 中所用的溶剂选自至少一种用于形成乳液的有机化合物、醇，酮，酯或醚类溶液、或相对于其它添加剂来讲具有足够溶剂特性的乳液添加剂。

本发明的有机化合物选自石油，汽油，煤油，粗柴油，家用油燃料，这些产品可以添加含氧化合物，对于汽油来讲添加 TAME（甲基叔戊基醚）或 MTBE（甲基叔丁基醚），对于瓦斯油来讲添加 DME（二甲醚），DMM（二甲氧基甲烷）或 TEP（三乙氧基丙烷），或精炼或未精炼过的植物油或动物油，或其酯化衍生物。

根据本发明的优选特征，乳化系统包括至少一个可以使液体在支回路中循环的设备。

按照流量 Q_e 将水相喷射到有机化合物/添加剂的均质液体中，流量 Q_e 与该容器中的容积为 V 的液体循环时的流量 Q_c 成正比，比值 Q_e/Q_c 为 0 至 1。

比值 Q_e/Q_c 最好为 0.05 至 0.20。

这种水相还可以含有专门用来防止水污染的添加剂如生物杀伤剂或尤其是冬天用于防止水结晶和破乳的防冻剂。

本方法特别适用于制备油包水乳化燃料，尤其是制备水/瓦斯油或水/汽油的乳液，这些乳液用于机动车，特别是城市运输汽车上设置的内燃机中的燃烧过程，对于这些汽车来讲，特别希望减少因对碳氢燃料的直接作用排放出的污染。同样，可以考虑在铁路或海洋的应用中使用这类碳氢燃料，也可以考虑在热电厂的固定锅炉或柴油机中使用这类碳氢燃料。

本发明的第二个目的在于提供一种实施上述方法的装置，其特征在于该装置包括一个带有一个轴流搅拌器（2）的闭合容器（1），该容器包括三个流体输入管道（3），（4）和（5），这三个管道分别用于有机化合物，添加剂和乳液，该容器还包括一个流体输出管道（6），也可以有一个加热和/或冷却系统，管道（5）和（6）与一个限定支回路的循环管道（7）相连，该回路包括一个水的输入管道（9），一个

乳化系统(8)和一个排放乳化燃料的管道(10)。管道(10)可以设置在容器(1)上,也可以设置在支回路(7)中,使其处于乳化系统(8)的上游或下游。

在本发明的装置中,管道(4)可以喷射最初在第二个容器(11)中制备和均质处理过的添加剂混合物,第二个容器带有一个用于确保使所述添加剂混合物均质化的轴流搅拌器(12),并包括混合物的输入管道(13)和输出管道(4),也可以有一个加热和/或冷却所述容器(11)的系统。可以对加热和/或冷却进行任何形式适用于工业规模容器的隔热。管道(3)和(4)可以合并成一个,用作容器(1)中的有机化合物和/或添加剂的入口。

在容器(1)和(11)中,搅拌器(2)和(12)应当能够对所装的所有液体进行均质化,并促使液体在容器中循环,而且不会在两个位置之间产生剪切梯度,也就是说按照预定的可调节的剪切率进行均质处理。最好选择轴流搅拌器作为搅拌器(2)和(12),这种搅拌器可以相对于转轴以高的抽吸能力进行纵向搅拌。

本发明的乳化系统(8)包括至少一个乳化泵和/或一个或多个动力混合器,这种混合器带有间隙(固定或可变的)很小的转子/定子,其转速很高,也就是说每分钟2000转以上。

在该乳化系统的下游或上游或在其它部位,可以在支回路(5, 6, 7)上设置一个或多个静态混合器和/或一个或多个其它利用可以促进乳液形成的超声和/或微波根据机械方式运行的乳化器。

为了促使油中的水滴分散,可以在喷水管上安装至少一个水滴分散系统,例如一根套管或一个烧结金属或不锈钢丝制成的分配器,分配器上有许多孔径为1微米到几十微米的很细的孔。

附图的简单描述

唯一的附图是本发明装置的优选实施方案的简单视图。

在下面的描述中,为了说明碰到的问题和制备受到的限制,给出一些能够获得经适当乳化过的稳定燃料的实施例,但这些实施例不能用来限制本发明的范围。

实施例 1

该实施例描述根据本发明方法在实验室中制备水/瓦斯油乳液的过程。

在 1.5 升的筒形烧杯中倒入 22.9g 例如在申请文件 W097/34969 中介绍的添加剂混合物，然后倒入 673.1g 符合欧洲 EN590 标准规范的瓦斯油。再将 104g 水倒入第二个烧杯中。

将一个带有电机 T50 和转子-定子 S50 N-G45FF 的 Ultra-Turrax 涡轮机放入第一个烧杯中，然后使该涡轮机按照最大速率，即每分钟 10000 转的速率转动，将混合物均质处理几秒钟。然后非常快地将第二个烧杯中的水倒入已经搅拌过的混合物中，再将其搅拌 5 分钟，这样构成的乳液温度不超过 50℃。

这样在实验室中得到的乳液在 15 - 25℃ 的环境温度下稳定存储四个月以上，不会出现任何分层或沉积。

实施例 2

该例子用于描述按照工业规模获得乳液的最佳条件，所得到的乳液与例子 1 中在实验室得到的乳液的稳定性相同。

在如唯一的附图所示的某个工业单元内制备各种乳液。其组成与实施例 1 中描述的相同。

搅拌器 (2) 是 MM 多级 MIXEL 型搅拌器，该搅拌器带有三叶原动机。

对两个搅拌系统 (8) 进行试验：

- BF150 精细破碎机，后面称作 A，售自 Pierre GUERIN TECHNOLOGIES。该破碎机是具有转子/定子并且其间隙可变的胶质破碎机。

- MS 型动力均质机，售自 Silverson，后面称作 B，其间隙固定。

在表 1 中，重新集中了容器 (1) 内和支回路 (7) 中液体的循环特征，支回路 (7) 将乳液送回容器 (1) 中。

表 1

制备	乳化系统	Q_c/V (h^{-1}) (容器)	V/Q_{circ} (h) (支回路)	产量 (m^3/h)	存储稳定性 (星期)
1	B	250	0.5	7	18
2	B	0	0.5	0	<1
3	B	250	1	2	17
4	B	850	0.25	10	24
5	B	50	0.5	0	17
6	B	850	2.2	0	<1
7	A	340	1	4	21
8	A	250	1.4	1.5	20
9	A	0	1	0	<1
10	A	110	1.4	0.5	20
11	A	50	1.4	0	<1
12	A	340	2	0	<1

其中 Q_c 是槽内的循环流量，通常为 $Q_c = 1.5 N_{qp} \times N \times D^3 \times 60$

N_{qp} 是抽吸次数， N 是槽的搅拌转速， D 是该槽的直径。

V 是制备乳液期间均质容器 (2) 中所含的液体体积， Q_{circ} 是液体在容器 (1) 的外面在唯一附图的乳化系统 (8) 下游的支回路中循环的流量。

这些字母的意思在 “Techniques de l’Ingenieur” 中由 M. Roustand 和 J. C Pharamond 的文章 (A-5900 和 A-5902) 中给出。

根据表 1 发现，如果在槽中没有搅拌，就不可能得到稳定的乳液。此外，不管所用的乳化系统如何，为了改善乳液的稳定性和提高工业制备装置中的乳液产量，重要的是比值 Q_c/V 应大于 100，容器外的乳化时间或循环时间少于 1.5 小时。

