



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109897700 A

(43)申请公布日 2019.06.18

(21)申请号 201910124347.X

B01J 19/00(2006.01)

(22)申请日 2019.02.19

(71)申请人 南京科技职业学院

地址 210048 江苏省南京市江北新区欣乐路188号

(72)发明人 陈金芝 岳子玲 高强 魏梦慧  
杨溧阳 许凯旋 王云鹤 顾宝博  
王虎虎

(74)专利代理机构 南京聚匠知识产权代理有限公司 32339

代理人 裴咏萍

(51)Int.Cl.

C10L 1/30(2006.01)

C10L 10/00(2006.01)

C10L 10/02(2006.01)

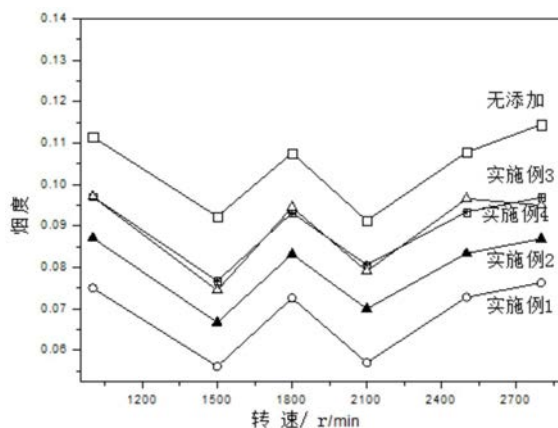
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

## (54)发明名称

一种铁基纳米材料及其应用

## (57)摘要

本发明公开了铁基纳米材料及其应用,该铁基纳米材料通过微通道反应器制备,该微通道反应器沿溶液流动方向至少包括依次相连的I段、II段、III段;具体制备工艺如下:在I段中进行沉淀反应;在II段中进行分散;在III段中进行长链有机酸改性油溶;最后收集微通道反应器中的反应溶液,静置分层,取油相即得。本发明采用微通道反应器进行反应控制,能够实现连续式产生,且缩短了反应时间,提高了工艺的稳定性;同时通过分散剂对沉淀固体物分散,结合液体流速的控制避免了沉淀物在微通道反应器形成堵塞。



1. 一种铁基纳米材料,其特征在于,所述铁基纳米材料通过微通道反应器制备,该微通道反应器沿溶液流动方向至少包括依次相连的I段、II段、III段;所述铁基纳米材料通过以下方法制备:

(1) 沉淀步骤:将可溶性铁盐的水溶液和碱性水溶液分别由I段入口处泵入微通道反应器的I段中进行沉淀反应,控制溶液的泵入速度使得可溶性铁盐的水溶液和碱性水溶液混合后的溶液在I段中的行程时间为5-25s,并控制I段中的反应温度为0-50℃;

(2) 分散步骤:在微通道反应器的II段入口处泵入分散剂溶液;

(3) 油溶步骤:在微通道反应器的III段入口处泵入长链有机酸的油相溶液进行改性反应,控制油相溶液的泵入速度使得混合后的溶液在III段中的行程时间为15-40s,并控制III段中的反应温度为50-90℃;

(4) 收集微通道反应器中的反应溶液,静置12-24h,分层,所得油相即为铁基纳米材料溶液;

所述步骤(1)中的可溶性铁盐的水溶液、碱性水溶液,步骤(2)中的分散剂,步骤(3)中的长链有机酸的油相溶液持续泵入,直至制备过程结束。

2. 根据权利要求1所述的铁基纳米材料,其特征在于:控制各步骤中溶液的泵入速度,使得单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂的摩尔比为100:110-250。

3. 根据权利要求2所述的铁基纳米材料,其特征在于:控制各步骤中溶液的泵入速度,使得单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:110-250:90-200。

4. 根据权利要求3所述的铁基纳米材料,其特征在于:控制各步骤中溶液的泵入速度,使得单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:174:144。

5. 根据权利要求4所述的铁基纳米材料,其特征在于:所述可溶性铁盐采用硝酸铁、硫酸铁或氯化铁;所述碱性水溶液采用氨水或氢氧化钠水溶液;所述分散剂采用十二烷基苯磺酸钠、醋酸、乳酸、EDTA、乙醇酸、乙醇胺、分子量为800-2000的聚乙二醇中的一种或多种混合;所述长链有机酸采用C8-C18的饱和脂肪酸;所述油相溶液采用长链脂肪烃溶剂D60或D80。

6. 根据权利要求5所述的铁基纳米材料,其特征在于:所述步骤(1)中I段中的温度控制在10-20℃;所述步骤(2)中II段的温度控制在25-35℃;所述步骤(3)中III段的温度控制在70-80℃。

7. 根据权利要求6所述的铁基纳米材料,其特征在于:所述步骤(2)中控制分散剂溶液的泵入速度使得混合后的溶液在II段中的行程时间为5-10s。

8. 权利要求1至7任一所述铁基纳米材料在柴油添加剂方面的应用。

## 一种铁基纳米材料及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于燃油添加剂领域,具体涉及一种采用微通道反应器制备得到的铁基柴油添加剂。

### 背景技术

[0002] 柴油发动机因柴油在燃烧室内富氧且不均匀燃烧的特性,导致其尾气中污染物主要为氮氧化物和PM颗粒物。采用添加包括降凝剂、稳定剂、乳化剂、清净剂、十六烷值改进剂在内的各类市场上常见柴油添加剂产品,可改善油料品质促进燃烧,提高燃油经济性,但对尾气污染物排放实际影响较小。

[0003] 目前国外普遍采用的是向油品中添加金属元素Ce和Fe,用以降低柴油尾气中碳烟颗粒物的排放。其中铁基柴油添加剂中,国外目前较为普遍采用的是第三代铁基纳米材料技术,以润英联公司的F7994(产品型号)和罗地亚Eolys系列的Powerflex(产品型号)为代表。目前国内相应的专利方法仍然停留在第二代技术,即向柴油中添加有机铁(二茂铁类物质,CN201710312200.4、CN108795512A等),以及增加柴油中含氧有机物的含量(如醚类、酯类、醇类化合物,CN108342235A、CN107653009A等)来降低尾气碳烟含量。

[0004] 作为一种新型反应器技术,微通道反应器可以广泛用于化学反应合成工艺和纳米材料的制备。微通道反应器中分子间反应传质速度加快且反应控温更精确,强化了传质和传热过程,可大幅降低反应时间到秒或分钟级,并且避免了釜式反应器中反应物浓度随反应时间变化的缺点,工艺稳定,产品批次稳定性高。铁基纳米材料的制备过程中会有固体沉淀产生,所以采用微通道反应器制备铁基纳米材料容易造成微通道反应器管路堵塞,影响工艺进行。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的缺陷,提供一种能够连续式生产,反应时间短,且工艺稳定可控的铁基纳米材料。

[0006] 为了达到上述目的,本发明提供了一种铁基纳米材料,该铁基纳米材料通过微通道反应器制备,该微通道反应器沿溶液流动方向至少包括依次相连的I段、II段、III段;具体制备工艺如下:

[0007] (1) 沉淀步骤:将可溶性铁盐的水溶液和碱性水溶液分别由I段入口处泵入微通道反应器的I段中进行沉淀反应,控制溶液的泵入速度使得可溶性铁盐的水溶液和碱性水溶液混合后的溶液在I段中的行程时间为5-25s,并控制I段中的反应温度为0-50℃;

[0008] (2) 分散步骤:在微通道反应器的II段入口处泵入分散剂溶液;

[0009] (3) 油溶步骤:在微通道反应器的III段入口处泵入长链有机酸的油相溶液进行改性反应,控制油相溶液的泵入速度使得混合后的溶液在III段中的行程时间为15-40s,并控制III段中的反应温度为50-90℃;

[0010] (4) 收集微通道反应器中的反应溶液,静置12-24h,分层,所得油相即为铁基纳米

材料溶液；

[0011] 其中，步骤(1)中的可溶性铁盐的水溶液、碱性水溶液，步骤(2)中的分散剂，步骤(3)中的长链有机酸的油相溶液持续泵入，直至制备过程结束。

[0012] 进一步的，控制各步骤中溶液的泵入速度，使得单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂的摩尔比为100:110-250。

[0013] 进一步的，控制各步骤中溶液的泵入速度，使得单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:110-250:90-200，优选100:174:144。

[0014] 其中，可溶性铁盐采用硝酸铁、硫酸铁或氯化铁(浓度为0.1-0.5mol/L)；碱性水溶液采用氨水或氢氧化钠水溶液(浓度为0.1-0.5mol/L)；分散剂采用十二烷基苯磺酸钠、醋酸、乳酸、EDTA、乙醇酸、乙醇胺、分子量为800-2000的聚乙二醇中的一种或多种混合；长链有机酸采用C8-C18的饱和脂肪酸；油相溶液采用长链脂肪烃溶剂D60或D80，优选的，长链有机酸的油相溶液中长链有机酸的浓度为10wt%。。

[0015] 进一步的，步骤(1)中I段中的温度控制在10-20℃；步骤(2)中II段的温度控制在25-35℃；步骤(3)中III段的温度控制在70-80℃。

[0016] 优选的，步骤(2)中控制分散剂溶液的泵入速度使得混合后的溶液在II段中的行程时间为5-10s。

[0017] 本发明还提供了上述铁基纳米材料在柴油添加剂方面的应用。

[0018] 本发明相比现有技术具有以下优点：

[0019] 本发明采用微通道反应器进行反应控制，能够实现连续式产生，且缩短了反应时间(溶液在反应器内的总停留时间为25-70s)，提高了工艺的稳定性。

[0020] 本发明通过分散剂对沉淀固体物分散，结合液体流速的控制避免了沉淀物对微通道反应器的堵塞；同时利用长链有机酸对沉淀后制备得到的纳米氢氧化铁进行改性，使其能够稳定存在于油相溶液中。

[0021] 本发明制备得到的铁基纳米材料油相溶液可用于柴油添加剂，可有效催化降低柴油的起燃温度，有效减少柴油发动机尾气中颗粒物的排放，并能稳定存放1.5年后油性溶液无团聚沉淀。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1制备得到的油性样品中铁基纳米材料的透射电镜照片；

[0023] 图2为本发明实施例1制备得到的油性样品中铁基纳米材料的粒径分布测试图；

[0024] 图3为本发明各实施例所得油性样品与市售国五0号柴油混合后(最终燃油中Fe元素含量25ppm)及无添加(不含任何添加剂)的普通柴油的发动机尾气烟度对比示意图(滤纸烟度计,扭矩100N·m作为试验测试工况)。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。

[0026] 以下实施例中所用微通道反应器的内管径为0.1-6mm。

[0027] 实施例1

[0028] 沉淀步骤：将0.15mol/L硝酸铁水溶液、0.2mol/L氨水分别以18ml/min,70ml/min

的恒定流速(该步骤中以及以下步骤中添加的各溶液的流速可根据微通道反应器的大小,在保证混合溶液在每段中的行程时间的前提下进行调控),泵入微通道反应器的I段中混合进行沉淀反应。混合溶液在I段中的行程时间为5.5s,反应温度15℃,反应后体系pH值10。

[0029] 分散步骤:向微通道反应器的II段中泵入1mol/L醋酸水溶液,流速4.7ml/min。泵入醋酸之后的总混合溶液在II段中的行程时间为5.2s,并控制II段中的温度为30℃。

[0030] 油溶步骤:向微通道反应器的III段中泵入异辛酸的D80航煤溶液,浓度为10wt%,泵入速度为7ml/min。泵入有机酸之后的总混合溶液在III段中的行程时间19.3s,并控制III段中的反应温度为75℃。

[0031] 各步骤中的原料按照预定流速持续泵入,直至该生产阶段所需制备量的产物铁基纳米材料对应的原料全部泵入完成。

[0032] 收集微通道反应器反应完成后的混合溶液,所得混合溶液经静置16h分液,油相中含有铁基纳米材料可用于柴油添加剂。

[0033] 该实施例中,单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:174:144。

[0034] 最终油相产品中Fe元素的含量为0.020g/mL。

[0035] 取该实施例制备得到的油相样品进行铁基纳米材料检测:从图1的透射电镜照片可以看出,所得铁基纳米材料的粒径大致为10-15nm。图2所示为实施例1所得铁基纳米材料的粒径分布测试图,平均粒径13nm。

[0036] 从图1、图2综合可知所得油相样品中铁基材料粒径为纳米级别,且粒度分布均匀、集中,无明显团聚现象。

[0037] 实施例2

[0038] 沉淀步骤:将0.4mol/L硝酸铁水溶液、0.2mol/L氨水分别以3ml/min,40ml/min的恒定流速,泵入微通道反应器的I段中混合进行沉淀反应。混合溶液在I段中的行程时间为22.3s,反应温度0℃,反应后体系pH值11。

[0039] 分散步骤:向微通道反应器的II段中泵入0.2mol/L乳酸水溶液,流速8.2ml/min。泵入醋酸之后的总混合溶液在II段中的行程时间为9.4s,并控制II段中的温度为45℃。

[0040] 油溶步骤:向微通道反应器的III段中泵入碳十四酸的D80航煤溶液,浓度为10wt%,泵入速度为3.2ml/min。泵入有机酸之后的总混合溶液在III段中的行程时间35.3s,并控制III段中的反应温度为55℃。

[0041] 各步骤中的原料按照预定流速持续泵入,直至该生产阶段所需制备量的产物铁基纳米材料对应的原料全部泵入完成。

[0042] 收集微通道反应器反应完成后的混合溶液,所得混合溶液经静置13h分液,油相中含有铁基纳米材料可用于柴油添加剂。

[0043] 该实施例中,单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:137:94。

[0044] 最终油相产品中Fe元素的含量为0.020g/mL。

[0045] 取该实施例制备得到的油相样品进行铁基纳米材料检测:所得铁基纳米材料的平均粒径为22nm,且粒度分布均匀、集中,无明显团聚现象。

[0046] 实施例3

[0047] 沉淀步骤:将0.25mol/L硫酸铁水溶液、0.5mol/L氨水分别以8ml/min,320ml/min的恒定流速,泵入微通道反应器的I段中混合进行沉淀反应。混合溶液在I段中的行程时间为12s,反应温度45℃,反应后体系pH值9。

[0048] 分散步骤:向微通道反应器的II段中泵入0.5mol/L EDTA水溶液,流速9ml/min。泵入醋酸之后的总混合溶液在II段中的行程时间为9.8s,并控制II段中的温度为15℃。

[0049] 油溶步骤:向微通道反应器的III段中泵入异硬脂酸的D80航煤溶液,浓度为10wt%,泵入速度为25ml/min。泵入有机酸之后的总混合溶液在III段中的行程时间19.5s,并控制III段中的反应温度为85℃。

[0050] 各步骤中的原料按照预定流速持续泵入,直至该生产阶段所需制备量的产物铁基纳米材料对应的原料全部泵入完成。

[0051] 收集微通道反应器反应完成后的混合溶液,所得混合溶液经静置16h分液,油相中含有铁基纳米材料可用于柴油添加剂。

[0052] 该实施例中,单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:113:176。

[0053] 最终油相产品中Fe元素的含量为0.008g/mL。

[0054] 取该实施例制备得到的油相样品进行铁基纳米材料检测:所得铁基纳米材料的平均粒径为28nm,且粒度分布均匀、集中,无明显团聚现象。

[0055] 实施例4

[0056] 沉淀步骤:将0.2mol/L氯化铁水溶液、0.1mol/L氢氧化钠水溶液分别以5ml/min,36ml/min的恒定流速,泵入微通道反应器的I段中混合进行沉淀反应。混合溶液在I段中的行程时间为23.4s,反应温度40℃,反应后体系pH值9。

[0057] 分散步骤:向微通道反应器的II段中泵入0.3mol/L乙醇酸水溶液,流速8ml/min。泵入醋酸之后的总混合溶液在II段中的行程时间为9.8s,并控制II段中的温度为30℃。

[0058] 油溶步骤:向微通道反应器的III段中泵入异辛酸的D60航煤溶液,浓度为10wt%,泵入速度为3.5ml/min。泵入有机酸之后的总混合溶液在III段中的行程时间27.4s,并控制III段中的反应温度为85℃。

[0059] 各步骤中的原料按照预定流速持续泵入,直至该生产阶段所需制备量的产物铁基纳米材料对应的原料全部泵入完成。

[0060] 收集微通道反应器反应完成后的混合溶液,所得混合溶液经静置20h分液,油相中含有铁基纳米材料可用于柴油添加剂。

[0061] 该实施例中,单位时间内泵入的可溶性铁盐、分散剂、长链有机酸的摩尔比为100:240:194。

[0062] 最终油相产品中Fe元素的含量为0.015g/mL。

[0063] 取该实施例制备得到的油相样品进行铁基纳米材料检测:所得铁基纳米材料的平均粒径为30nm,且粒度分布均匀、集中,无明显团聚现象。

[0064] 效果实施例

[0065] 取各实施例所得油性样品与市售国五0号柴油混合后(最终燃油中Fe元素含量25ppm)及无添加普通柴油发动机尾气烟度对比(滤纸烟度计,扭矩100N·m作为试验测试工况),如图3所示。说明本发明所得油性产品作为柴油添加剂可有效降低柴油发动机尾气中

颗粒物排放。

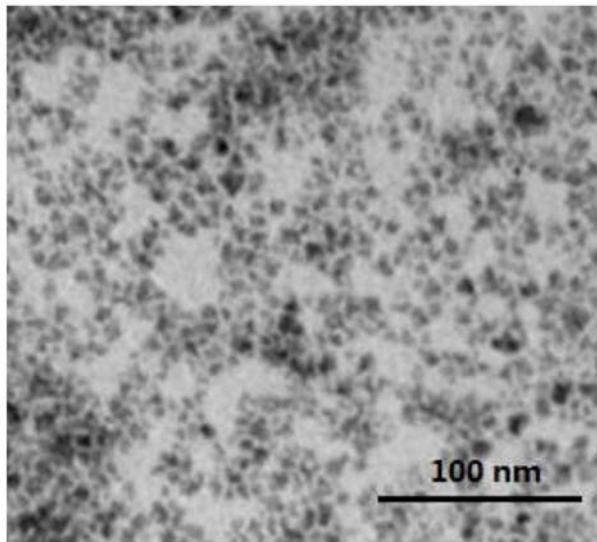


图1

Multimodal Size Distribution:

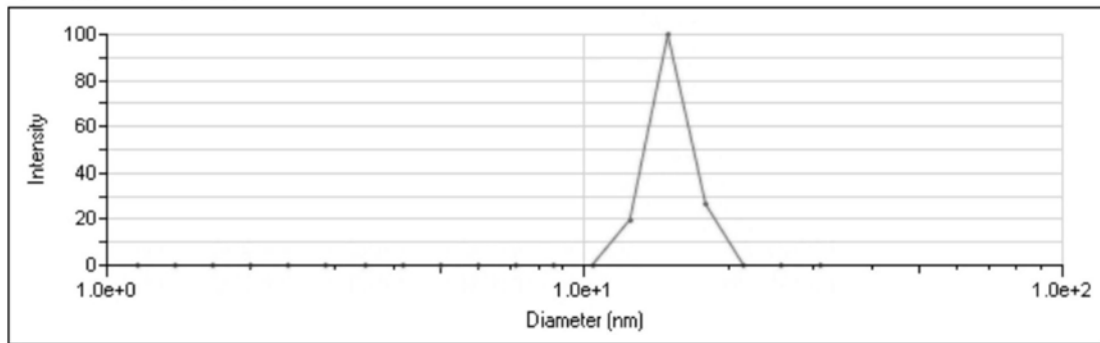


图2



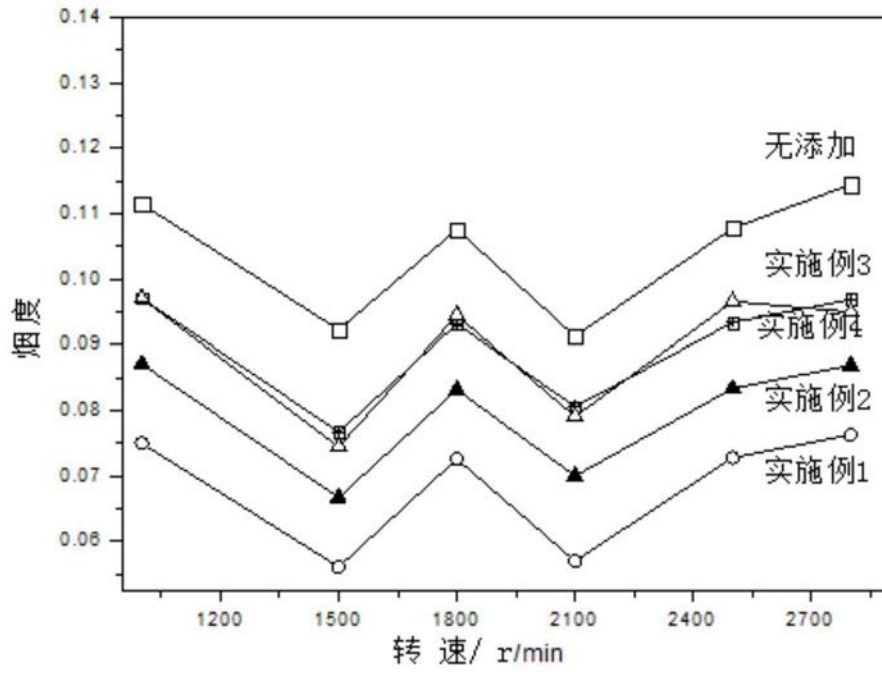


图3