Second Scientific Conference on Modern Technologies in Oil Refining In 14-16/5/2013

To Prepare Special Formula to be Used as Diesel Fuel

Taghreed M. Hameed
Ministry of Science & Technology, Directorate of Materials Research, Petroleum &Petrochemical Research Centre
Laith Hamzah Thuaban
Ministry of Science & Technology, Directorate of Materials Research, Petroleum &Petrochemical Research Centre
Seham Mzher
Ministry of Science & Technology, Directorate of Materials Research, Petroleum &Petrochemical Research Centre
Aqeel Talip Jafar
Ministry of Science & Technology, Directorate of Materials Research, Petroleum &Petrochemical Research Centre
Wurood Ali Aboud
Ministry of Science & Technology, Directorate of Materials Research, Petroleum &Petrochemical Research Centre

ABSTRACT

The basic idea for this research is summarized in preparing special formula consisting of cut hydrocarbon petroleum with pure water and a combination of surface tension materials and the formula prepared in the form of emulsion (diesel-water) which is being stabilized in storage temperature and at temperatures and colliding pressure during use .The prepared emulsion is used in the interior combustion engines to increase the efficiency of fuel and reducing of toxic gases emissions and contaminated particles.

Iraqi diesel fuel product in" Daura Refinery" was selected and the emulsion was prepared by mixing with gradual addition of water to the diesel containing small amounts of (surface- tension) material. In this research variables and optimum conditions of preparation and their impact on stability were studied such as water/diesel ratio, concentration of surfactants, mixing periods and mixing speeds. The physical properties of formula prepared were measured such as density, viscosity and surface tension. The results show that the optimum conditions of preparation were: 5% water/diesel ratio; 0.2% concentration of surfactants; 3 min. mixing period and 4000 rpm mixing speed.

Key words: Diesel Fuel, Emulsion, Surfactants, Chemical Additives

تحضير تركيبة خاصة لاستخدامها كوقود ديزل

الخلاصة

الفكرة الأساسية للبحث تتلخص في تحضير تركيبة خاصة تتكون من مقطع نفطي هايدروكاربوني مع الماء النقي ومزيج من مواد الشد السطحي ، وان التركيبة المحضرة تكون بشكل مستحلب (ديزل

https://doi.org/10.30684/etj.31.18A.11
2412-0758/University of Technology-Iraq, Baghdad, Iraq
This is an open access article under the CC BY 4.0 license http://creativecommons.org/licenses/by/4.0

– ماء) والذي يكون مستقر في درجة حرارة الخزن و عند درجات الحرارة والضغط المتصادم اثناء الاستعمال حيث يستعمل في المحركات ذات الاحتراق الداخلي لزيادة كفاءة الوقود وتقليل انبعاث الغازات السامة والجزيئات الملوثة .

تم اعتماد وقود الديزل العراقي المنتج في مصفى الدورة وتم تحضير المستحلب بالاضافة التدريجية للماء الى وقود الديزل الحاوي على كميات قليلة من مواد الشد السطحي ، تم في هذا البحث دراسة المتغيرات والظروف المثالية للتحضير وتأثيرها على الاستقرارية مثل كمية الماء ،تركيز مادة الشد السطحي ، الزمن اللازم للخلط وسرعة الخلط ، كما تم قياس الخواص الفيزياوية للمستحلب المحضر وتشمل الكثافة واللزوجة والشد السطحي . أن النتائج التي تم التوصل إليها خلال التجارب المختبرية تظهر ان الظروف المثلى للتحضير هي نسبة ماء (5%) ، تركيز مادة الشد السطحي (0.2%) ، زمن الخلط (.3 min) وسرعة الخلط (4000 rpm) ،حيث اعطت التركيبة الاكثر استقرار.

كلمات مفتاحية : وقود الديزل ، مستحلب ، مواد الشد السطحي ، مضافات كيمياوية

المقدمة

تستخدم محركات الديزل بشكل واسع في تطبيقات صناعية ومدنية متعددة وهي من محركات الاحتراق الداخلي حيث تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية الكامنة في الوقود الى طاقة حركية و يستعمل وقود الديزل لتشغيلها ، وهو منتج نفطي هيدروكاربوني ينتج من تقطير الزيت الخام تتراوح عدد ذرات الكربون فيه من C10 إلى C20 ، في هذه المحركات يتم ادخال خليط الهواء والوقود الى غرفة الاحتراق وبحسب جودة هذا الخليط يتم الاحتراق التام او غير التام . إن إنبعاثات محركات الديزل تعتبر مسالة مهمة فيما يتعلق بنوعية الهواء والمحيط وان الملوثات الأساسية الناتجة من العادم لمحركات الديزل هي اكاسيد النتروجين (NOx) ،الدقائق الجزيئية (molecularparticles) ، الدخان الاسود ، أول اوكسيد الكاربون (CO) وثاني اوكسيد الكاربون (CO_2) . ان ارتفاع نسب هذه الملوثات في الهواء الجوي لها تاثيرات بيئية سلبية مثل الامطارالحامضية وتدمير طبقة الأوزون إضافة إلى إن التعرض إلى هذه الملوثات فوق مستوى معين يكون ضار بالصحة وان جهود الباحثين تركز على تخفيض هذه الملوثات الناتجة عن الاحتراق ومؤخرا تم اعتماد مستحلبات (ديزل – ماء) وتم اختبارها لتحسين كفاءة الاحتراق والبعض من البحوث المهمة تناولت تاثير مستحلبات الماء على انبعاثات العادم(EwaDluska,et.al.,2006).

ان تحسين احتراق وقود الديزل من خلال اضافة الماء تم تجربته لسنوات لكن تطبيقه بقي محدد ببعض الامور منها اللزوجة والاستقرارية وكذلك كيفية الربط بين الماء والديزل اثناء التحضير للحصول على مستحلب مستقر ومتجانس وضمان تطبيقه بدون مشاكل .

المستحلب عبارة عن خلط اثنان من المواد الغير قابلة للامتزاج ، واحدى المادتين (تمثل الطور المشتت) تنتشر بشكل منتظم خلال المادة الثانية (تمثل الطور المستمر) . والمستحلب عادة يكون بشكلين هما اما زيت في ماء (Oil in Water) وتنتشر فيه قطرات الزيت المشتتة في انحاء الطور المائي او ماء في زيت (Water in Oil) حيث تنتشر قطرات الماء التي تمثل الطور المشتت بشكل منتظم في كافة انحاء الزيت الذي يمثل الطور المستمر (A.Alahmar,2009) .

ومن متطلبات الاستقرارية للمستحلبات بقائها مستقرة لوقت محدد وتحت مدى واسع من درجات الحرارة ((Anna Lif,et.al,2006) .إن المعيار الأساسي لاستقرارية المستحلب هو احتفاظه بهيئة طور واحد بعد تركه بدون تحريك لفترة معينة وعند انفصاله إلى أكثر من طبقة يمكن اعتباره غير مستقر، ويمكن زيادة الاستقرارية بإضافة مواد فعالة سطحيا" خلال التحضير وهي المسماة مواد الشد السطحي(surfactants) او عوامل الاستحلاب (Emulsified agents) وان الشكل النهائي للمستحلب يتحدد بواسطة الطبيعة الكيميائية لعوامل الاستحلاب .

أثناء عملية المزج السريع لتحضير المستحلب وبفعل ميكانيكية القص (shearing) فان قطرات الماء ستتحطم إلى قطرات صغيرة جدا" وكل قطرة تغلف بطبقة من مادة أل (surfactant) وهي

مادة الشد السطحي، حيث تشكل غلاف شبيه بالصدفة (shell) مما يمنع الماء من إعادة الالتئام وبالتالي يفصله عن الديزل (Ewa Dluska,et.al.,2006).

من مواصفات مواد الشد السطحي المستخدمة في تحضير مستحلبات الوقود احتراقها بسهولة دون تشكيل سخام (soot) وعدم احتوائها على الكبريت والنتروجين في تركيبها حيث يجب أن تحتوي فقط على الكاربون ،الهيدروجين والأوكسجين والأفضل عدم احتوائها على حلقات اروماتية في تركيبها ومن النوع الغير أيونية الحاوية على ذيل هيدروكاربوني اليفاتي (Lif,et.al,2006 Anna).

إن استقرارية المستحلب مهمة لكون المستحلب عند استعماله سيمر خلال أنابيب قبل ضخه إلى غرفة الاحتراق وان المستحلب غير المستقر سيبدأ بعملية الفصل قبل دخوله الى غرفة الاحتراق (A.N. Dibofori-Orji,2011).

يهدف البحث إلى تحضير تركيبة خاصة مؤلفة من وقود الديزل والماء ومواد الشد السطحي بنسب مختلفة للوصول الى المزيج المناسب المستقر، ومن ثم دراسة ظروف التحضير المؤثرة على استقرارية المستحلب المحضر كذلك دراسة الخواص الفيزياوية للمستحلب كاللزوجة والكثافة والشد السطحي .

المواد وطرائق العمل

المواد الاولية

- تم استخدام وقود الديزل المنتج في شركة مصافي الوسط / مصفى الدورة والجدول رقم (1) يوضح اهم الفحوصات الفيزياوية والكيمياوية له.

جدول رقم (1) فحوصات وقود الديزل العراقي

Test	Diesel fuel
Sp.Gravity @ 15.6 Cº	0.8285
API Gr.@15.6Cº	39.3
Flash point Cº	82.3
Pour point C º	-18
Vis Cst @40 Cº	2.8
Carbon Res.Wt%	0.05
Sulfur Wt%	0.99
Distillation : I.B.P	185
10 %	218
20 %	235
30 %	245
40 %	254
50 %	263
60 %	271
70 %	280
80 %	290
90 %	300
E.P C	335
T.D.%	99.0
Rec .	0.5
Loss	0.5

- مواد الشد السطحي : وتتضمن مزيج من مادتين يتم خلطهما للحصول على HLB مناسب وهذه المواد تشمل :
- Polyoxyethylene sorbitan mono oleate وهي من النوع العضوي ،غير ايونية ، سائلة ، واهم خواصها مبينة في الجدول رقم (2)

جدول رقم (2) خواص مادة (Polyoxyethylene sorbitan mono oleate)

Test	Value
Density at 15.6 C°	1.06-1.09
Boiling point (C°)	100 C°
Viscosity at 25C° (c.st.)	300-500
Flash point (C°)	113
Refractive index (C°)	1.473
HLB	15

- Glycerol mono stearate وهي من النوع العضوي ،غير ايونية ، صلبة واهم خواصها مبينة في الجدول رقم (3)

جدول رقم (3) مواصفات مادة Glycerol mono stearate

Test	Value
Density at 15.6 C°	0.95
Melting point C°	60-65
PH	7.2
Boiling point C°	238-240
HLB	3.8

طريقة العمل

اولا /تحضير المستحلب

تم تحضير نماذج متعددة من مستحلب (ديزل - ماء) وذلك بخلط مواد الاستحلاب (Emulsified agents) أولا" مع بعضها بنسب محددة وذلك للحصول على HLB بحدود (9-12) ، تم إذابة خليط مواد الاستحلاب بنسبة (1-0 %) مع وقود الديزل بنسبة (100-85 %) باستعمال خلاط ميكانيكي متغير السرعة ،تم اضافة الماء المقطر بنسبة (15%-0) الى خليط (الديزل ومواد الاستحلاب) ، وتمت الاضافة بشكل تدريجي مع المزج والسرعة العالية وتم الخلط بدرجة حرارة المختبر وبعدة سرع وباوقات خلط مختلفة ، وعند اضافة الماء لوحظ تحول اللون الى حليبي - ابيض ، كما في الشكل رقم(1) .

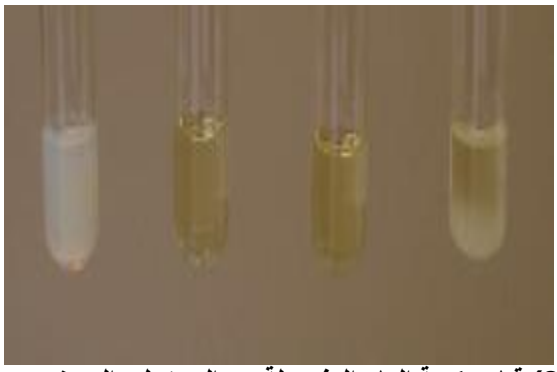
شكل رقم (1) مستحلب ديزل - ماء اثناء التحضير.

ثانيا / دراسة تاثير ظروف التحضير على استقرارية المستحلب

تم في هذا البحث دراسة الظروف المثالية (optimum condition) المطلوبة لبقاء المستحلب مستقر لفترة زمنية معقولة تغطي المراحل المختلفة من التحضير، الخزن ، النقل والاستهلاك وتشمل نسبة الماء المضاف ، تركيز مادة الشد السطحي ،سرعة الخلط ، زمن الخلط .

تم وضع نماذج المستحلب المحضرة في حاويات زجاجية مدرجة لمراقبتها ولقياس كمية الماء التي تنفصل بمرور الزمن (.time min) من كل نموذج تم تحضيره كما في الشكل رقم (2) وتم حسابه من المعادلة التالية

نسبة الماء المفصول%={محتوى الماء الاولي في المستحلب – محتوى الماء النهائي في المستحلب} *100/(محتوى الماء الاولي في المستحلب) (Mohamed Y.E.Selim,2007).



شكل رقم (2) قياس كمية الماء المفصولة من المستحلب المحضر بمرور الزمن.

ثالثا "/دراسة الخواص الفيزيائية للمستحلب

تم دراسة عدد من الخواص الفيزيائية للمستحلب المحضر الاكثر استقرار وهذه الخواص تشمل الكثافة ،اللزوجة ،الشد السطحي .

طريقة الفحص

تم فحص المستحلب المحضر وفق الطرق القياسية التالية :

1-الوزن النوعي specific gravity وتقاس حسب المواصفة القياسية ASTM D941-5

2-اللزوجة الديناميكية dynamic viscosity وتقاس حسب المواصفة القياسية ASTM D 4300-83

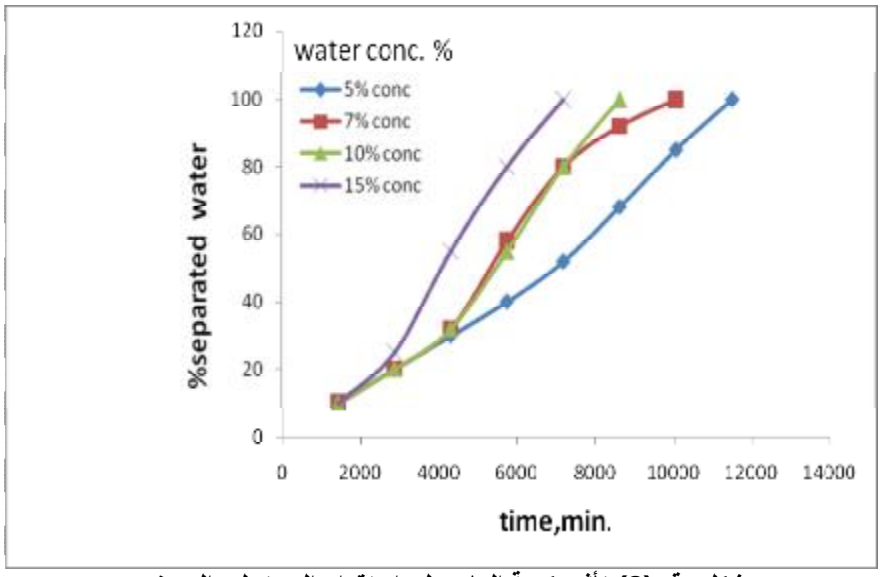
3-الشد السطحي surface tension وتقاس حسب المواصفة القياسية ASTM D1331 – 11

النتائج والمناقشة

تم في البحث دراسة تأثير اربعة من المتغيرات التي تؤثر على استقرارية المستحلب وهي نسبة الماء المضاف ، تركيز مادة الشد السطحي ، زمن الخلط وسرعة الخلط.

تأثير كمية الماء المضاف

تم دراسة تاثير نسبة الماء المضاف الى المستحلب المحضر لغرض تحديد النسبة الأفضل التي تعطي المستحلب الأكثر استقرارا" بأستخدام نسب مختلفة من الماء (5%,7%,10%,15%) حيث تم حساب نسبة الماء المفصول(%) مع حساب الزمن اللازم لفصل الماء كما موضح في الشكل رقم (3) والذي يمثل مخطط بياني لنسبة الماء المفصول(%) مقابل الزمن اللازم لفصل الماء(time,min.).

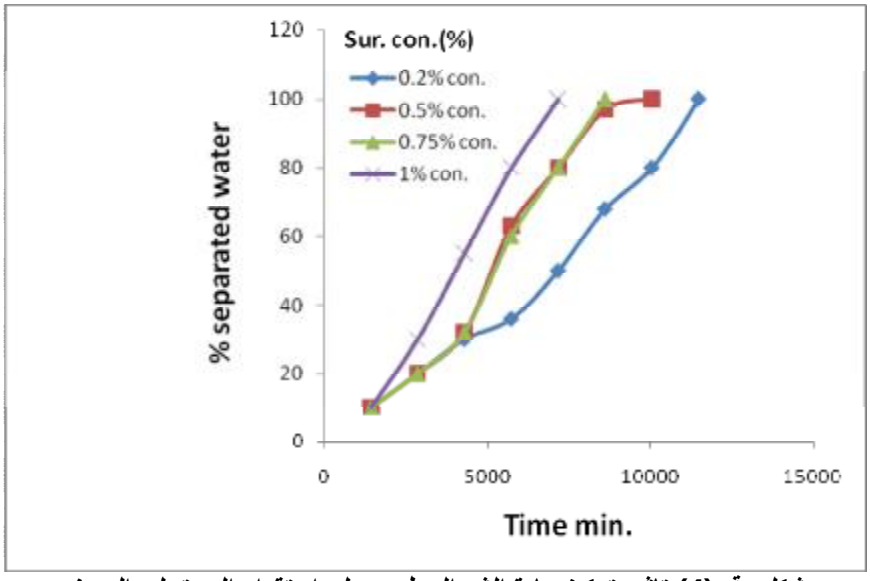


شكل رقم (3) تأثير كمية الماء على استقرار المستحلب المحضر

ومن الشكل نلاحظ ان المستحلب ذو نسبة (5%) ماء قد تطلب زمن اكثر لينفصل كليا"عن المستحلب وبدأ الزمن يقل تدريجيا" مع زيادة كمية الماء ، لذلك يمكن اعتماد النسبة (5%) كافضل نسبة ماء مضافة .

تاثير تركيز مادة الشد السطحي

تم دراسة تاثير تركيز مادة الشد السطحي المضافة الى المستحلب المحضر لغرض تحديد التركيز الافضل الذي يعطي المستحلب الاكثر استقرارا" بأستخدام نسب مختلفة (0% ,0.2% 0.75%,1% , 0.5%)والشكل رقم (4) يبين النسبة المئوية للماء المفصول من المستحلب بمرور الزمن (min. time).



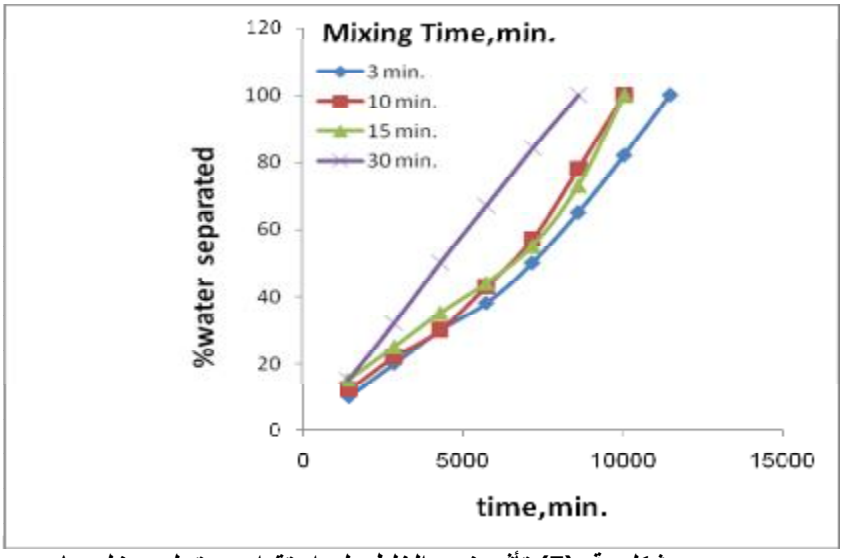
شكل رقم (4) تاثير تركيز مادة الشد السطحي على استقرار المستحلب المحضر

من التجارب المختبرية تبين ان تحضير المستحلب بدون اضافة مواد الشد السطحي قد اعطى مستحلب غير مستقر حيث حصل فصل كامل للماء بعد ايقاف الخلط مباشرة وعند زيادة سرعة الخلط وزمن الخلط فان الاستقرارية لم تتحسن وهذا يبين ان وجود مادة الشد السطحي امر مهم في استقرارية المستحلب حيث ان إضافة مادة الشد السطحي إلى خليط الماء والديزل ستعمل على تخفيض الشد بين الماء والديزل وكذلك تعمل على تثبيت قطرة الماء ضمن وقود الديزل (M. T. Ghannam,2009).

وعند استعمال تركيز (0.2 %) من مادة الشد السطحي فان الماء تطلب زمن اكثر لينفصل كليا" وعند زيادة التركيز اكثر فان الزمن اللازم لفصل الماء بدأ يقل تدريجيا" اي الاستقرارية انخفضت، وهذا يعني ان نسبة اضافة مواد الشد السطحي يجب ان تكون ضمن حدود معينة حيث ان زيادتها يمكن ان تؤدي الى حدوث تراجع في استقرار المستحلب وذلك بسبب تأثير التشتت المثبط لجسيمات المستحلب (M. T. Ghannam,2009).

- **تاثير زمن الخلط**

تم دراسة تاثير زمن الخلط اللازم لتحضير المستحلب لغرض تحديد الزمن الافضل الذي يعطي المستحلب الاكثر استقرارا" بأستخدام فترات خلط متعددة .(3,10,15,30)min والشكل رقم (5) يبين النسبة المئوية للماء المفصول من المستحلب بمرور الزمن (time min.) .

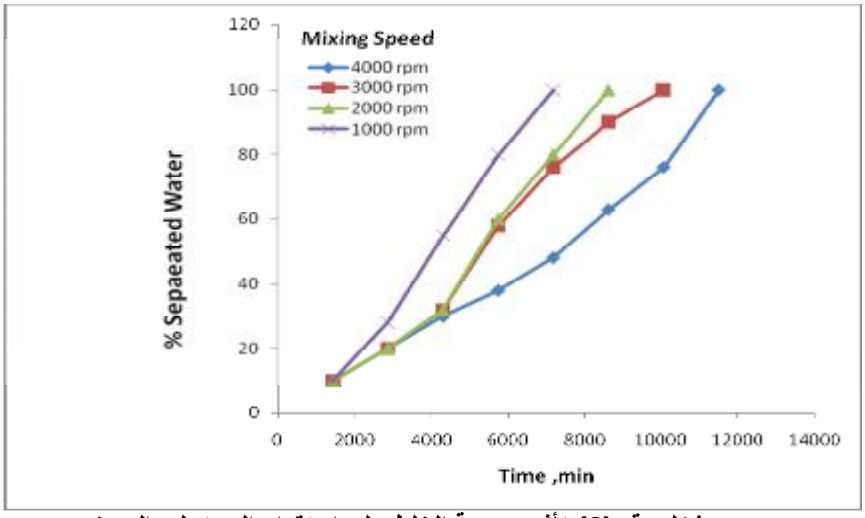


شكل رقم (5) تأثير زمن الخلط على استقرار مستحلب ديزل- ماء

ومن الشكل نلاحظ إن المستحلب المحضر بزمن خلط (3 min.) هو الاكثر استقرار" حيث تطلب زمن اكثر لينفصل كليا"عن المستحلب وعند زيادة زمن الخلط فان الزمن اللازم لفصل الماء بدأ يقل تدريجيا" اي الاستقرارية انخفضت ،وهذا يشير الى ان ليس هناك ضرورة لزيادة زمن الخلط .

- **تاثير سرعة الخلط**

تم دراسة تأثير سرعة الخلط أثناء تحضير المستحلب لغرض تحديد السرعة الأفضل التي تعطي المستحلب الأكثر استقرارا" باستخدام سرع خلط مختلفة (1000,2000,3000,4000 rpm) والشكل رقم (6) يبين النسبة المئوية للماء المفصول من المستحلب بمرور الزمن (time min.)



شكل رقم (6) تأثير سرعة الخلط على استقرار المستحلب المحضر.

ومن الشكل نلاحظ إن المستحلب المحضر بسرعةخلط (4000 rpm)هو الاكثر استقرار" حيث تطلب زمن اكثر لينفصل كليا"عن المستحلب ، اي ان الاستقرارية تزداد مع زيادة سرعة الخلط .

ان خطوات التحضير تمت في درجة حرارة المختبر وان الشكل النهائي للتركيبة تعتمد على طريقة مزج المكونات مع بعضها حيث ان الطريقة الافضل هي اضافة الماء بشكل تدريجي الى الديزل الحاوي على مواد الشد السطحي التي تلعب دورا مهما" في التحضير .

تم بعدها دراسة الخواص الفيزيائية للمستحلب المحضر الأكثر استقرارا"(ذو نسبة ماء 5% ، تركيز مادة الشد السطحي 0.2% ، سرعة خلط 4000 rpm وزمن خلط .min 30) لتقييم دور الماء ضمن مستحلب الديزل .

الجدول رقم (4) يوضح اهم الفحوصات الفيزياوية التي اجريت على نموذج المستحلب المحضر ومقارنتها مع نموذج الديزل النقي وكما تدرج ادناه :

جدول رقم (4) الفحوصات الفيزياوية للمستحلب المحضر.

Test	Diesel fuel	5/95 emulsion
Density at 15.6 C°	0.8285	0.88
Viscosity,mPas	10	12
Surface tension,mN/cm	27.5	26.2 3

من الجدول اعلاه نلاحظ ان كثافة وقود الديزل قد ازدادت عند اضافة الماء وتحويله الى مستحلب ،كما نلاحظ انخفاض في قيم الشد السطحي لوقود الديزل عند اضافة الماء وتحويله الى مستحلب ويمكن تفسير ذلك بان اضافة مادة الشد السطحي الى مزيج المستحلب قد ادى الى تخفيض الشد بين طبقات الماء والديزل وهو الذي ادى الى تكون المستحلب وكذلك ادى الى استقرار قطرات الطور المائي خلال طور الديزل . اما لزوجة وقود الديزل فقد ازدادت عند اضافة الماء وتحويله الى مستحلب ،يمكن تفسير ذلك ان وقود الديزل يسلك سلوك نيوتوني (Newtonian) اثناء تدفقه وعند تحويله الى مستحلب تحول سلوكه الى غير نيوتوني (non-Newtonian) (M.T.Ghannam,2009).

الاستنتاجات

في البحث الحالي ومن تحضير تركيبة الديزل والماء نستنتج النقاط التالية:

- ان مواد الشد السطحي تكون ذات اهمية في التحضير حيث تكون مادة الشد السطحي داخلة ضمن التركيبة وذلك لبقائه في حالة اكثر استقرارا" ، وان الطبيعة الكيميائية لمادة الشد السطحي يجب ان تكون منسجمة مع كل من طور الماء وطور الديزل.
- إن قيمة HLB مهمة في التحضير وفي اختيار عوامل الاستحلاب وهو مصطلح يشيرالى (hydrophil-lipophil balance) اي قيمة التوازن لمادة الشد السطحي تجاه الماء والزيت والمواد المفضلة في تحضير تركيبة الديزل والماء هي التي تملك HLB بين (12 -9).
- من التجارب التي اجريت اثناء التحضير وجد ان افضل نسبة للماء هي(5%) حيث اعطت التركيبة الاكثر استقرارو افضل تركيز لمادة الشد السطحي هي (% 0.2) كما ان افضل زمن خلط (.min 3) بينما افضل سرعة خلط كانت(4000 rpm) .
- ان كلا" من الكثافة واللزوجة لوقود الديزل ازدادت عند تحويله الى مستحلب بينما حدث انخفاض في قيم الشد السطحي .

- ان إمكانية تحضير تركيبة مستقرة من وقود الديزل العراقي والماء بنسب معينة وتحت ظروف تحضير خاصة تمكننا مستقبلا" دراسة أمكانية الاستفادة من التركيبة المحضرة في محركات الاحتراق الداخلي لزيادة كفاءة الوقود العراقي وتقليل الانبعاثات الناتجة عن الاحتراق .

المصادر

[1]. Ewa Dluska ,Robert Hubacz and Stanislaw Wronski , Simple and multiple water fuel emulsions preparation in Helical flow ,Turkish J.Eng. Env.Sci.30, pp.175-182, 2006.

[2]. A.Alahmar,J.Yamin,A.SaKhrieh,EnginePerformance using emulsified diesel fuel ,GCREED ,Amman –Jordan,31March -2 April 2009 .

[3]. Anna Lif, Krister Holmberg, Water-in-diesel emulsions and related systems, Advances in Colloid and Interface Science pp. 231–239,2006.

[4]. A.N. Dibofori-Orji, Critical Processes Involved in Formulation of Water-in-Oil Fuel Emulsions, Combustion Efficiency of the Emulsified Fuels and Their Possible Environmental Impacts, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology 3(8), pp. 701-706, 2011.

[5]. Mohamed Y. E. Selim , Mamdouh T. Ghannam ,Performance and Engine Roughness of a Diesel Engine Running on Stabilized Water Diesel Emulsion, , Paper Offer 07NAPLES-163, 2007.

[6]. Nitesh Kumar Singh,Experimentel Investigations of Diesel Emulsions as fuel in small Direct Injection Corrosion Ignition Engines ,MIT International of Mechanical Engineering,vol.2,No.1,pp.(39-44) ,Jan.2012

[7]. Sayel M. Fayyad, et.al. Experimental Emulsified Diesel and Benzes Investigation, Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology2 (3), pp. 268-273, 2010.

[8]. Ghannam, M.T. M.E.Selim, Stability Behavior of Water in Diesel Fuel Emulsion, Petroleum Science and Technology, 27 ,pp. 396–411, 2009.

[9]. United States Patent 4477258

[10]. Salager, L. M.Perez-Sanchez ,Y.Garia , Physicochemical parameters influencing the emulsion drop,colloid polym Sci. 274, pp.81-84,1996.

[11]. Jose Falcon Hernandez,Nuriam Serret Guash, Effect of Pyrolysis Products on diesel –fuel oil Blends,Tecnologia Quimica Vol. 26, No.3, 2006.

[12]. ALAN CANFIELD ,C. Effects Of Diesel—Water Emulsion Combustion on Diesel Engine NOx Emission, A thesis Presented to the Graduate School of the University of Florida ,1999.

[13].Kin-ichirou Watanabe,et.al., Komatsus LowEngine STA6D140, UsingWater Emulsified Fuel ,KOMATSU TECHNICAL REPORT , Vol. 48, No .149, pp. 18-22, 2002 .

[14].C.H. Wang , K.L. Pan, W.C. Huang , Effects of fuel properties on the burning characteristics of collision-merged alkane/water droplets, Experimental Thermal and Fluid Science 32 ,pp. 1049-1058, (2008) .

[15]. Kirk-Othmer، Encyclopedia of Chemical Technology, Surfactants, U.S.A., Second Edition ,Vol. 14 ,pp. 507-590, 1968 .

[16].United States Patent 20070757.

[17]. United States Patent 6997964.