

相关技术

柴油添加剂的发展现状及趋势

刘军萍, 续彦芳

(中北大学 机电工程学院, 山西 太原 030051)

摘 要: 介绍了国内外燃油(柴油)添加剂的种类、作用和发展情况;对主要添加剂的性质特征、作用机理及性能等进行了较全面的分析;并就燃油(柴油)添加剂发展前景作了探讨。

关键词: 柴油; 添加剂; 作用; 发展

中图分类号: TK428.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4357(2012)04-0053-04

Current Situation and Development Trend of Diesel Additives

Liu Junping, Xu Yanfang

(School of Mechanical Engineering, North University of China, Shanxi Taiyuan 030051)

Abstract: The different kinds of domestic and overseas fuel (diesel oil) additives, as well as their application and development is summarized. Comprehensive analysis of additives' main features, working mechanisms and performance is carried out. Finally, the future development for fuel (diesel oil) additives is anticipated.

Keywords: diesel; additive; application; development

0 引 言

燃料添加剂应用较早的是石油油品添加剂。在我国,石油产品尤其是机动车燃油的使用效率普遍不高,这不仅增加了对石油的需求,也造成了严重的大气污染。有关资料显示:机动车的排放污染,已经成为中国大气污染物的主要来源之一。欧、美、日等发达国家在燃油质量检测、尾气排放等方面的管理十分严格,在遵循《世界燃油规范》标准的基础上,还提出了更高的燃油标准。重点是提高燃油内在质量,并严格控制燃油中有害物质含量,同时保证燃油的性能指标。

燃油品质的高低对发动机燃油消耗、尾气排放、性能都非常重要。当前,我国的燃油品质与发达国家相比还存在很大差异,因此,在燃油中有必要加入一些添加剂,以更好地满足燃油的经济性、排放性、动力性,达到环保节能的效果。研究表明,在燃油中加入适当的添加剂,可以很好地改善

燃油的性能。如汽油或柴油的辛烷值过低,即通常说的标号不够,可适当加入抗爆剂;在燃油中加入活性剂,可以清除沉积在缸内表面的油垢和积炭;加入催化型助燃剂,能尽量使燃油的燃烧在同一时间完成,可有效提高发动机的效率。

目前,我国燃料添加剂的产量很低,其主要原因在于我国普遍对油品的质量要求不高,再加上许多油品性能取决于加工路线。但随着油品质量的提高以及环保对油品质量要求的提高,燃料油添加剂会有所发展。我国油品添加剂具有很大的发展空间。本文着重探讨柴油添加剂。

1 柴油添加剂种类、作用以及发展情况

当今,随着柴油机的广泛使用,柴油的消耗量正逐年增加。同时,车辆排放的各种有害物质也在增加。由于排放的有害气体对生态环境、人类健康和经济发展有着严重影响,各国政府相继制定了严格排放法规,限制柴油车辆有害气体的排放。因

收稿日期: 2011-09-20; 修回日期: 2012-04-26
作者简介: 刘军萍(1986-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为发动机总体技术, E-mail: 244098382@qq.com。

此，进一步降低柴油车辆的油耗和污染是当前亟待解决的问题。在众多的解决方案中，使用柴油添加剂的方法在不改动车辆与发动机结构，也不增加设备的前提下，通过改变燃料的物性，使燃料得以充分燃烧，从而实现节能和净化排放。因此，开发高效、节能的柴油添加剂越来越受到人们的重视^[1]。

为改善柴油品质，促进燃烧，在柴油中添加极少量的一些化学物质，称为柴油添加剂，按其功能可分为：改善油品质型、促进燃烧型和消烟减污型三类。

1. 1 改善油质型添加剂

1. 1. 1 降凝剂

柴油降凝剂又称为低温流动性改进剂，是柴油的一种重要燃料添加剂。在其近几十年发展中，降凝剂的组成、结构也经历了由高分子化合物→高分子聚合物→嵌段高分子共聚物→由多种聚合物组成混合物的发展过程，并产生了“共晶”与“吸附”两种柴油降凝理论。当前应用最广、使用效果最好的柴油低温流动改进剂是乙烯－醋酸乙烯酯共聚物。

因为柴油降凝剂受原油来源、调和方案、调和油馏分宽窄等因素的影响，在降凝剂的研究和使用中经常会遇到：降凝剂针对性强、性能单一、广谱性差等问题。出于对以上问题的考虑，当前柴油降凝剂技术的发展趋势：一是在共聚过程中加入有强极性官能团的物质，形成三元共聚物，使聚合物的分子上既含有强极性基团又含有非极性基团，通过吸附、共晶及增强蜡晶的分散稳定性等多种方式来改善柴油的冷滤性能，使之增大对不同柴油的感受性；二是形成复配型降凝剂，利用助剂与降凝剂组分之间的协同作用，提高降凝剂对柴油的感性，同时根据不同的柴油，调整助剂与降凝剂的复配工艺，使其适用性得到增强^[2]。

1. 1. 2 柴油稳定剂

一般加工工艺生产出来的柴油，本身含有大量的氮、氧、硫等非烃类化合物和不饱和烃，这些物质会相互作用，发生一系列化学反应，导致柴油变质，生成胶质和沉渣，生成的胶质和沉渣会造成过滤器堵塞、滤嘴形成积炭、喷雾状况变坏，导致发动机油耗增加和环境污染加重等，严重时还会使发动机不能正常工作。

一般用于提高柴油氧化安定性的添加剂有抗氧剂、分散剂、防腐剂、金属钝化剂、酸中和剂和杀菌剂等六种，稳定剂通常是指以上一种或几种添加

剂的复合剂。其中抗氧剂主要用来防止生成酸性物质，抑制游离基反应；分散剂能分散所生成的沉渣，降低颗粒直径；金属钝化剂有抑制金属催化氧化的作用。

国外柴油稳定剂的发展较早，如乙基公司、杜邦公司、埃克森公司和美孚公司等都有较成熟的柴油稳定剂产品。国内石油大学研制成功的 YG-1801 柴油稳定剂可有效脱除催化裂化柴油中影响稳定性的成分，同时可脱除含硫化物，大幅度降低催化柴油的氧化沉渣量，显著提高催化柴油氧化稳定性，其效果优于国内外同类产品。为我国柴油稳定剂的发展起到了积极的促进作用^[3]。

1. 1. 3 清净剂

在柴油发动机中，由于柴油热裂解，在喷嘴处极易形成沉积物，这些沉积物可造成喷嘴部分堵塞，甚至全部堵塞，导致压力增长、燃烧延迟、污染物增加、发动机噪声增大及油耗增加。基于以上问题，开发了柴油清净剂。柴油清净剂可有效清除喷嘴处沉积物，保持发动机性能以及排放水平。目前柴油清净剂主要有胺、咪唑、酰胺、脂肪酸丁二酰亚胺、聚烯烃丁二酰亚胺、聚烷基胺、聚醚胺等。

近年来为满足高品质柴油的发展，柴油清净剂正在向多功能化发展，它不仅具有清净作用，还应具有防腐、消烟及提高柴油热稳定性等功能。柴油清净剂在欧、美已被许多发动机生产商认可，并推荐在柴油中加入清净剂。在世界燃料规范中，柴油清净性已列入其中。我国柴油清净剂的相关评定方法还没有建立，因此应加快柴油清净剂的研究，并引进国外的评定方法，以满足未来清洁柴油规范的需求及日益严格的环保要求^[4]。

1. 1. 4 分散剂

目前，柴油组分中大部分是裂化产物，虽然加入抗氧剂，但在长期储存过程中，氧化生成不溶性胶质、残渣和各种沉积物是不可避免的。这些杂质很容易堵塞过滤器和喷嘴等，致使发动机排出的气体中烟灰增加，功率下降。

现在常用的柴油分散剂如丁二酰亚胺、硫代硫酸钡盐及碘酸盐等，都能使不溶性物质在柴油中保持分散悬浮状态，避免在发动机的关键部位行成沉积物，同时提高了燃烧性能，减少排气量，减轻了对环境的污染。

1. 1. 5 润滑剂

鉴于环境保护的原因，降低硫含量是未来车用柴油发展的必然趋势，但随之引起的低硫或超低硫

柴油的润滑性问题应引起足够的重视。因为柴油中的多环芳烃、氮化物、氧化物和硫化物是天然的润滑剂，清洁柴油在降低硫的同时，也降低了柴油的天然润滑剂，这样就造成了使用低硫柴油的发动机容易出现磨损和损坏，大大缩短了发动机的寿命。

在当前的一些解决方法中，添加润滑剂具有简便、经济且行之有效的特点，为此该方法在世界各国早已快速发展。当前，我国关于柴油润滑剂的研究不多，短期内柴油的润滑性还不成大问题，但柴油标准向国际接轨已是大势所趋，而国外因低硫柴油而产生的润滑性问题暴露得比较早，因此针对柴油润滑性能的改进剂的开发、生产也非常先进。当前主要的润滑剂有三类：酯及其衍生物型抗磨剂、脂肪胺盐或酰胺衍生物抗磨剂、混合型抗磨剂。其中第一种应用最为广泛。

1.1.6 金属钝化剂

在柴油中加入金属钝化剂，其作用原理是将柴油中的铜等金属化合物转化为螯合物，使其不生成具有催化活性的化合物，从而钝化或失活。目前常用的钝化剂是 N，N - 二水杨叉丙二胺等。

1.1.7 抗腐蚀性

柴油中通常含有微量水分和空气，在贮罐、管线及发动机油箱中可引起金属腐蚀或者锈蚀，缩短设备和机件的寿命，生成的锈渣还可能阻塞燃料滤网和喷嘴等，从而影响发动机的正常工作，或缩短发动机寿命。当前，C12- 烯基丁二酸和双烷基磷酸是常用的柴油抗腐蚀剂。

1.2 促进燃烧型添加剂

1.2.1 燃烧促进剂

柴油机中燃油的扩散燃烧是造成燃烧不完全的主要原因，然而燃油的经济性、排烟、有害物排放与燃油在燃烧室中的燃烧情况有很大关系。燃烧促进剂能促使柴油快速且完全的燃烧，从而减少燃烧室内的积碳和顶部活塞环的结焦，同时降低了油耗。

目前燃烧促进剂主要有以下三类：(1)金属化合物，主要有铜、钴、锰、铬等油溶性好的有机金属盐和含有羟基的非金属化合物，这些物质可以降低柴油的燃烧温度、促进碳粒氧化、加快燃烧速度，从而使柴油完全燃烧。(2)一些有机化合物，如乳酸化合物，这种乳酸化合物在燃烧室内可以产生更多的自由基，使柴油快速燃烧，从而促进柴油完全燃烧。(3)含氧添加剂，这种添加剂是目前研究最多的，因为其促进燃油燃烧的作用最为明显。另外一些高苯类的有机化合物对燃烧有促进作用。

1.2.2 十六烷值改进剂

十六烷值是表征柴油在燃烧室内压缩自燃的重要指示参数，其值大小对发动机冷起动、排放性能和燃烧噪声等都有重要影响。近年来随着原油日益变重，各炼油厂普遍采用催化裂化二次加工工艺以提高轻质油的产量，但这种工艺生产的柴油十六烷值低、安全性差。

当前十六烷值改进剂越来越受到人们的重视，因为它具有成本低、工艺简单等优点。目前国际上十六烷值的种类主要有硝酸酯化合物、有机过氧化物、有机硫化合物、二硝基化合物、醚类、脂肪酸衍生物、金属化合物等。这些化合物作用机理是容易分解成自由基或含氧化合物，并在柴油燃烧时使烃类氧化，以提高链引发速率，从而提高燃料的燃烧特性。十六烷值改进剂在外国应用广泛，我国主要研究的是硝酸戊酯和硝酸异辛酯。现在使用的一些十六烷值改进剂还存在许多缺点，比如燃烧后会产生硫化物、氮化物等有害物质，因此还要致力于清洁高效的十六烷值改进剂^[5]的研发。

1.2.3 柴油乳化剂

柴油乳化技术是通过乳化设备，将一定比例的乳化剂掺配到柴油中，形成油包水微粒，可提高燃烧性能、降低燃料消耗、减少尾气排放及改善烟气污染状况。美国、日本等国的乳化剂起步比较早，乳化剂早已作为商品，且专利层出不穷。相对来说，我国柴油乳化技术研究起步较晚，但最近几年重视程度提高，发展也很迅速，已经开发出了许多乳化剂配方，也申请了多项专利。

1.2.4 抗氧化剂

柴油在贮存过程中易氧化生成胶质沉渣，在使用过程中这些胶质因燃料汽化与雾化而沉积吸入系统，从而严重影响发动机的性能。为解决这类问题，可加入各种抗氧化剂来改善柴油的贮存稳定性。当前国外使用的抗氧化剂主要有各种屏蔽酚和芳胺类化合物，如 2，6-二叔丁基-4-甲酚和 N，N-二仲丁基苯二胺等。这类化合物的作用机理是其分子中所含的较活泼的氢原子可供在氧化过程中生成的过氧化物自由基，使其失活，从而中断氧化链反应，使氧化诱导期大大延长。

1.3 消烟减污型添加剂

柴油燃烧过程中不可避免会出现高温缺氧条件，就会有部分柴油不完全燃烧而裂解，此时会有黑烟，限制了柴油机的最大功率，严重影响了燃油的经济性，同时还在很大程度上污染了环境，需引起足够的重视。

使用消烟剂是减少污烟排放的一种简单、有效的方法，它可促使燃油在燃烧室内充分燃烧，减少了随尾气排出的碳烟的排放量。常见的消烟剂有钡基、镁基和钙基等类型。钡基虽然有明显的消烟功能，但它本身具有较高的毒性，目前正在开发稀土元素作为代用品。大多数添加剂都可以达到消烟的目的，但是随着人们对柴油机超细微粒排放的重视程度提高，一些研究发现：以金属元素为主要成分的添加剂对于在更低排放范围内降低碳烟存在一个浓度极限，当添加剂的浓度超过这个极限，添加剂对减少颗粒的排放没有效果。这些研究结果对以金属离子的催化作用来降低碳烟的机理提出了挑战，这也为今后的研究提出了新的方向。

2 总 结

由上文论述可知，针对不同情况使用合适的柴油燃油添加剂，可以在不改动发动机的机体结构、不增加发动机零部件的情况下，即可实现节能与减排，所以说，燃油添加剂的使用是一项非常有效的环保措施，对清洁燃油的发展具有巨大的推动作用。国外燃油添加剂起步早，发展快，已经具有成

熟的技术和产品。国内燃油添加剂的研究和开发尚处于亟待提高的阶段，因此应深入开展燃油添加剂作用机理的研究，促进和指导新产品的开发，实现燃油与发动机的合理匹配，使发动机在实现节能、减排的基础上发挥最大的效率^[6]。目前，我国已开发出了一系列燃料添加剂，但与国外相比差距仍然很大，因此应重视科研投入，以促进新技术、新产品的研发。

参考文献

[1] 袁大辉,许际清. 柴油添加剂的现状与开发[J]. 河南化工,1999(12):3-5.

[2] 钱伯章,王祖钢. 燃料添加剂现状和发展趋势[J]. 精细石油化工进展,2003,4(9):51-58.

[3] 林成发. 柴油稳定剂的现状与开发动向[J]. 辽宁化工,2004,33(2):99-112.

[4] 时天亮,赵丹平. 柴油清净剂的现状与发展趋势[J]. 材料工程,2002,20(6):26-28.

[5] 徐立环,戴咏川,赵德智. 柴油十六烷值改进剂的研究进展[J]. 辽宁化工,2004,33(7):409-411.

[6] P Stage de Caro. Interest of combining an additive with diesel ethanol blends for use in diesel engines [J]. Fuel, 2002, 80:565-574.

(上接第 19 页)

4 结束语

本文介绍了燃气发电机组调速控制系统方案的设计以及改善调速系统的动态和静态指标，增大转速调节器抗干扰能力和响应速度的解决办法。在实际运用中起到了良好的效果，达到了预期目的。

参考文献

[1] 邵裕森,巴筱云. 过程控制系统及仪表[M]. 北京:机械工业出版社,2005.

[2] 陈伯时. 电力拖动自动控制系统[M]. 北京:机械工业出版社,2001.

信息动态

三菱重工同现代重工续签低速船用柴油机生产许可合同

三菱重工(MHI)已经同现代重工(HHI)续签了 Mitsubishi-UE 低速船用柴油机许可证合同。通过该许可协议,三菱重工将寻求进一步扩大 Mitsubishi-UE 低速船用柴油机在全球船市份额(近 35%)。

新协议授权许可现代重工制造、销售和服务缸径为 350~800 mm 的 Mitsubishi-UE LSE 和 LSE-Eco 系列低速柴油机。早在 1984 年三菱重工就许可现代重工制造其 UE 柴油机,新协议是对以前合同的深化,包括扩大了许可生产的机型数量。

Mitsubishi-UE 柴油机为全球柴船用柴油机三大主要品牌之一,另两个品牌为 MAN 和 Wärtsilä 柴油机。Mitsubishi-UE 柴油机具有结构紧凑、杰出的运行效率、燃油耗低以及气缸润滑油需求少的特点。UE 柴油机拥有许多各种不同的型号,可以满足不同功率输出的要求。

三菱重工认为,现代重工具有年生产 1400 万马力低速船用柴油机的能力。

(李积轩 编译)