

# 柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能测定

—实验3：柴油微乳液拟三元相图的绘制

—实验4：柴油微乳液燃烧性能测定



华南师范大学物理化学研究所

背景

研究现状

理论依据

实验内容概述

实验要求



# 实验背景



# 1.为什么在材料化学专业以及新能源与器件专业的“物理化学实验”课程中开设《柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能研究》这一实验？

1. 物理化学实验课程为材料化学专业以及新能源与器件专业的必修实验课程，在学生修读物理化学理论的同时开设物理化学实验，因此，所开设的实验往往涉及化学热力学、动力学、电化学、表面化学、胶体化学、物理化学的基本技术等。由于实验学时为72学时，需涵盖物理化学全册实验内容，因此实验项目的设计需考虑融合更多的物理化学理论及实验技术与方法。

2. “柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能研究”实验融合了热化学知识与应用、相图的绘制与解图；表面活性剂的性质复配原理与应用；氧弹量热技术、恒温磁力搅拌器等仪器的使用等。所学内容有利于知识的迁移与方法的应用，有助于理解其他相关实验。

3. “柴油微乳液拟三元相图绘制与燃烧性能测定”，此实验涉及能源、环境与材料等应用领域，实验的开设，有利于从逻辑思维能力、自学能力和科学研究能力三方面培养学生认识事物和运用知识技能解决问题的本领，并开阔学生视野，活跃学术思想。

## 2.什么是乳化柴油？

燃油掺水是一个既古老又新兴的课题。早在一百多年前就有人使用掺水燃油。乳化油技术始于1913年，剑桥大学的HopKinson教授当时为了冷却内燃机内部介质并消除汽油机的爆燃现象，首先尝试在内燃机燃油中掺入了水进行试验。此举开创了乳化油技术研究发展的先河。

**柴油乳化**即柴油、水在表面活性剂作用下形成的W/O或O/W乳液，对于W/O型乳化柴油，在加热燃烧时水蒸气受热膨胀后能够产生微爆，使得燃油二次雾化，与氧气充分接触，燃烧更加充分，提高了燃烧效率，大大降低了废气中的有害气体的含量。

乳化油属于热力学不稳定体系，随环境条件的改变、放置时间变长会出现稳定性差、存储时间短及燃烧不稳定等现象，使内燃机工作不正常并产生锈蚀等危害。限制了它的推广应用范围。

### 3.什么是微乳柴油？

**微乳体系**：微乳液是由水，油，表面活性剂与助表面活性剂在适当比例自发形成的一种透明或半透明的、低粘度的，各向同性且**热力学稳定的油水混合体系**，由于微乳液能形成超低界面张力，具有高稳定性、大增溶量、以及粒径小等特殊性质，已引起人们广泛关注。

**微乳柴油**：按柴油、水、表面活性剂、助表面活性剂按合适的比例混合在一起可自发形成稳定的微乳燃料。

**其它微乳燃料**：

“柴油、甲醇、表面活性剂、助表面活性剂”微乳燃料

“柴油、乙醇、表面活性剂、助表面活性剂”微乳燃料

“汽油、水、表面活性剂、助表面活性剂”微乳燃料等

## 4.微乳柴油与乳化柴油的区别？

乳化油属于热力学不稳定体系；微乳燃油**热力学稳定的油水混合体系**。

与乳化柴油相比，微乳燃油可长期稳定,不分层,且制备简单,并能使燃烧更完全,燃烧效率高,节油率达5%~15%,排气温度下降20%~60%,烟度下降40%~77%, $\text{NO}_x$ 和CO排放量降低25%,在节能环保和经济效益上都有较为可观的效果,已成为世界各国竞相开发的热点。

## 5.研究微乳柴油的意义与目的?

**能源**——2004全年我国进口原油12, 272吨, 2005年, 中国的石油日需求量比去年增11%; 2006年, 石油消费量增长了6.7%。我国进口原油的30%用于汽车消耗, 2010年仍将短缺能源8%, 石油进口依存度, 预计2010年将上升为23%。现在我国年耗汽油和柴油总量约为1.15亿吨, 进口原油及成品油已成为国家财政的沉重负担。

**提高燃油的燃烧效率, 是解决能源危机所需关注的方向之一。**

**环境** — 世界环境状况日益恶化, 全球变暖, 臭氧层空洞, 酸雨等环境问题逐渐为类所重视。柴油机尾气中的颗粒物、氮氧化物和碳氢化合物的含量很高, 对环境造成了严重危害。世界各国都先后制定了限制汽车废气排放的限量值。

天然石油的储备有限, 而且人类面临日益严峻的能源危机和环境污染问题。如何提高燃油燃烧效率和减少环境污染, 研究新型节油防污染技术, 包括最为人们青睐并具有节能效率高, 减少尾气污染的燃料乳化以及微乳化技术, 已成为人们十分关心的问题。

**由于乳化柴油可以在不改变柴油机的结构下直接燃烧, 成为研究的热点。**

背景

研究现状

理论依据

实验内容概述

实验要求



# 研究现状



# 柴油乳化技术的研究与应用

柴油乳化技术早在100多年前就有人提出。50年代末由于环境污染日益严重，石油资源危机等原因而受到了重视，70年代末进入实用性发展阶段，目前工业发达国家柴油掺水技术已达到广泛应用。，并拥有多项专利技术发表，实现了工业化。有文献报道：

由法国埃尔夫石油公司生产的注册商标为“Augazole”的乳化油在法国六个城市及德国首都柏林的500辆城市巴士上使用，经过三年运行测试证明可降低30%氮氧化物，80%的烟尘排放，成为真正意义的绿色燃料。

日本、美国、德国等国的柴油乳化剂都早已作为商品销售于市场，现已开发第三代或第四代产品。日本专营乳化油的萨米特公司推出的H-10，6H-107乳化剂产品，远销往东南亚各国。我国柴油掺水乳化技八十年代初才有突破性进展，最近几年发展比较迅速，并有初步应用和乳化柴油专利申请。

# 燃料油掺水燃烧技术存在的问题

- (1) 如何提高实用性燃料油乳化液的储存稳定性
- (2) 如何提高燃料油乳化液的节油性能，例乳化燃油中的水能否在燃料着火之前分解成氢气和氧气而参与燃烧等，使燃油充分燃烧。
- (3) 如何降低微乳化液中添加剂的成本。
- (4) 如何设计出更好的燃烧乳化燃油的内燃机。

## 解决上述问题所做的研究与努力

1. 不断改进乳化工工艺使乳化液液滴的粒径达到极限。这一努力使乳化液的稳定性得以提高。
2. 在乳化液中增加添加剂的用量，使常规乳化转变为微乳化，获得透明的热力学稳定的微乳化液。
3. 研究新型的高效乳化剂和稳定剂
4. 研究光分解水催化剂、水裂解的有机光引发剂、水分解乳化试剂等, 充分发挥乳化剂中水的潜能。

背景

研究现状

理论与方法

实验内容概述

实验要求



# 理论与方法



# 1.相关理论

1. 微乳化理论——普通乳状液与微乳状液
2. 乳化及微乳化柴油的性质与区别
3. 乳化柴油及微乳化柴油的节能降污原理
4. 乳化柴油体系基本研究方法

# (1) 微乳化理论——普通乳状液与微乳状液

- (1) 普通乳状液与微乳状液区别
- (2) 微乳体系的形成机理及类型
- (3) 微乳体系的类型

# (2) 乳化及微乳化柴油的性质

- (1) 乳化柴油的组成与稳定性
- (2) 乳化柴油的性质O/或O/W
- (2) 微乳柴油体系中各组分作用.

## (3) . 乳化柴油及微乳化柴油的节能降污原理

1. “微爆效应”
2. 化学效应
3. 渗混效应
4. NO<sub>x</sub>的抑制效应  
(详见实验补充讲义)

## (4) . 柴油乳化体系基本研究方法

对微乳柴油的研究通常包括为微乳燃油配方选择合适的表面活性剂和助表面活性剂，并考察各组分对可增溶水量的影响，**确定最佳的微乳燃油配方比例**。然后针对微乳柴油体系，通过**拟三元相图**、电导、NMR、FT-IR、分子光谱、荧光光谱、黏度法、电子显微镜等方式研究**微乳液的结构**。并进行**燃烧性能与尾气排放量测定**。

## 2. 实验方法

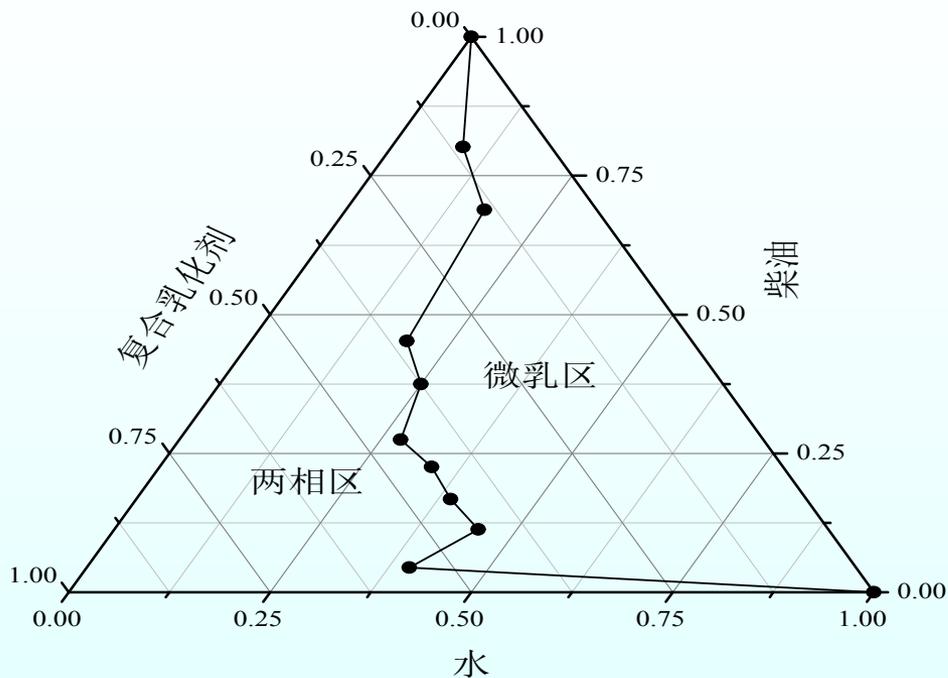
### (1) . “拟三元相图” 研究方法

通常对四组分或四组分以上体系，采用变量合并法，比如固定某两个组分的配比，使实际独立变量不超过三个，从而仍可用三角相图来表示，这样的相图称为**拟三元相图**。

**微乳柴油：**按柴油、水、表面活性剂、助表面活性剂按合适的比例混合在一起可自发形成稳定的微乳燃料。

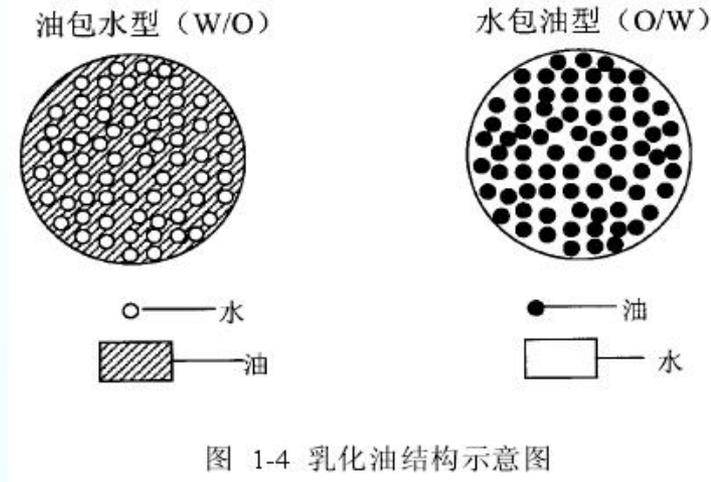
柴油、水、复合表面活性剂三元体系绘制三元相图

# 微乳柴油体系的“拟三元相图”



通过绘制的“微乳柴油、水、复合乳化剂”拟三元相图，观察与分析实验条件下可形成微乳柴油的组成区域与条件。

## (2) . 微乳结构测定方法



### 电导法 —

利用乳状液的导电性进行微乳结构 (W/O或O/W) 的鉴别.

### 染色法 —

利用往乳状液中加入数滴水溶性染料后,乳液的染色情况进行微乳结构 (W/O或O/W) 鉴别。

### (3) 燃烧性能的测定方法与尾气成分分析

1. 分别称取一定量的柴油、不同配比的微乳柴油，通过氧弹量热装置,测量不同样品燃烧反应前后温度随时间变化曲线,经雷诺作图法求取 $\Delta T$ ;
2. 通过 $\Delta T$ ，求取样品燃烧 $Q_v$ 、 $\Delta T/m$ ;并仔细观察坩埚灰渣情况和排出气体气味,称量灰渣重量.
3. 比较柴油、不同配比乳化柴油燃烧效率的大小。
4. 通过甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法以及盐酸萘乙二胺分光光度法测定尾气中 $\text{NO}_2$ 以及 $\text{SO}_2$ 气体的浓度. 通过色谱方法测定燃烧后的含碳化合物等。（本次实验不做）

背景

研究现状

理论与方法

实验内容概述

实验要求



# 实验内容概述



## 本实验内容概述

本实验学习柴油微乳体系拟三元相图的绘制与研究方法，并根据相图，选择合适的柴油微乳液，通过氧弹卡计进行燃烧性能测定，比较柴油、微乳柴油燃烧时其燃烧效率与尾气排放量的不同，对微乳柴油的经济与环保价值进行评价。

# 实验3：水-柴油体系拟三元相图绘制

## 1. 复合乳化剂配方与配制方法

(1) 复合乳化剂配比：油酸66.15% 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)0.91%  
氨水9.1%， 正丁醇 23.8%

(2) 复合乳化剂配制：室温下，将油酸36.5克放入100ml的烧杯中,加入 5克氨水,搅拌，反应15分钟，形成乳白色膏状物质；加入0.5克CTAB、13.2克正丁醇,在磁力搅拌器上不断搅拌至溶解（时间约15分钟）此时所得复合乳化剂清晰、透亮,放置备用。（复合乳化剂配置时间控制在30分钟内完成）。

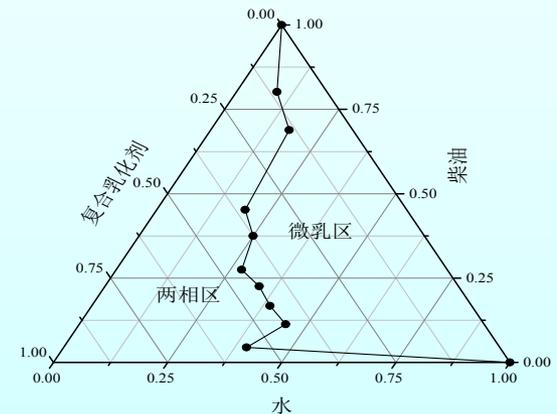
## 2. 柴油-水-复合乳化剂微乳液柴油的制备与拟三元相图绘制

(1) 在一定温度下(通常为室温), 在50 ml的烧杯中称取(10g)的水-柴油样品, 其中, 烧杯中柴油、水的比例分别为

$m(\text{柴油}0^\#): m(\text{水}): 9: 1、 8: 2、 6: 4、 4: 6、 3: 7、 2: 8$   
(共六个样品)

(2) 将烧杯置于恒温磁力搅拌器上, 开动搅拌器, 逐渐往烧杯中滴加复合乳化剂, 并不断搅拌至溶液刚好变澄清, 静置观察, 如仍透明, 则停止加入复合乳化剂, 记录所加复合表面活性剂的用量。

(3) 根据重量差减法记录加入的复合乳化剂重量, 并根据体系中所含有的柴油、水的重量, 计算柴油-水-复合乳化剂拟三元体系达到透明状态时各物质的重量%, 根据各不同配比样品中各个物质的重量%, 把复合乳化剂作为一个组分, 另两个组分分别为油和水, 绘制拟三元相图(如图所示), 用以观察柴油微乳液体系的相行为。



## 实验4：乳化柴油燃烧值的测定与燃烧性能评价

通过对乳化柴油的燃烧热的测定，掌握燃烧热的定义，学会测定物质燃烧热的方法，

了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别；了解氧弹卡计的主要部件的作用，掌握氧弹卡计的量热技术；熟悉雷诺图解法校正温度改变值的方法。

### 1. 量热法与氧弹量热装置及结果表示方法

量热法是热化学研究的基本实验方法，氧弹量热计的基本原理为能量守恒定律。样品完全燃烧放出的热量促使卡计及周围的介质（本实验用水）温度升高，测量介质燃烧前后体系温度的变化值，可求算该样品的恒容燃烧热。

柴油为石油分馏产品，其中各烃分子所含碳原子数不同，通常以测定柴油燃烧过程中 $Q_v$ 的变化来衡量柴油燃烧效率的大小。

在氧弹量热计与环境没有热交换情况下，其关系式为：

$$m_{\text{样}}Q_v = W_{\text{(卡计+水)}} \cdot \Delta T - m_{\text{(点火丝)}} \cdot Q_{\text{(点火丝)}}$$

具体实验原理、方法请详见教材“燃烧热的测定原理与方法”。

## 2.柴油与乳化柴油燃烧性能测定

(1) 实验中选择柴油0#、W/O乳化柴油作为燃烧体系，分别将约1.0克燃油体系放入坩埚，将铁丝接在氧弹卡计的两极上，并将铁丝浸没柴油中。

(2) 向氧弹量热计中充以氧气，弹内的氧气压力冲至0.9Mpa；

(3) 在燃油不完全燃烧的条件下,通过测定燃烧过程中 $\Delta t$ 、 $\Delta T$ 值以及燃烧残渣的重量，计算 $Q_v/m$ 、 $\Delta T/m$  (K/g)、 $\Delta T/\Delta t$  (K/s)，比较柴油与乳化柴油的燃烧效率以及燃烧速率不同，并对燃烧结果进行评价。

背景

研究现状

理论与方法

实验内容概述

实验要求



# 实验要求



# 1. 实验过程要求

(1) 学生通过资料查阅, 了解本实验课题的研究背景、发展现状、方向, 以及明确实验涉及领域以及实验开设的一些设想与需要完成的工作。

(2) 本实验安排2次实验时间完成, 一次完成柴油微乳液制备, 一次用于柴油和乳化柴油燃烧性能测定。

(3) 以小组为单位, 共同完成实验3、实验4实验内容。

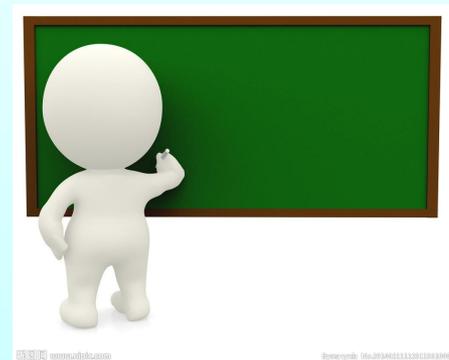
(4) 以小组为单位分别完成实验3、实验4实验报告, 并在实验结束一周后呈交实验报告. 包括网上砺儒云平台提交作业和纸质版作业。



## 2.实验报告要求及评分标准

实验题目、实验日期  
姓名、学号、同组姓名  
当天室温、大气压

- |          |     |
|----------|-----|
| 1. 实验目的  | 10分 |
| 2. 实验原理  | 10分 |
| 3. 仪器与试剂 | 10分 |
| 4. 实验步骤  | 10分 |
| 5. 数据处理  | 20分 |
| 6. 结果与讨论 | 35分 |
| 7. 参考资料  | 5分  |



### 3. 实验思考题（供参考）



- (1) 柴油的主要成分是什么？其燃烧后可能形成的产物有那些？
- (2) 乳化柴油与微乳柴油的区别？制备方法上有什么不同？
- (3) 乳化柴油为什么不稳定？其对柴油发动机产生的损害是什么？
- (4) 为什么要进行柴油微乳液的研究？形成微乳柴油的通常条件是什么？其中各组分的作用是什么？
- (5) 什么是相图？什么是拟三元相图？通过拟三元相图的绘制与分析，你可以得到那些信息？
- (6) 确定微乳液基本性质的简单方法（W/O型乳液或 O/W型乳液）有那些？其原理是什么？
- (7) 为什么将柴油微乳化可提高柴油的燃烧效率，减少尾气排放？其可能的机理有那些？
- (8) 氧弹量热技术的基本测量原理是什么？如何通过氧弹量热计测定微乳柴油的燃烧值？燃油的完全燃烧与不完全燃烧有什么区别？
- (9) 本实验乳化剂配方中，各种物质的作用是什么？
- (10) 微乳柴油还有那些用途？

.....



## 附：《柴油微乳液拟三元相图的绘制及燃烧性能测定》仪器清单

- 仪器： 磁力搅拌器（5套、含搅拌子（中）
- 电子天平（5台 每组一台）
- 电导率仪（5台）
- 烧杯（50ml）40个（每实验小组8个）；250ml 10个（每实验组2个）
- 胶头滴管10支（每组2支）镊子（5支、每组1支）
- 滤纸、称量纸、玻棒、洗耳球等、保鲜膜、剪刀
- 药品： 柴油0#、油酸（CP）、十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）（CP）
- 氨水（CP）、正丁醇（CP）
- 仪器： 氧弹卡计 精密温差测定仪或贝克曼温度计 氧气
- 充气装置 压片机 万用电表 扳手 1000ml量筒 5安保险丝
- 药品： 柴油、实验（2）中配置的W/O乳化柴油、点火铁丝

