

## КООРДИНИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАБИЛИЗАЦИИ И СГОРАНИЯ ЭТАНОЛСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ

С.А. Плотников, д.т.н., проф., А.В. Пляго, аспирант, П.Я. Кантор, к.ф.-м.н., доцент,  
Вятский государственный университет (ВятГУ)  
М.Н. Втюрина к.х.н., доцент  
Вятский государственный агротехнологический университет (ВятГАТУ)

Объект исследования — высококонцентрированная ЭТЭ с присадкой комплексного действия. Задача исследования — изучение действия дисульфида молибдена в качестве координирующей присадки к топливу. Цель — теоретическое обоснование процесса выбора, разъяснение механизма и эффективности действия координирующей присадки на основе дисульфида молибдена на процессы стабилизации и кинетику процесса горения высококонцентрированных ЭТЭ. Методы исследования — теоретический анализ и экспериментальная проверка.

### Введение

Все большее количество ученых разных стран мира обращается к вопросу улучшения экологической обстановки земного шара. К этой важной проблеме можно подойти с различных сторон. Ряд ученых исследует и улучшает системы выпуска отработавших газов ДВС, используя нейтрализаторы, дожигатели, рециркуляторы и прочие элементы. Возможны иные пути — исследования и совершенствования особенностей рабочего процесса ДВС с целью улучшения их характеристик. В нашем случае исследуется возможность применения альтернативных топлив биологического происхождения в виде добавки к нефтяному моторному дизельному топливу (ДТ). На сегодняшний день исследовано значительное количество составов, объемов замещаемого этанолом ДТ, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и других топливных компонентов. При этом основной акцент делается на создание все более новых, более высококонцентрированных составов топливных эмульсий и композиций с применением ранее неиспользованных добавок к топливу, расширяющих условия их применимости. Ужесточаются требования к применяемым присадкам и свойствам топлив. На данном этапе уже недостаточно создать лишь устойчивую эмульсию или композицию, готовую к использованию. Необходимо создать улучшенную

топливную композицию, которая еще больше приблизит эксплуатационные параметры нового топлива к показателям базового нефтяного топлива, но при этом еще улучшит экологическую составляющую. Важным аспектом исследований также всегда является процесс сгорания нового топлива в цилиндре двигателя [13].

Давно известными проблемами, связанными с эксплуатацией дизельного двигателя на высококонцентрированных этанолю-топливных эмульсиях (ВККЭТЭ), содержащих в своем составе этанол (Э) и дизельное топливо (ДТ), является низкая стабильность, и повышенная жесткость рабочего процесса, количественная мера которой выражается производной давления по углу поворота коленчатого вала  $dp/d\phi$ . Суть явления сводится к тому, что, вследствие более высокой скрытой теплоты парообразования спирта (837 против 240 кДж/кг для чистого дизельного ) и худшей по сравнению с чистым дизельным топливом воспламеняемости паров этанола, значительно возрастает время задержки воспламенения. Вследствие этого сгорание большей порции топлива происходит при повышенных давлении и температуре за меньшее время, чем и обуславливается увеличенное значение скорости нарастания давления  $dp/d\phi$  по сравнению с работой на чистом ДТ [1–8].

Как видно из перечисленного, проблемы применения этанола носят нерешенный и систематический характер. Присадки, применяемые в известных работах, направлены, в основном, на стабилизацию состава низкоконцентрированных этанолю-топливных эмульсий (НККЭТЭ), и они не работают на улучшение рабочего процесса в цилиндре двигателя. Целесообразно найти новые добавки, пути и способы решения задачи, которые наряду со стабилизацией ВККЭТЭ позволили бы выполнить точное координирование процесса сгорания нового топлива, одновременно приближая параметры горения эмульсии к параметрам горения базового топлива, улучшая экономические и показатели надежности дизеля.

### Цели и задачи

1. Рассмотреть теоретические предпосылки

использования дисульфида молибдена для координирования процессов стабилизации и сгорания этанолосодержащих топлив.

2. Экспериментально определить влияние присадки дисульфида молибдена на стабильность ВККЭТЭ и характер процесса их сгорания в дизельном двигателе 4ЧН11,0/12,5.

#### Методы исследования

Оценка стабильности ВККЭТЭ проводилась по времени до начала седиментации, скорости седиментации и времени коалесценции всех выбранных составов.

Исследования процесса сгорания при работе дизельного двигателя на новом топливе с предельным содержанием этанола в смеси производились при помощи индицирования на номинальном режиме на частоте вращения коленчатого вала 1800 об/мин, при оптимальном значении установочного угла опережения впрыскивания топлива  $\varphi_{впр} = 22^\circ$  до ВМТ.

Снятие индикаторных диаграмм производилось при помощи модульной системы сбора данных NI COMPACT DAQ. Было использовано несколько датчиков:

- PS01 — датчик для контроля и записи избыточного давления непосредственно в камере сгорания цилиндра;
- преобразователь сигнала;
- датчик-отметчик ВМТ.

Система была подключена к персональному компьютеру с заранее установленным программным обеспечением и была способна контролировать несколько параметров одновременно.

#### Теоретическая часть

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) — вещества, добавление которых в гетерогенную систему уменьшает поверхностное натяжение на границе раздела фаз. И при этом во всем интервале концентраций практически до насыщенного раствора ПАВ находятся в молекулярно-

дисперсном состоянии, т. е. являются гомогенными [1].

Давно установлено, что при удлинении длины углеводородной цепи до 8–10 атомов появляется новое свойство — способность молекул ПАВ объединяться в системы, называемые мицеллами. При малом количестве ПАВ системы образуют истинные растворы. При увеличении концентрации до критической концентрации мицеллообразования (ККМ) появляется новая фаза, системы приобретают необходимые для стабильности дисперсность и гомогенность, т. е. становятся коллоидными растворами. Таким образом, задача исследователя заключается в обосновании и подборе коллоидного ПАВ, которое снизит поверхностное натяжение на границе раздела фаз и, исходя из вида ингредиентов системы, будет способствовать мицеллообразованию с образованием однородной жидкокристаллической структуры слоя. Для каждого состава коллоидного раствора теоретически можно подобрать вид ПАВ, способного снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз с целью самопроизвольного мицеллообразования и дальнейшей сольubilизации.

Возникает вопрос: почему образование мицелл возникает произвольно? Дело в том, что на границе дисперсионной среды и дисперсной фазы энергия невелика и полностью компенсируется выигрышем энергии за счет выведения углеводородных хвостов молекул ПАВ в ядро мицеллы. Этот выигрыш составляет  $1,08kT$  ( $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура), т. е. при  $T = 298$  К величину, равную 2,6 кДж на каждую -сН<sub>2</sub>-группу. Соответственно, мицеллообразование сопровождается уменьшением свободной энергии системы (рис. 2).

Зная химическую природу ингредиентов однородной системы, можно с высокой точностью подобрать требуемое ПАВ [10]:

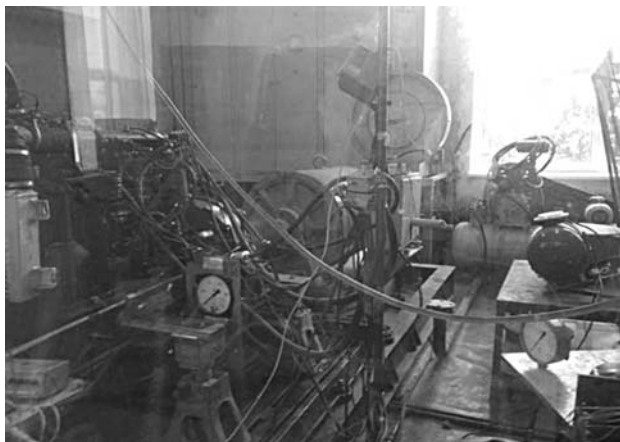


Рис. 1. Нагрузочный стенд Elbtalwerk Heidenau для испытаний двигателей

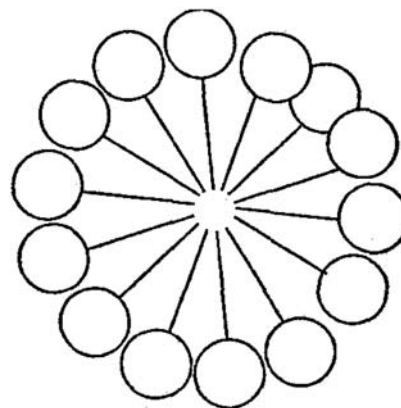


Рис. 2. Мицелла Гартли

- анионное ПАВ;
- акилсульфонат  $\text{ROSO}_2\text{OM}$ , алкиларил-сульфонат  $\text{RARSO}_2\text{OM}$ ;
- катионное ПАВ;
- амфолитное ПАВ, имеющее две функциональные группы и (кислотный и основной остаток), способное диссоциировать, и как кислота, и как основание;
- неионогенное — соединение, получаемое на основе присоединения оксида этилена к спиртам.

Мицелла в разных средах может представлять цилиндрическую, дискообразную, палочкообразную, пластинчатую форму (мицелла Мак-Бена), при больших концентрациях ККМ — цепочную ориентацию или даже жидкокристаллическую структуру.

Согласно выше изложенным теоретическим предположениям, для координирования процессов стабилизации и сгорания ВККЭТЭ топлив можно точно применить добавку сульфида, например, дисульфида молибдена — бинарного соединения четырехвалентного молибдена с двухвалентной серой (*в дальнейшем рекомендуется применять диселенид молибдена — прим. авторов*). В промышленности это может быть противозадирная или антифрикционная присадка — LIQUI MOLY Pro-Line Motor-Verschleiss-Schutz, представляющая собой масляную суспензию зерен дисульфида молибдена  $\text{MoS}_2$ . Молибден (порядковый номер в периодической таблице Д.И. Менделеева  $Z = 42$ ) имеет конфигурацию внешней электронной оболочки  $4d^5 5s^1$  и относится, таким образом, к переходным металлам. Особенностью атомов с незаполненной d-орбиталью (молибден) является возможность так называемого агостического взаимодействия [2, 3] с фрагментом С-Н органической молекулы.

Агостическое взаимодействие можно трактовать как частичное проникновение электронной пары, участвующей в связи С-Н, в незаполненную d-орбиталь переходного металла с образованием трехцентровой двухэлектронной связи. Предполагается, что агостическая связь играет существенную роль в каталитических реакциях типа окислительного присоединения и восстановительного отщепления, а также полимеризации, поскольку имеет место в промежуточных соединениях.

На качественном уровне механизм действия  $\text{MoS}_2$ , как цетаноповышающей присадки, может заключаться в следующем. Атом водорода, входящий в состав молекулы этанола, образует агостическую [2, 3] связь с ионом молибдена, локализованным на поверхности частицы дисульфида. В результате уменьшается энергия связи С-Н и, как следствие, возрастает теплота сгорания, что, согласно правилу Поляни–Семенова, приводит

к локальному уменьшению энергии активации горения и температуры самовоспламенения. Таким образом, уменьшается время задержки самовоспламенения топливной смеси, содержащей присадку  $\text{MoS}_2$ , что практически эквивалентно повышению цетанового числа.

Для количественной оценки эффекта воспользуемся формулой Тодеса [4, 5]:

$$\tau = Ap_0^{-(n-1)} e^{\frac{E}{RT_0}}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — период задержки воспламенения, мкс;  $A$  — коэффициент;  $E$  — энергия активации, мВ;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура цикла, град;  $p$  — давление цикла, МПа;  $e$  — основание натурального логарифма.

Несмотря на приближенный характер формулы (1) и отсутствие надежных данных относительно значений входящих в нее величин, ее использование в дифференциальном варианте позволяет надеяться на получение адекватных результатов.

Согласно данным [2, 3], длина  $r$ - $m$  связи С-Н в случае наличия агостической связи увеличивается приблизительно с  $1,09 \cdot 10^{-10}$  до  $1,19 \cdot 10^{-10}$  м. Энергия связи, равная глубине соответствующей потенциальной ямы, имеет порядок величины  $e \approx 400$  кДж/моль. Волновое число  $\nu$  полосы поглощения валентных колебаний связи С-Н, определяемое методами инфракрасной спектроскопии, при наличии агостической связи понижается с характерного значения  $2875 \text{ см}^{-1}$  [5] до  $2700$ – $2350 \text{ см}^{-1}$ , т. е. сдвиг составляет  $\Delta\nu \approx -350 \text{ см}^{-1}$ .

Для оценки связи между параметрами системы и глубиной потенциальной ямы аппроксимируем последнюю потенциалом Леннарда–Джонса

$$U = \epsilon \left( \left( \frac{r}{r_m} \right)^{-12} - 2 \left( \frac{r}{r_m} \right)^{-6} \right), \quad (2)$$

где  $r_m$  — точка минимума потенциала.

Результаты полуэмпирического расчета показателя жесткости работы двигателя подтверждаются данными эксперимента.

Силовая константа связи определяется второй производной потенциальной энергии по расстоянию в точке минимума, т. е. при  $r = r_m$ :

$$k = \left. \frac{d^2U}{dr^2} \right|_{r_m} = \frac{72\epsilon}{r_m^2}. \quad (3)$$

Имея в виду, что силовая константа связана с круговой частотой колебаний  $\omega$  волновым числом  $\nu$ , и приведенной массой  $\mu$  — соотношением:

$$k = \mu\omega^2 = 4\pi^2\mu\nu^2c^2, \quad (4)$$

выражаем отсюда параметры глубины потенциальной ямы:

$$\varepsilon = \alpha, \mu, r_m^2, c^2, v^2,$$

где  $\alpha$  — безразмерный коэффициент;  $c$  — скорость света.

Влияние агостической связи приводит к относительному изменению энергии связи С-Н

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} \approx 2 \left( \frac{\Delta r_m}{r_m} + \frac{\Delta v}{v} \right) \approx -0,06 \quad (6)$$

и абсолютному изменению  $\Delta\varepsilon \approx -24$  кДж/моль. Уменьшение глубины потенциальной ямы эквивалентно увеличению теплового эффекта  $|\Delta H|$  реакции горения на ту же величину. Согласно правилу Поляни–Семенова [6], энергия активации для экзотермической реакции может быть представлена в виде

$$E = 11,5 - 0,25 |\Delta H|. \quad (7)$$

Следовательно, в результате возрастания теплового эффекта энергии активации уменьшится на

$$\Delta E = 0,25 |\Delta\varepsilon| \approx 6 \text{ кДж/моль.}$$

Результаты экспериментов и расчетов представлены в таблице, где  $\tau_{\text{впр}}$  — промежуток времени от начала впрыска топлива до ВМТ;  $\tau$  — экспериментальное время задержки воспламенения, т. е. промежуток от начала впрыска до момента воспламенения в отсутствие в ВККЭТЭ присадки дисульфида молибдена;  $\tau'$  — рассчитанное время задержки воспламенения при наличии в ВККЭТЭ присадки дисульфида молибдена;  $dp/d\phi$  и  $(dp/d\phi)'$  — скорость нарастания давления, соответственно, в отсутствие и при наличии присадки дисульфида молибдена. Для оценки последней величины принимался в расчет промежуток времени от момента воспламенения до ВМТ, на котором эта величина принимает максимальное значение.

Из данных таблицы видно, что результаты полуэмпирического расчета показателя жесткости

**Данные расчетов жесткости работы дизеля 4ЧН11,0/12,5 на ДТ и ВККЭТЭ**

Топливо	$\tau_{\text{впр}}$ , мс	$\tau$ , мс	$\tau'$ , мс	$dp/d\phi$ , МПа/град	$(dp/d\phi)'$ , МПа/град, оценка	$(dp/d\phi)'$ , МПа/град, эксперимент
100%ДТ	2,41	0,51	—	0,529	—	—
80%ДТ + 20%Э	2,04	0,44	—	0,85	—	—
60%ДТ + 40%Э	2,04	0,47	—	0,85	—	—
80%ДТ + 20%Э + MoS <sub>2</sub>	2,04	—	0,10	—	—	0,639
60%ДТ + 40%Э + MoS <sub>2</sub>	2,04	—	0,11	—	0,704	—
50%ДТ + 50%Э + MoS <sub>2</sub>	2,04	—	—	—	0,691	0,671

работы дизельного двигателя  $dp/d\phi$  находятся в разумном согласии с результатами эксперимента.

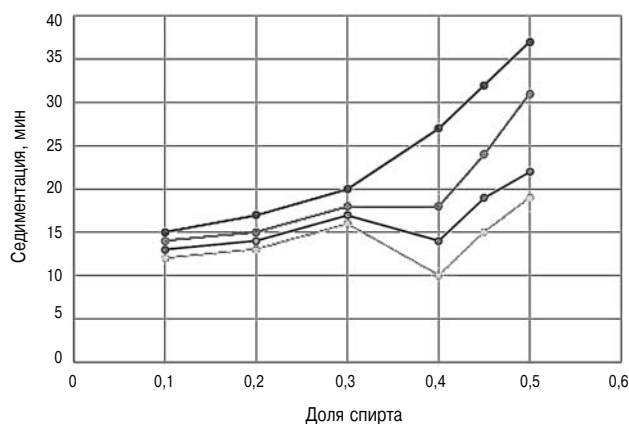
Можно считать, что указанный механизм влияния молибденсодержащей присадки позволяет посредством агостической связи существенно координировать процесс сгорания ВККЭТЭ и играет более важную роль, чем рассмотренное ранее ингибирующее действие MoS<sub>2</sub> [7, 8].

#### Экспериментальная часть

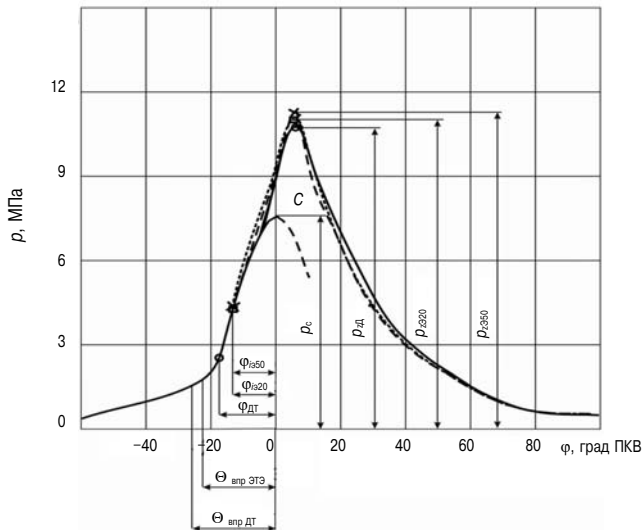
На рис. 3 показан график зависимости времени седиментации ВККЭТЭ от присутствия количества спирта в общем составе для разных количеств присадки MoS<sub>2</sub> [12].

График 3 демонстрирует явную сольубилизацию присадки MoS<sub>2</sub> в определенных концентрациях смеси этанол–спирт. В области концентраций спирта  $\approx 30$ –40 % об., судя по всему, происходит изменение характера эмульсии с обратной (спирт в дизельном топливе) на прямую (дизельное топливо в спирте) То есть, дисперсная среда с увеличением доли спирта становится полярной, а поскольку дисульфид молибдена — вещество полярное — происходит сольубилизация дизельного топлива в спирте, которой и способствует выбранная присадка (стабилизирует эмульсию прямого типа). Таким образом, возможность координирования процессов стабилизации ВККЭТЭ правильным обоснованием и выбором присадки можно считать доказанным [9].

На рис. 4 показаны совмещенные индикаторные диаграммы дизеля 4ЧН11,0/12,5 при работе на чистом ДТ и ВККЭТЭ [14]. Анализ полученных результатов показывает, что, в целом, увеличение количества этанола в эмульсии ведет к уменьшению угла  $\phi$ . Так, при частоте вращения 1800 об/мин и работе на чистом ДТ, угол от момента самовоспламенения до достижения максимального давления цикла составляет  $\phi_{\text{дт}} = 20,50^\circ$ , при содержании 20 % этанола в



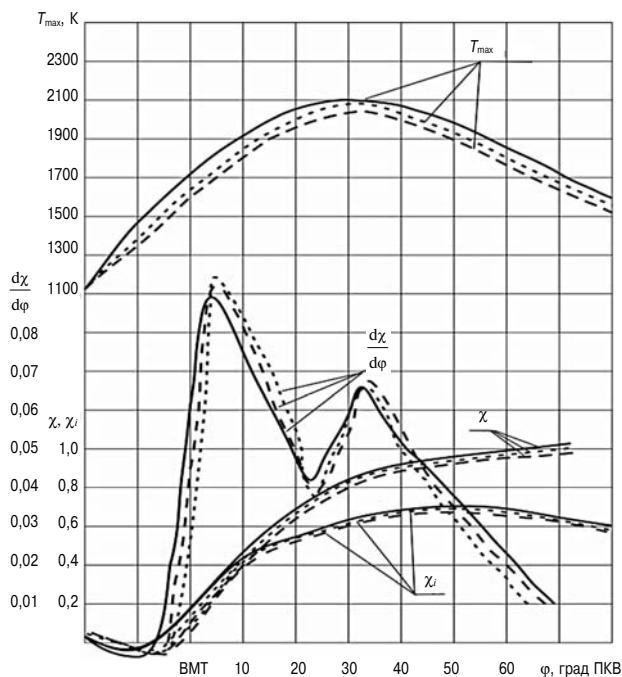
**Рис. 3. Время седиментации ВККЭТЭ от присутствия количества спирта в общем составе для разных количеств присадки MoS<sub>2</sub>**



**Рис. 4. Совмещенные индикаторные диаграммы работы дизеля 4ЧН11,0/12,5 на ДТ и ВККЭТЭ:**

— — дизельное топливо;  
 - - - - - 20 % этанола в эмульсии;  
 - · - · 50 % этанола в эмульсии

ВККЭТЭ он составляет  $\varphi_{э20} = 17,30^\circ$ , а при содержании 50 % этанола в ВККЭТЭ он равен  $\varphi_{э50} = 16,70^\circ$ . Таким образом, видно, что правильный теоретический анализ и выбор специальной присадки позволяет напрямую создать ВККЭТЭ с допустимыми свойствами [11] и осуществлять требуемое координирующее действие на характер процесса сгорания.



**Рис. 5. Динамика тепловыделения в цилиндре дизеля 4ЧН11,0/12,5 при работе на ДТ и ВККЭТЭ**

Анализ данных обработки индикаторных диаграмм по методике ЦНИДИ показал, что работа дизеля 4ЧН11,0/12,5 на ВККЭТЭ сопровождается изменением характеристик тепловыделения (рис. 5). Так, при частоте вращения 1800 об/мин и работе на чистом ДТ максимальная температура цикла составляет  $T_{\max} = 2115$  К, при работе на эмульсии с содержанием 20 % этанола в смеси  $T_{\max 20} = 2080$  К, а при использовании ВККЭТЭ, содержащей 50 % этанола,  $T_{\max 50} = 2025$  К [14]. То есть, применение новых составов ВККЭТЭ позволяет на 35–90 градусов снизить максимальную температуру цикла, снизить теплонапряженность деталей цилиндра-поршневой группы, а, значит, повысить надежность и долговечность дизельного двигателя.

### Выводы

1. Применение дисульфида молибдена обеспечивает достаточную физическую стабильность высококонцентрированных ЭТЭ.

2. Применение дисульфида молибдена в качестве комплексной присадки направленного действия позволяет посредством агостической связи оказывать существенную роль в каталитических реакциях типа окислительного присоединения и восстановительного отщепления, а также полимеризации и оказывать координирующее действие на характер процесса сгорания ВККЭТЭ.

3. Результаты полуэмпирического расчета показателя жесткости работы двигателя подтверждаются данными эксперимента.

4. Применение новых ВККЭТЭ позволяет также снизить максимальную температуру цикла, теплонапряженность деталей цилиндра-поршневой группы, повысить надежность и долговечность дизельного двигателя.

### Литература

1. Гельфман О.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. 5-е изд., стер. СПб : Изд-во «Лань», 2010. 336 с.
2. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции алканов в растворах комплексов металлов // Успехи химии. Т. LVI, вып. 5. С. 754–792.
3. Maurice Brookhart L and Malcolm L.H. Green Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds // Journal of Organometallic Chemistry. 1983 № 250. P. 395–408.
4. Воинов А.Н. Сгорание в быстроходных поршневых двигателях. М. : Машиностроение, 1977. 278 с.
5. Сеначин А.П., Коржавин А.А., Сеначин П.К. Определение глобальной кинетики дизельного топлива численным решением обратной задачи динамики самовоспламенения в дизеле // Ползуновский вестник, 2009. № 4. С. 155–165.
6. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций крекинга. М. : Химия, 1975. 256 с.

7. Дробышев А., Алдияров А. ИК-спектроскопия этанола, образованного реконденсацией из криоматрицы азота // Физика низких температур. 2011. Т. 37. № 8. С. 903–911.

8. Ваграфик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М. : Наука, 1972. 720 с.

9. Плотников С.А., Карташевич А.Н., Смольников М.В., Черемисинов П.Н. Расширение многотопливности автотракторного дизеля при использовании альтернативных топлив // Известия МГТУ МАМИ. 2019. №3 (41). С. 66–72.

10. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М. : Наука, 1978. 368 с.

11. Плотников С.А., Куимов Е.А., Пляго А.В., Кар-

ташевич А.Н., Втюрина М.Н. Топливная эмульсия. Патент РФ № 2668225, МПК С10L 1/32.

12. Плотников С.А., Пляго А.В. О применении спирто-топливных эмульсий в ДВС. Общество. Наука. Инновации (НПК-2017) [Электронный ресурс]: сб. статей: Всерос. ежегод. науч.-практ. конф., 1–29 апреля 2017. Киров: Науч. изд-во ВятГУ, 2017. С. 1861–1868.

13. Биотоплива для двигателей внутреннего сгорания / В.А. Марков [и др.]. М. : НИЦ «Инженер» (Союз НИО), 2016. 292 с.

14. Кантор П.Я., Плотников С.А., Пляго А.В., Втюрина М.Н. Влияние дисульфида молибдена на процессы горения дизельного топлива // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. 2018. № 4. С. 215–220.