

УДК 621.43:662.612.2

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ В БЕНЗИНОВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

Е. Р. Магарил¹, Р. З. Магарил², В. Г. Бамбуров³

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002 Екатеринбург, magari167@mail.ru

²Тюменский государственный нефтегазовый университет, 625000 Тюмень

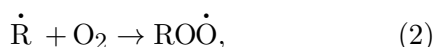
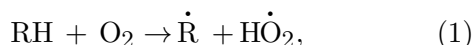
³Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990 Екатеринбург

Рассмотрены физико-химические основы горения бензина в двигателях внутреннего сгорания. Предложена модель развития горения в бензиновых двигателях, объясняющая некоторые особенности процессов в двигателях внутреннего сгорания.

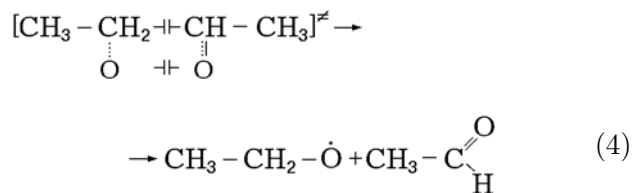
Ключевые слова: горение, степень сжатия, теплоотвод, скорость реакции, нагарообразование.

Теория окисления и горения углеводородов, разрабатываемая уже более 100 лет, далека от адекватного количественного описания этого сложнейшего процесса.

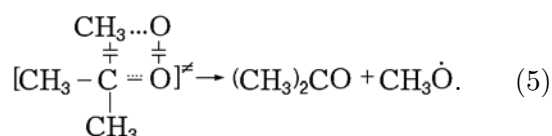
Упрощенная схема окисления углеводородов, как известно [1], включает в себя реакции



С реакцией образования гидропероксида (3) конкурирует идущая параллельно реакция распада пероксидного радикала ($RO\dot{O}$). При этом, если \dot{R} — вторичный алкильный радикал, то распад $RO\dot{O}$ происходит по схеме



с образованием альдегида, если же \dot{R} — третичный радикал, то при распаде $RO\dot{O}$ образуется кетон [2]:



Согласно [2, 3] в реакции (3) образуется связь O—H прочностью 377 кДж/моль и разрываются связи атома водорода со вторичным атомом углерода C_{sec} —H прочностью 397 кДж/моль или с третичным атомом C_{tert} —H прочностью 389 кДж/моль. В результате реакция оказывается эндотермичной с поглощением $12 \div 20$ кДж/моль. Ее энергия активации (E_3), определяемая по правилу Поляни — Семенова [4], составляет $57 \div 63$ кДж/моль, а максимально возможная при стерическом факторе $P_3 = 1$ скорость реакции вычисляется по формуле

$$W_3 = 10^{-10} \exp\left(-\frac{60\,000 \pm 3\,000}{RT}\right) [RH]. \quad (6)$$

Реакция (4) экзотермична с выделением $100 \div 130$ кДж/моль. Ее энергия активации (E_4) должна быть выше рассчитанной по правилу Поляни — Семенова, так как идет с образованием напряженного четырехчленного цикла. Из экспериментальных данных [5] следует, что $E_4 - E_3 \leq 42$ кДж/моль. Предэкспоненциальный множитель константы скорости, найденный по уравнению (6) для этой реакции, равен 10^{13} c^{-1} [6, 7]. Поэтому максимально возможное соотношение скоростей $W_3 : W_4$ характеризуется выражением

$$\frac{W_3}{W_4} = \frac{10^{-10} \exp(42\,000/(RT)) [RO\dot{O}] [RH]}{10^{13} [RO\dot{O}]} =$$

$$= 10^{-23} \exp(42\,000/(RT)) [RH], \quad (7)$$

из которого следует, что $W_3 > W_4$ при температуре ниже 550 К.

В результате повышения температуры при вспышке холодного пламени скорость образования гидропероксидов по реакции (3) оказывается существенно меньше скорости распада пероксидных радикалов по реакции (4). Поэтому и при дальнейшем нагреве гидропероксиды не являются основными продуктами первичной реакции. Действительно, в результате сжатия при степени сжатия $\sigma = 6$ давление несгоревшей смеси 1 МПа, и ее температура, даже без учета теплопередачи от фронта пламени, повышается до 565 К. При начальной молярной концентрации паров бензина 2 % (стехиометрическая смесь) концентрация углеводородов в несгоревшем заряде равна $10^{19} \cdot 10 \cdot 0.02 \approx 10^{18}$ молекул/см³ и, согласно (7), $W_3 : W_4 \approx 0.08$. Если степень сжатия повышается до $\sigma = 9$, то температура несгоревшей смеси с учетом только разогрева от сжатия при давлении 1.75 МПа достигает 650 К. В этом случае $W_3 : W_4 \approx 0.02$.

Высказанные соображения согласуются с результатами экспериментов [5], в которых при изучении газофазного окисления *n*-бутана при давлении 5 МПа было обнаружено, что отношение скоростей $W_3 : W_4$ уменьшается от 1.02 при 418 К до 0.085 при 523 К. Экстраполяция результатов к давлению 1 МПа дает значение $W_3 : W_4 = 0.00085$.

Таким образом, из сопоставления скоростей образования и распада гидропероксидов с повышением температуры следует признать несущественной их роль в процессе горения бензина в двигателях внутреннего сгорания.

Это же подтверждается хорошо известными данными по октановым числам, характеризующим детонационную стойкость, которые для изоалканов значительно выше, чем для *n*-алканов [8]. Между тем связь C_{tert} —Н слабее связи C_{sec} —Н [2], следовательно, энергия активации образования третичного радикала \dot{R}_{tert} меньше, чем вторичного \dot{R}_{sec} , и реакция образования радикалов в этом случае идет с большей скоростью [9]. Образование пероксидных радикалов в реакции $\dot{R} + O_2$ происходит со скоростью одного порядка для вторичных и третичных алкильных радикалов [5]. С учетом скорости образования радикалов \dot{R} гидропероксиды должны быстрее образовываться из изоалканов, чем из *n*-алканов, и с позиций «пероксидной» теории иметь октановые числа ниже, чем *n*-алканы, что противоречит действитель-

ности.

В бензиновых двигателях скорости сжатия поршнем и фронтом пламени существенно ниже скорости звука. После зажигания давление от фронта пламени распространяется со скоростью $v = u + c$, где c — скорость звука, u — скорость фронта пламени. В свою очередь, скорость звука пропорциональна \sqrt{T} . Температура несгоревшего заряда непрерывно повышается за счет теплопередачи от фронта пламени и в результате продолжающегося сжатия поршнем. Скорость фронта пламени при турбулентном горении, согласно Франк-Каменецкому [10], характеризуется выражением

$$u \sim W/p^{1/2},$$

где p — давление, W — скорость реакции,

$$W = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{\max}}\right) c_f^0 c_{O_2}^0 \sigma^2, \quad (8)$$

$k_0 \exp(-E/(RT_{\max}))$ — константа скорости реакции, R — универсальная газовая постоянная, T_{\max} — температура пламени, c_f^0 , $c_{O_2}^0$ — концентрация топлива и кислорода в исходной смеси. Так как концентрации c_f и c_{O_2} ($c_f = c_f^0 \sigma$, $c_{O_2} = c_{O_2}^0 \sigma$) пропорциональны давлению, то скорость фронта пламени $u \sim p^{3/2}$.

Из экспоненциальной зависимости (8) следует, что при значительной энергии активации реакции (105 ÷ 125 кДж/моль) наиболее сильное влияние на скорость реакции оказывает температура. В этом случае температура пламени определяется тепловым балансом:

$$T_{\max} = T_0 + \frac{Wq - Q'_{loss} - Q''_{loss} - Q_{diss}}{Gc_p}, \quad (9)$$

где T_0 — температура горючей смеси, поступающей во фронт пламени; q — тепловой эффект реакции; Q'_{loss} — потери тепла в несгоревшую смесь за 1 с; Q''_{loss} — потери тепла через стенку за 1 с; Q_{diss} — потери тепла на диссоциацию продуктов горения за 1 с; G — масса продуктов сгорания, образующихся за 1 с; c_p — теплоемкость продуктов сгорания.

Увеличение Q'_{loss} ведет к росту T_0 и не влияет на T_{\max} ; температура T_{\max} в основном определяется величинами W , q и Q''_{loss} . Возрастание T_0 за счет сжатия и теплопередачи от фронта пламени приводит к увеличению T_{\max}

и, следовательно, скоростей реакции W и фронта пламени u . Дополнительное ускорение фронта пламени связано также с его турбулентностью.

Скорость реакции при заданных T_{\max} , c_f^0 , $c_{O_2}^0$ и σ определяется химическим составом продуктов окисления углеводородов бензина, образующихся до момента поступления топливовоздушной смеси во фронт пламени. Температура в несгоревшей смеси меняется с расстоянием x от фронта пламени экспоненциально по закону [1]

$$T = T_0 + (T_{\max} - T_0) \exp(-Ax), \quad (10)$$

где A — функция физических параметров системы; $T_0 \approx 650$ К к моменту зажигания, $T_{\max} > 2000$ К.

С другой стороны, скорости предпламенных реакций также изменяются по экспоненциальному закону Аррениуса

$$W \sim \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

и по мере приближения к фронту пламени резко ускоряются. Варьирование температуры от T_1 до T_2 изменяет время достижения данной глубины реакции в $\exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)\right]$ раз. При $E = 125$ кДж/моль, $T_1 = 650$ К и $T_2 = 2000$ К это отношение составляет $5.6 \cdot 10^6$, при $T_2 = 1650$ К — $1.2 \cdot 10^6$, при $T_2 = 1650$ К и $T_1 = 1000$ К — 360. Следовательно, состав продуктов, поступающих во фронт пламени, определяется реакциями, проходящими при высоких температурах, близких к максимальной температуре горения в тонком слое, непосредственно примыкающем к фронту пламени. Роль реакций при низких температурах оказывается несущественной.

Рассмотрим особенности реакций, протекающих в предпламенном слое глубиной 0.5 мм. Если скорость фронта пламени 50 м/с, то время реакций составит 10^{-5} с. Константа скорости окисления углеводородов k при первом порядке реакций по углеводородам может быть записана как $P \cdot 10^{-10} \exp[-E/(RT)] c_{O_2} \approx P \cdot 10^9 \exp[-E/(RT)]$ с $^{-1}$; при $E = 125$ кДж/моль и $T = 2000$ К имеем $k \approx P \cdot 10^6$ с $^{-1}$. При $P = 10^{-1}$ к $\tau = 1$, где τ — время реакции. Несмотря на полуколичественный характер оценки, ясно, что во фронт пламени в значительной мере

Таблица 1
Октановые числа (моторный метод) смесей ацетона и масляного альдегида с эталонной смесью (октановое число 85.8)

Добавка к эталонной смеси	Октановое число смеси с 10%-й добавкой	
	эксперимент	расчет по аддитивности
Ацетон	87.5	102.8
Масляный альдегид	82.1	48.8

поступают продукты высокотемпературного окисления углеводородов. В случае n -алканов это альдегиды, в случае изоалканов — кетоны. Альдегиды окисляются существенно быстрее, чем углеводороды (и кетоны). Ускорение иницирования и разветвление цепей альдегидами при газофазном окислении углеводородов установлено экспериментально во многих работах [1, 11].

Различие влияния альдегидов и кетонов на октановое число бензина было проверено нами при добавлении ацетона и масляного альдегида к эталонной смеси с октановым числом 85.8 (табл. 1).

Образование альдегидов и кетонов при высокотемпературном окислении соответственно n -алканов и изоалканов объясняет резкое различие их антидетонационной стойкости.

Известно, что скорость фронта пламени определяется не только радикальными, но и ионными реакциями [1], а также реакциями электронно-возбужденных частиц — атомов, радикалов и молекул. Такие процессы реализуются много быстрее реакций с невозбужденными аналогами. В свою очередь, концентрации ионов и электронно-возбужденных частиц тем больше, чем выше температура.

Из данных по кинетике взаимодействия электронно-возбужденных частиц ${}^1\dot{C}H_2$ (электронно-возбужденный радикал) [1] следует, что реакции с их участием ${}^1\dot{C}H_2 + H_2 \rightarrow \dot{C}H_3 + H$, ${}^1\dot{C}H_2 + CH_4 \rightarrow 2\dot{C}H_3$ идут со скоростью, на два порядка большей, чем в случае обычного радикала $\dot{C}H_2$. Реакция ${}^1O + H_2 \rightarrow \dot{O}H + H$ протекает при 300 К с нулевой энергией активации и константой скорости, на 8 порядков большей, чем для невозбужденного атома кислорода (соответственно $2.3 \cdot 10^{14}$ и $1.6 \cdot 10^6$ см $^3 \cdot$ моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$) [1].

Таблица 2

Температура внутренней поверхности стенки цилиндра ($l_w = 0.6$ см) до и после отложения слоя нагара

Чистая стенка	T, K									
	$l_C = 0.01$ см при T_{cl} , K					$l_C = 0.02$ см при T_{cl} , K				
	358	362	368	373	378	358	362	368	373	378
423	517	510	503	496	488	612	597	583	568	554
448	579	571	564	557	550	709	695	680	666	651
473	640	633	626	618	611	807	793	778	764	749
498	701	694	687	680	672	905	890	876	861	847
523	763	755	748	741	734	1002	988	973	959	944

Согласно уравнению (9) максимальная температура горения и, следовательно, скорость горения зависят от теплоотвода через стенку Q''_{loss} , выражаемого как

$$Q''_{loss} = \alpha \frac{S}{V} (T_{max} - T_w), \quad (12)$$

где α — коэффициент теплоотдачи к стенке, S — площадь поверхности камеры сгорания, V — объем камеры сгорания, $S/V \sim 1/d$ (d — диаметр камеры сгорания), T_{max} , T_w — температуры фронта пламени и внутренней поверхности стенки цилиндра, $\alpha = Nu\lambda/d$, λ — коэффициент теплопроводности, Nu — критерий Нуссельта. При данных гидродинамических условиях $\alpha \sim 1/d$ и $Q''_{loss} \sim (1/d^2)(T_{max} - T_w)$; с повышением температуры стенки теплоотвод из камеры сгорания уменьшается.

В результате отложения нагара на рабочих поверхностях в двигателе тепловой поток к охлаждающей жидкости последовательно проходит через слой нагара и стенку. Уравнение, характеризующее перенос тепла, в этом случае имеет вид

$$Q = \lambda_w \frac{T_w - T_{cl}}{l_w} S \tau_Q = \lambda_C \frac{T_C - T_w}{l_C} S \tau_Q, \quad (13)$$

где T_C , T_{cl} — температура поверхности нагара, контактирующей с объемом камеры сгорания, и температура охлаждающей жидкости соответственно, K; λ_w — коэффициент теплопроводности металла, для алюминия $\lambda_w = \lambda_{Al} = 2.18$ Дж/(см·с·K) [12]; λ_C — коэффициент теплопроводности нагара; l_w , l_C — толщина стенки цилиндра и слоя нагара соответственно; S — площадь поверхности стенки цилиндра, τ_Q — время.

Температуру стенки после отложения на ней нагара можно рассчитать, проведя преобразование уравнения (13):

$$T_C = T_w \left(1 + \frac{l_C \lambda_w}{\lambda_C l_w} \right) - \frac{l_C \lambda_w}{\lambda_C l_w} T_{cl}. \quad (14)$$

Коэффициент теплопроводности нагара определяется его составом. Рентгенофазовый анализ образцов нагара показал наличие значительной доли углерода в аморфном состоянии, а также присутствие его предкристаллических структур; ориентировочно коэффициент теплопроводности нагара составит $\lambda_C = 0.025$ Дж/(см·с·K).

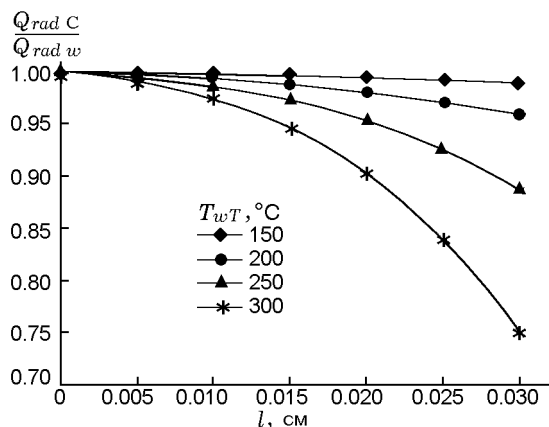
Используя уравнение (14), определим температуру нагара при изменении толщины его слоя и температуры охлаждающей жидкости. Как видно из результатов расчета, представленных в табл. 2, с увеличением слоя нагара температура стенки цилиндра существенно повышается [13].

Отвод тепла излучением из объема камеры сгорания к стенке описывается законом Стефана — Больцмана [12]:

$$Q_{rad} = \left[\varepsilon' \left(\frac{T'}{100} \right)^4 - \varepsilon'' \left(\frac{T''}{100} \right)^4 \right] S' \tau_{Q_{rad}}, \quad (15)$$

где ε' , ε'' — степень черноты, а T' , T'' — температура соответственно излучающего и поглощающего тел, S' — площадь поверхности излучающего тела. Тогда отношение теплоты, переданной излучением к стенке с нагаром и без нагара, определяется выражением

$$\frac{Q_{radC}}{Q_{radw}} = \frac{\varepsilon_{fl}(T_{fl}/100)^4 - \varepsilon_C(T_C/100)^4}{\varepsilon_{fl}(T_{fl}/100)^4 - \varepsilon_w(T_w/100)^4}, \quad (16)$$



Влияние нагара на теплоотвод из объема к стенкам камеры сгорания ($T_{cl} = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$)

где ε_{fl} , ε_w , ε_C — степень черноты, а T_{fl} , T_w , T_C — температура соответственно пламени, чистой стенки и нагара. Принимаем $\varepsilon_{fl} = \varepsilon_w = 0.5$, $\varepsilon_C = 0.95$.

Результаты расчета влияния нагара на теплоотвод (рисунок) показывают, что на стенках с нагаром вследствие его термоизоляционных свойств доля теплоты, отводимой из объема камеры сгорания к стенкам, снижается на 5 ÷ 10 % и более. При этом существенно увеличивается максимальная температура в цилиндре [13], что приводит к необходимости повышения октанового числа используемого бензина до 10 пунктов [14, 15].

Технические решения, направленные на уменьшение (подавление) нагарообразования и тем самым улучшающие теплоотвод [16, 17], понижают требования двигателя к октановому числу используемого бензина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М.: Наука, 1974.
2. Магарил Р. З. Метод расчета энергии разрыва химических связей в углеводородных молекулах и радикалах // Журн. физ. химии. — 1990. — Т. 64, № 6. — С. 1569–1573.
3. Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев Е. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. — М.: Наука, 1974.
4. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. — М.: Изд-во АН СССР, 1958.
5. Эмануэль Н. М., Заиков Г. Е., Майзус З. К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. — М.: Наука, 1973.
6. Штерн В. Я. Механизм окисления углеводов в газовой фазе. — М.: Изд-во АН СССР, 1960.
7. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций: справочник. — М.: Наука, 1970.
8. Магарил Е. Р., Магарил Р. З. Моторные топлива: учеб. пособие. — 2-е изд. — М.: КДУ, 2010.
9. Корзун Н. В., Магарил Р. З. Термические процессы переработки нефти: учеб. пособие. — М.: КДУ, 2008.
10. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967.
11. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. — М.: Мир, 1968.
12. Физическая энциклопедия. Т. 1 / гл. ред. А. М. Прохоров. — М.: Большая Рос. энцикл., 1998.
13. Магарил Е. Р., Магарил Р. З., Чендарев А. В., Корзун Н. В. Теоретические исследования влияния нагарообразования на экологическую безопасность эксплуатации автомобилей с бензиновыми двигателями // Изв. вузов. Нефть и газ. — 2011. — № 3. — С. 85–89.
14. Грузе В. А., Стивенс Д. Р. Технология переработки нефти. — Л.: Химия, 1964.
15. Гуреев А. А., Азев В. С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. — М.: Нефть и газ, 1996.
16. Магарил Е. Р. О возможности снижения требований к октановому числу бензинов // Изв. вузов. Нефть и газ. — 2003. — № 3. — С. 94–98.
17. Магарил Е. Р., Магарил Р. З., Бамбуров В. Г., Пушин В. Г., Чендарев А. В. Защитно-каталитический нанослой для бензиновых двигателей внутреннего сгорания // Хим. технология. — 2011. — Т. 12, № 8. — С. 485–490.

Поступила в редакцию 12/ХІІ 2012 г.,
в окончательном варианте — 20/ІІІ 2013 г.