

УДК 621.43.057

П.Я. Кантор¹, С.А. Плотников¹, А.В. Пляго¹, М.Н. Втюрина²

ВЛИЯНИЕ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА НА ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ ЭТАНОЛО-ТОПЛИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Вятский государственный университет, г. Киров¹,
Вятская государственная сельскохозяйственная академия, г. Киров²

Объектом исследования является топливная смесь, состоящая из тяжелых жидких углеводородов (дизельное топливо) и этилового спирта. Задачей исследования явилось изучение действия дисульфида молибдена в качестве цетаноповышающей присадки. Целью исследования явилось выяснение предположительного механизма влияния дисульфида молибдена на процессы горения дизельного топлива. Методами настоящего исследования явились теоретический анализ возможных механизмов влияния дисульфида молибдена на кинетику процесса горения топливной смеси. Проведенные экспериментальные исследования и их теоретический анализ выявили возможность использования дисульфида молибдена в качестве цетаноповышающей присадки.

Ключевые слова: дизельное топливо, этанол, дисульфид молибдена, процесс сгорания, жесткость, цетановое число.

Процесс горения топлива в камере сгорания двигателя определяет все выходные показатели (мощность, экономичность, токсичность), соответственно, усилия многих исследователей направляются на его оптимизацию. Горение этанола-топливной эмульсии в камере сгорания двигателя отличается от горения чистого дизельного топлива в силу изменения ряда ее свойств. Это и суммарное цетановое число, и удельная теплота сгорания, и теплотворная способность смеси, и температура процесса, и ряд других свойств. Поиск решения проблемы оптимизации горения этилового спирта в дизельном двигателе ведется отечественными учеными очень давно: это и МГТУ им. Баумана, и МГМУ «МАМИ», и МСХА им. Тимирязева, и ВГСХА, и, конечно же, ВятГУ. В работе В.В. Бирюкова [1] из МГТУ им. Баумана представлены результаты исследований работы дизелей фирмы Mercedes-Benz (Германия) на биоэтаноле. Испытаны автомобильные дизели моделей OM 352 и OM355/50, работающие на этаноле с присадкой TE6DN, изготовленной бразильской фирмой Britanite und Expro на основе триэтилглицольденитрата. Эта присадка улучшает самовоспламенение этанола до требуемого уровня при ее добавке 4,5 % (объемные доли). Результаты исследований свидетельствуют о том, что при работе указанных дизелей на этаноле с присадкой износ деталей одинаков или даже ниже износов при работе на ДТ. В то же самое время проблема горения смеси в цилиндре не решена.

В работах ученых из ВГСХА, в частности, А.И. Чупракова [2], для стабилизации этанола-топливной эмульсии использовалась известная сукцинимидная присадка С-5А. При этом стабильность ЭТЭ составляла 1,2 часа, при содержании присадки 0,5 % и достигает 4,1 часа при содержании присадки 2,0 %. Отмечается также, что работа дизеля на ЭТЭ сопровождается увеличенной жесткостью. В то же самое время проблема процесса горения мало затронута. Проведенный анализ литературных данных показывает, что процесс горения может быть осуществлен путем применения различных присадок специального класса. Учитывая глубину проблемы, необходимо рассматривать возможность применения комплексной присадки с целым рядом необходимых свойств. Присадка должна не только стабилизировать этанола-топливную эмульсию, но и воздействовать на процесс ее сгорания в цилиндре дизеля.

Целью настоящих исследований является выяснение предположительного механизма влияния присадки дисульфида молибдена на процессы горения дизельного топлива. В работе рассматривается стабилизированная топливная эмульсия, состоящая из равных объемов дизельного топлива и этанола с добавкой присадки и без нее (рис. 1) [3, 4].



Рис. 1. Общий вид пробы топливной эмульсии

Известно, что процесс горения протекает по радикальному механизму. На первой стадии (зарождение цепи) образуются свободные атомы, радикалы и другие неустойчивые промежуточные соединения, обладающие повышенной химической активностью. Затем эти частицы взаимодействуют с исходным веществом с образованием многочисленных активных центров (разветвление цепи), что приводит к значительному ускорению реакции. Столкновения активных центров между собой, с молекулами инертного вещества и со стенкой сосуда, напротив, замедляют реакцию (обрыв цепи), идущую до исчерпания порции топлива или окислителя. Применительно к работе двигателя внутреннего сгорания актуальной остается проблема ингибирования стадии разветвления цепи для улучшения равномерности процесса горения.

Как известно, одной из проблем, возникающих при эксплуатации спиртосодержащих топливных смесей, является ощутимое уменьшение цетанового числа, обусловленное тем обстоятельством, что его значение для чистого этанола равно 8 [5]. В то же самое время оптимальное значение цетанового числа топлива для нормальной работы дизельного двигателя должно составлять 40...45 единиц.

Таблица 1

Свойства этанола и дизельного топлива

Свойство	Этанол	Летнее дизельное топливо	Зимнее дизельное топливо
Скрытая теплота испарения, кДж/кг	840	230...250	230...250
Цетановое число	8	≥ 45	≥ 45

Как следствие, указанное обстоятельство приводит к более жесткой работе двигателя на этаноле-топливной смеси. Снижение цетанового числа смеси обусловлено двумя факторами (табл. 1). Во-первых, удельная теплота парообразования этанола в 3,5 раза выше, чем у чистого дизельного топлива, и это обстоятельство приводит к уменьшению температуры топливоздушной смеси в цилиндре и соответственно задержке момента ее самовозгорания. Во-

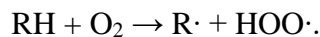
вторых, наличие кислорода в молекуле спирта обуславливает более быстрое сгорание топливной смеси. Как следствие, указанное обстоятельство приводит к более жесткой работе двигателя на этано-топливной смеси. Улучшение эксплуатационных свойств топливной смеси обычно достигается путем добавления присадок, которые в соответствии с вышесказанным либо снижают температуру самовоспламенения, либо увеличивают время сгорания.

Модификаторы воспламенения предназначены для улучшения воспламеняемости дизельных топлив в камере сгорания или, другими словами, для увеличения цетанового числа. Они добавляются в количестве 0,1-0,5 % в среднестиллятные фракции нефтепереработки, а также в дизельные топлива из нефтей нафтенового основания, топлива из газового конденсата, распространенные в местах нефтедобычи. Принцип действия цетаноповышающих присадок объясняется легким распадом их молекул (чаще всего, нитратов или пероксидов) по связи O-O и O-N с невысокой энергией активации. Образующиеся свободные радикалы инициируют воспламенение топлива. В качестве модификаторов воспламенения используются, в основном, присадки нитратного типа, наиболее распространенные из которых содержат в качестве действующего вещества 2-этилгексилнитрат и циклогексилнитрат. 2-этилгексилнитрат стабилен при нормальной температуре, однако при нагревании до температуры выше 100°C он претерпевает самоускоряющуюся реакцию разложения с выделением тепла, которая вызывает быстрый рост температуры и давления и, тем самым, взрывоопасную ситуацию [6].

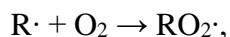
Цетаноповышающие присадки на основе пероксидов алифатических или циклических спиртов имеют, как правило, высокую стоимость, но при этом являются более экологичными и безопасными в отличие от присадок нитратного типа. Эффективность присадок на основе нитратов и пероксидов практически одинакова, хотя пероксиды по эффективности уступают нитратам. Недостатками присадок на основе пероксидов являются присущая им невысокая стабильность и повышенное смолообразование содержащих их топлив [6].

Присадки указанных типов действуют только на начальных стадиях процесса горения в качестве модификаторов воспламенения. Стало быть, они практически не влияют на время сгорания и не решают проблему жесткости работы двигателя. Присадки второго типа представляют собой ингибиторы горения. Механизм ингибирования состоит в связывании активных центров, что приводит к обрыву цепной реакции горения. В настоящей работе рассматриваются возможные механизмы увеличения цетанового числа топливной эмульсии при добавлении дисульфида молибдена. Выбор MoS₂ в качестве дополнительной присадки обусловлен известным ингибирующим эффектом указанного вещества, приводящим к значительному уменьшению скорости окисления углеводородов [7].

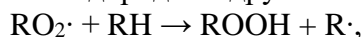
Предположительный механизм ингибирующего действия присадки сводится к следующему. При взаимодействии исходного углеводорода с кислородом на первой стадии окисления образуются свободные радикалы:



Далее радикал R· присоединяет к себе молекулу кислорода, превращаясь в пероксидный радикал RO₂·:



который, в свою очередь, отрывает атом водорода от другой молекулы углеводорода:



образуя гидропероксид и новый свободный радикал R·, продолжающий цепь [7]. В присутствии MoS₂ может происходить обрыв кинетической цепи.

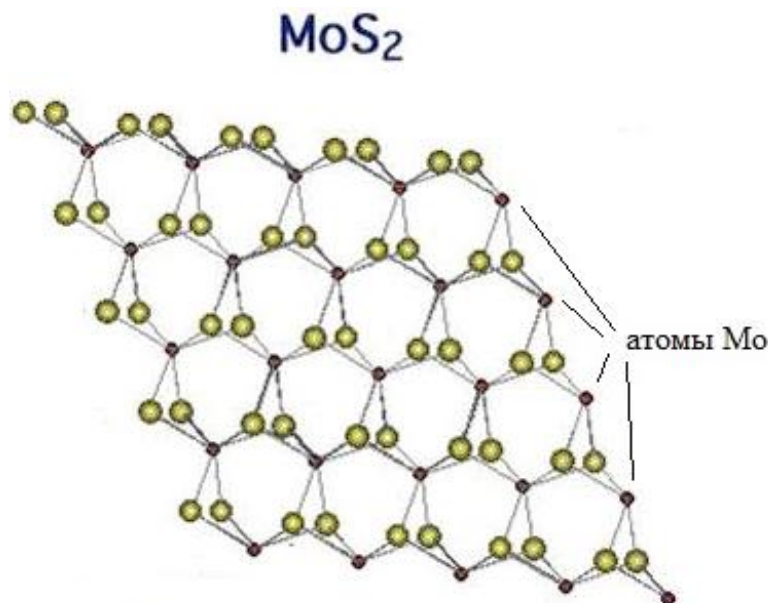
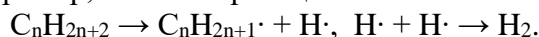


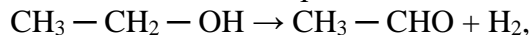
Рис. 2. Структура дисульфида молибдена

Каталитическая активность дисульфида молибдена связывается с наличием на боковых гранях кристаллитов анионных вакансий. Так, в структуре MoS_2 (рис. 2) имеется три типа атомов серы с разной координацией по молибдену. Часть ионов Мо локализована в частично недостроенных тригональных призмах – на торцевых гранях и углах слоев. Предположительно кинетические цепи обрываются по реакциям пероксидных радикалов с дисульфидом молибдена на поверхности его частиц [8], что выражается в присоединении радикалов к «выступающим» атомам молибдена, отмеченным на рис. 2. В результате замедляется процесс окисления топлива. Процесс горения растягивается во времени, нарастание температуры и давления происходит более плавно, что эквивалентно увеличению цетанового числа.

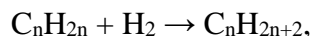
Другой возможный (предположительный) механизм влияния дисульфида молибдена на свойства топливной смеси, который представляется нам менее вероятным, но все же принципиально осуществимым, может заключаться в следующем. При температурах $t \geq 650^\circ\text{C}$, характерных для топливовоздушной смеси перед самовоспламенением, может происходить дегидрирование углеводородов, например, согласно реакции:



Подобные реакции, приводящие к отщеплению атома водорода, рассмотрены в [9]. Наряду с этим при наличии в смеси этанола может происходить его дегидрирование:



поскольку характерные энергии связей $\text{C} - \text{H}$ и $\text{O} - \text{H}$ близки по величине. Выделяющийся водород вступает в реакцию гидрокрекинга циклических (нафтеновых) углеводородов, которые представляют собой, главным образом, гомологи циклогексана и циклопентана [10]. Известно, что содержание нафтенов в дизельном топливе составляет от 20 до 60 % [10]. В этом случае MoS_2 играет роль катализатора гидрокрекинга [10], который может происходить, например, согласно уравнению:



например, при гидрировании циклопентана раскрывается цикл с образованием н-пентана.

Согласно данным исследований [11], при равном числе атомов углерода цетановое число циклического углеводорода в среднем на 20...40 единиц меньше, чем у соответствующего алкана, что представляет собой частный случай общей тенденции повышения цетанового числа с ростом относительного числа атомов H в молекуле углеводорода. Таким образом, результатом гидрокрекинга является повышение цетанового числа топлива, что в свою очередь

приводит к уменьшению времени задержки самовоспламенения и более плавному сгоранию топлива.

Можно сделать следующие выводы:

- 1) оптимизация процесса горения этилового спирта в дизельном двигателе является актуальной проблемой;
- 2) выявлен предположительный механизм влияния дисульфида молибдена на процессы горения этанола-топливной эмульсии;
- 3) установлена возможность использования дисульфида молибдена в качестве цетаноповышающей присадки смесевых топлив.

Библиографический список

1. **Бирюков, В.В.** Методы повышения эффективности работы дизеля при использовании этанола в качестве экологической добавки к дизельному топливу: дис. ... канд. техн. наук: 20.05.17 / В.В. Бирюков. – М., 2017.
2. **Чупраков, А.И.** Исследование рабочего процесса дизеля 4Ч 11,0/12.5 при использовании в качестве топлива этанола-топливной эмульсии: дис. ... канд. техн. наук: 08.11.12. – СПб., 2012.
3. **Втюрина, М.Н.** Исследование свойств этанола-топливных эмульсий с присадками / М.Н. Втюрина, А.В. Пляго // Транспортные системы. – 2017. – № 2 (5). – С. 51-54.
4. **Плотников, С.А.** Исследование моторных свойств смесей дизельного топлива с рапсовым маслом / С.А. Плотников, П.Я. Кантор, И.С. Козлов, М.Н. Втюрина // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2018. – № 2 (121). – С. 169-174.
5. **Быкова, Е.В.** Перспективы применения топливного этилового спирта на транспорте / Е.В. Быкова, А.В. Гемонов, А.В. Лебедев // Вестник ФГОУ ВПО МГАУ. – 2014. – № 3. – С. 26-30.
6. **Минибаева, Л.К.** Разработка цетаноповышающей присадки для дизельных топлив: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07 / Л.К. Минибаева. – Уфа, 2015.
7. **Денисов, Е.Т.** Окисление и стабилизация реактивных топлив / Е.Т. Денисов, Г.И. Ковалев. – М.: Химия, 1983. – 272 с.
8. **Радченко, Е.Д.** Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е.Д. Радченко, Б.К. Нефедов, Р.Р. Алиев. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
9. **Басевич, В.Я.** Механизмы окисления и горения нормальных парафиновых углеводородов: от C₁–C₁₀ к C₁₁–C₁₆ / В.Я. Басевич [и др.] // Хим. физика. – 2013. – Т. 32, № 4. – С. 1–10.
10. **Мановян, А.К.** Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
11. **Ахметов, С.А.** Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
12. **Плотников, С.А.** Модернизация трактора Беларус 952 для работы на этанолосодержащих топливах / С.А. Плотников, А.В. Пляго // Актуальные проблемы гуманитарных, социальных, экономических и технических наук. Материалы науч.-практ. конф. – Киров: Кировский филиал МГИУ, 2013. – С. 105-108.

*Дата поступления
в редакцию: 09.10.2018*

P.Y. Kantor¹, S.A. Plotnikov¹, A.V. Plyago¹, M.N. Vtyurina²

**THE INFLUENCE OF MOLYBDENUM DISULPHIDE
ON THE PROCESS OF COMBUSTION ETHANOL-FUEL EMULSION**

Vyatka state University, Kirov¹,
Vyatka state agricultural Academy, Kirov²

Object of research is the fuel mix consisting of heavy liquid hydrocarbons (diesel fuel) and ethyl spirit.

Research problem was action studying molybdenum disulphide as a cetane-increasing additive.

Research objective was finding-out of the presumable mechanism of influence disulphide of molybdenum on processes of burning of diesel fuel.

Methods of the present research were the theoretical analysis of possible mechanisms of influence disulphide of molybdenum on kinetics of process of burning of a fuel mix.

The carried out experimental studies and their theoretical analysis have revealed the possibility of using molybdenum disulphide as a cetane-increasing additive.

Key words: diesel fuel, ethanol, molybdenum dioxide, combustion process, stiffness, cetane number.