

УДК 541.1

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

О. К. Давтян

Кинетика цепных реакций сгорания топлива и предварительных процессов крекинга в двигателях внутреннего сгорания (ДВС)

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 12/XI 1980)

1. Одна из важных особенностей процесса сгорания топлива в двигателях внутреннего сгорания заключается в том, что процессы сгорания углеводородов и их пиролиза и крекинга носят цепной характер и сопровождаются зарождением и гибелью активных центров—свободных радикалов. В камере сгорания интенсивное образование активных центров происходит вначале в зоне электрического разряда или спонтанных тепловых вспышек, а затем продолжается в виде цепных реакций.

Непосредственных данных для суждения о механизме элементарных процессов, протекающих при цепных реакциях, в том числе в процессах горения в двигателях внутреннего сгорания, и о процессе в целом нет. Практически не существует метода составления цепной схемы, однозначно удовлетворяющей эмпирически найденным кинетическим уравнениям. Однако можно предложить наиболее вероятные схемы реакций с учетом свободных радикалов, которые согласуются с опытом. Для составления наиболее вероятной схемы цепной реакции мы должны, во-первых, учесть, что в двигателях цепные реакции должны протекать по кинетике неразветвленных цепей. В противном случае процесс будет связан с взрывом—детонацией, что недопустимо. Во-вторых, цепные реакции вообще связаны с зарождением активных центров—свободных радикалов и их гибелью в результате реакций. При окислении углеводородов активными центрами обычно являются свободные перекисные радикалы $RO_2 \cdot$, которые образуются при взаимодействии кислорода с реагирующими веществами—углеводородами. При крекинге первоначальными свободными радикалами являются $CH_3 \cdot$ и $\cdot H$. Гибель свободных радикалов приводит к обрыву цепей. Уменьшение скорости рождения свободных радикалов и увеличение скорости их гибели приводит к уменьшению скорости горения топлива, понижению давления в камере горения, увеличению степени диссоциации двуокиси углерода и молекулярного азота и в

конечном результате по этим причинам, как и по причинам, отмеченным в (1), падению экономичности двигателя. В обычных цепных реакциях в газообразной фазе обрыв цепей может происходить в результате захвата свободного радикала стенками реакционного сосуда и молекулами ингибиторов. В этом случае скорость реакции обрыва обычно пропорциональна концентрации свободных радикалов, т. е. обрыв является линейным. Однако в камере горения двигателя внутреннего сгорания гибель свободных радикалов, а следовательно, и обрыв цепей, происходит совершенно по другому механизму. В камере горения двигателя топливо находится в двухфазном состоянии: в виде мелких капелек и пара. Поэтому в условиях горения топлива почти единственным местом гибели свободных радикалов являются капельки жидкости. Остальные факторы обрыва цепей имеют второстепенное значение. Вот это обстоятельство, как мы видим, и играет главную роль в создании специфической особенности процесса и кинетики цепной реакции в двигателях внутреннего сгорания.

На основании перечисленных данных мы можем составить наиболее вероятную схему цепных реакций и определить скорость горения топлива в зависимости от разных факторов, способствующих процессу реакции.

Исходя из многих известных экспериментальных данных по окислению и крекингу углеводородов, можно предположить, что наиболее вероятная схема цепной реакции горения и крекинга (или пиролиза) жидкого топлива, состоящего из смеси углеводородов, включает два типа элементарных реакций:



где R_1 и R_2 — свободные радикалы; A_1 , A_2 , B_1 и B_2 — реагирующие вещества.

Если изменение концентрации всех реагирующих веществ одинаково лимитирует общую скорость реакции, то для характеристики последней мы можем исходить из изменения концентрации любого из реагирующих веществ. Если же среди реагирующих веществ общую скорость реакции лимитирует только одно, скажем A , то тогда она определяется изменением его концентрации. В любом случае скорость цепной реакции будет равна

$$w_A = - \frac{d[A]}{dt} = k_A [R][A], \quad (2)$$

где $[R]$ — концентрация свободных радикалов; $[A]$ — концентрация реагирующего вещества; k_A — константа скорости.

На основании приведенных выше информации о характерных особенностях процесса горения и крекинга в двигателях мы можем определить скорость изменения концентрации свободных радикалов в следующем виде:

$$\frac{d[R]}{dt} = w_R - k_c[R] - k_{In}[R][I_n] - k_L[R][L]. \quad (3)$$

Здесь w_R —скорость зарождения свободных радикалов; k_c , k_{In} , k_L —соответственно константы скоростей процесса захвата свободных радикалов стенками сосуда, ингибиторами и капельками жидкости; $[R]$, $[I_n]$, $[L]$ —концентрации свободных радикалов, ингибиторов и капелек соответственно.

Так как цепная реакция не разветвляется, то со временем наступает стационарное состояние, при котором

$$[R] = \text{const}, \quad \frac{d[R]}{dt} = 0. \quad (4)$$

Последние выражения соответствуют максимуму скорости изменения давления. Тогда согласно (3)

$$[R] = - \frac{w_R}{k_c + k_{In}[I_n] + k_L[L]}. \quad (5)$$

И поскольку скорость гибели свободных радикалов на стенках и на ингибиторах очень мала по сравнению с таковой на капельках, то

$$k_c + k_{In}[I_n] \approx 0 \quad (6)$$

и тогда

$$[R] = \frac{w_R}{k_L[L]}. \quad (6)$$

Очевидно, что

$$k_L = 4\pi r^2 e^{-E_L/RT}, \quad (7)$$

где r —средний радиус капельки; E_L —энергия активации захвата свободного радикала капелькой. Разумеется, что для такого захвата нет никакого потенциального барьера, $E_L = 0$. Тогда

$$[R] = \frac{w_R}{4\pi r^2 [L]}. \quad (8)$$

Итак, концентрация свободных радикалов обратно пропорциональна квадрату радиуса капельки и концентрации капелек. В соответствии с (8) должна понижаться и скорость реакции продолжения цепи. Действительно согласно выражению (2)

$$w_R = w = - \frac{d[A]}{dt} = k_A \frac{w_R}{4\pi r^2 [L]} [A] \quad (9)$$

или

$$w = \chi \frac{w_R p_A}{4\pi r^2 [L]} e^{-E_1/RT}, \quad (10)$$

где κ —стерический или вероятный фактор; p_A —парциальное давление компонента A ; E —энергия активации реакции.

Таким образом, скорость цепной реакции сгорания и крекинга топлива в двигателях внутреннего сгорания обратно пропорциональна квадрату среднего радиуса капелек и их числу в единице объема и прямо пропорциональна парциальному давлению реагирующего компонента, лимитирующего общий процесс. Кроме того, она зависит также от температуры.

Отсюда мы делаем очень важный вывод: для увеличения скорости процесса крекинга, сгорания топлива и степени полноты горения, следовательно, для увеличения экономичности двигателя и для уменьшения токсичности выхлопных газов, необходимо создать условия, способствующие уменьшению концентрации капелек топлива в камере горения и, что особенно важно, уменьшению их размеров.

2. В процессе горения имеет место расходование капелек топлива (через стадии их испарения и последующего окисления). Этот расход в основном определяется наличием некоторого «равновесного» состояния между парообразной и жидкой фазами. Скорость перехода из жидкого состояния в парообразное будет пропорциональна концентрации капелек и концентрации свободных радикалов. По мере расходования топлива в парообразной фазе (вследствие его окисления) жидкая фаза (капельки) будет переходить в парообразное состояние. Если вначале в системе имеется очень большое количество капелек, то согласно формуле (9) $w \approx 0$ до тех пор, пока капельки не будут почти полностью израсходованы; только после этого начинается цепная реакция. Это объясняет тот факт, что процесс горения в двигателях внутреннего сгорания всегда имеет резко выраженный период индукции.

Период индукции может быть определен посредством формулы

$$[L] = [L]_0 - \left(-\frac{d[L]}{dt} \right) t,$$

где

$$-\frac{d[L]}{dt} = k_L [R][L].$$

Согласно (6)

$$-\frac{d[L]}{dt} = w_R$$

и, следовательно,

$$[L] = [L]_0 - w_R t.$$

В конце периода индукции, когда $t = \tau$, можно считать $[L] \approx 0$ и тогда период индукции будет равен

$$\tau = \frac{[L]_0}{w_R}. \quad (11)$$

Таким образом, период индукции процесса горения в двигателях внутреннего сгорания прямо пропорционален первоначальной концентрации капелек и обратно пропорционален скорости зарождения свободных радикалов.

Увеличение периода индукции означает затягивание процесса сгорания, что, как отмечалось, увеличивает теплотдачу от газа к охлаждающей жидкости и выхлопным газам и, следовательно, сильно влияет на экономичность двигателя. Таким образом, и в данном случае согласно формуле (2) нужно стремиться уменьшить концентрацию капелек.

Дальнейшие исследования в этой области, естественно, проводились в направлении поиска подходящих методов более интенсивного диспергирования топлива и уменьшения концентрации капелек жидкости. В этом отношении весьма успешными оказались разработанные нами методы диспергирования жидкостей, сущность которых будет изложена в следующем сообщении.

НПО «Армсельхозмеханизация»

2. 4. ԴԱՎՔՅԱՆ

Վառելանյութի այրման և կրեկինգի շղթայական ռեակցիաների կինետիկան ներքին այրման շարժիչում (ՆԱՇ)

Վառելանյութի լրիվ այրումը և շարժիչի աշխատանքի խնայողությունը կապված են ածխաջրածինների օքսիդացման և կրեկինգի շղթայական ռեակցիաների արագության հետ: Շղթայական ռեակցիաների արագությունը իր հերթին սերտորեն կապված է վառելանյութի հեղուկ ֆազի դիսպերգացման աստիճանի հետ. հակառակ համեմատական է կաթիլների շառավիղի քառակուսուն և նրանց կոնցենտրացիային: Այդպիսի կախումը պայմանավորված է նրանով, որ վառելանյութի կաթիլները հանդիսանում են շղթայական ռեակցիա առաջացնող ազատ ռադիկալների կորստյան կենտրոններ:

ЛИТЕРАТУРА — ԴՐԱՎԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ О. К. Давтян, ДАН АрмССР, т. 73, № 2 (1981).