

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»
Институт машиностроения
(наименование института полностью)

Кафедра «Энергетические машины и системы управления»
(наименование)

13.04.03 «Энергетическое машиностроение»
(код и наименование направления подготовки)

Энергетические комплексы и системы управления
(направленность (профиль))

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Анализ влияния антидетонационных присадок на токсичность
автомобильных двигателей

Студент Максим Владимирович Серов
(И.О. Фамилия) (личная подпись)

Научный руководитель к.т.н., доцент, В.В. Смоленский
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1 Обзор литературы для выявления влияния присадок на характеристики сгорания в бензиновом двигателе	6
1.1 Свойства присадок применяемых для улучшения характеристик бензинов	6
1.2 Обзор работы А. D.Madavi и др. «Обзор влияния композиционных присадок на рабочие характеристики и характеристики выбросов бензинового двигателя»	14
1.3 Обзор работы Miao Tian «Упрощенный метил левулината»	16
1.4 Обзор работы Amit R.Patil и др. «Исследование бензинового топлива, смешанного с композитной добавкой, методом химического анализа»	21
ГЛАВА 2 Описание подходов, применяемых при моделировании	26
2.1 Описания исследовательской модели	26
2.2 Основные модели для расчета токсичности, применяемые при моделировании	30
2.3 Основные компоненты выхлопных газов автомобилей	36
ГЛАВА 3 Расчет влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129	38
3.1 Результаты расчета эффективных параметров работы двигателя	38
3.2 Результаты расчета токсичности работы двигателя при использовании антидетонационных присадок	44
Глава 4 Публикация по результатам научной деятельности в журнале «Научный альманах» от 30.04.2021	49
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	59

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и научная значимость настоящего исследования.

Постоянно растущие нормы выбросов и потребность в экономии топлива привели к значительному прогрессу в топливных технологиях и технологиях двигателей. Повышение эффективности двигателя за счет использования топливных присадок практикуется уже почти столетие.

Одной из серьезных проблем, стоящих перед современным технологическим обществом, является резкое увеличение загрязнения окружающей среды двигателями внутреннего сгорания (двигатели внутреннего сгорания). Выбросы, выбрасываемые в окружающую среду, загрязняют атмосферу и вызывают глобальное потепление, кислотные дожди, смог, запах, респираторные и другие опасности для здоровья. Основные выбросы выхлопных газов – это HC , CO , NO_x , SO_2 и твердые частицы. Таким образом, для повышения производительности двигателя в топливо добавляются подходящие присадки, снижающие выбросы выхлопных газов. Присадки - неотъемлемая часть современного топлива. Вместе с тщательно разработанной базовой топливной композицией они способствуют повышению эффективности и долгому сроку службы. Это химические вещества, которые добавляются в небольших количествах либо для улучшения характеристик топлива, либо для устранения недостатков, как того требует действующее законодательство. Они могут иметь удивительно большие эффекты, даже если их добавить в небольшом количестве.

Оценка влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе при современном развитии двигателестроения показывает актуальность данной работы.

Объект исследования.

Бензиновый двигатель внутреннего сгорания с искровым зажиганием.

Предмет исследования.

Влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Целью работы является оценка влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Гипотеза исследования состоит в том, что антидетонационных присадки влияют на условия сгорания, следовательно, на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Достижение поставленной цели обеспечивается решением **следующих задач:**

1. провести оценку влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе;
2. расчётно оценить антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Методы исследования.

Аналитический метод работы с научно-технической литературой, метод модельного исследования, метод статистической обработки результатов эксперимента и моделирования рабочего процесса.

Научная новизна исследования заключается в выявлении особенностей влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в том, что автор принимал непосредственное участие в формировании аналитического обзора по направлению исследований, а также в анализе модельного исследования и полученных на его основании анализа практических рекомендаций и выводов.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течении всего исследования. Его результаты докладывались на следующих конференциях и семинарах:

- на семинарах кафедры «Энергетические машины и системы управления» в 2020 и 2021 г.
- международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования», Россия, г. Тамбов, 30 апреля 2021 г.
- опубликована 1 научная статья: Серов, М.В. Влияние степени сжатия на характеристики протекания процесса сгорания на примере одноцилиндровой установки УИТ-85/ Смоленский В.В., Свешников А.Е., Кравцов П.Э., Хапов Д.А., Баранов Д.Е., Серов М.В. //Научный альманах 2021 ·N 4-2(78). С.115-119

На защиту выносятся:

- расчётная оценка антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе.

Структура магистерской диссертации.

Диссертации состоит из введения, 4 глав, заключения с основными результатами и выводами, содержит 25 рисунков, 8 таблиц, списка использованных источников (109 источников). Основной текст изложен на 71 страницах.

Глава 1 Обзор литературы для выявления влияния присадок на характеристики сгорания в бензиновом двигателе

1.1 Свойства присадок применяемых для улучшения характеристик бензинов

Подъем цивилизации тесно связан с улучшением транспорта. Однако в последние дни двигатели сталкиваются с множеством серьезных проблем, созданных ими, и одна из них - загрязнение воздуха. Основными выбросами от автомобилей, которые способствуют загрязнению воздуха, являются несгоревшие углеводороды (НС), оксид углерода (СО), оксиды азота (NO_x), оксиды серы (SO_x) и другие твердые частицы. Эти выбросы можно до некоторой степени снизить за счет добавления присадок. Присадки – это соединения, которые добавляются в топливо в небольших концентрациях. Добавки к топливу классифицируются как усилители октанового числа, чистящие средства, промоторы процесса горения и оксигенаты. Эти добавки могут изменять физические и химические свойства, такие как плотность, внешний вид, летучесть, растворимость, точку плавления и температуру кипения. Оксигенаты добавляются для более эффективного сгорания топлива. Эти присадки содержат кислород, что приводит к полному сгоранию топлива. Антидетонационный агент – это присадки к бензину, которые снижают склонность двигателя к детонации и пытаются повысить октановое число топлива. Антиоксиданты действуют как стабилизатор топлива, предотвращая его окисление. Когда эти добавки используются по отдельности, они показывают улучшение определенных свойств, но, если они используются в комбинации, это улучшает многие другие свойства, не влияя на рабочие характеристики.

Существуют антидетонационные присадки, которые повышают октановое число топлива, обеспечивая более полное его сгорание и меньшую токсичность выхлопных газов.

Основные виды антидетонационных присадок сведены в таблице 1.

Таблица 1 – Виды антидетонационных присадок

Вид антидетонационной присадки	Преимущества	Недостатки
Метил – третбутиловый эфир	Более полное сгорание рабочей смеси, высокое октановое число (около 108), снижение выбросов углеводородов	Повышение выбросов NO_x , интенсивное разрушение резинотехнических изделий ДВС
Этил – третбутиловый эфир	Высокая теплотворная способность, не образует пероксидных соединений, низкое содержание кислорода, высокое октановое число (около 112)	Высокая стоимость (около 40% выше, чем метил – третбутиловый эфир)
Тетраэтилсвинец	Снижение дымности, увеличение мощности, снижение детонации	Токсичные продукты сгорания
Марганец	Повышение октанового числа топлива на 3 – 6 единиц	При регулярном использовании выводит из строя свечи зажигания и каталитический нейтрализатор, высокая токсичность выхлопных газов
Этанол	Повышение октанового числа до 8 единиц, повышение мощности и КПД ДВС, более полное сгорание рабочей смеси	При регулярном использовании разрушает резинотехнические изделия
Нафталин	Повышение октанового числа бензина на 3-4 единицы	Повышение токсичности выхлопных газов, загрязнение системы подачи топлива
Монометиланилин	Снижение детонационного эффекта	Повышение токсичности выхлопных газов, загрязнение клапанов

В настоящее время основной присадкой, используемой в РФ, является метил – трет – бутиловый эфир.

Преимущества смеси бензина с МТБЭ: снижение расхода топлива; снижение износа двигателя; снижение образования нагара и лаковых отложений; повышение антидетонационных свойств бензина (включая его легкокипящие компоненты); снижение расхода нефти.

Более экологически чистой добавкой к бензинам является этил – трет – бутиловый эфир (ЭТБЭ), так как данная присадка практически не растворима в воде и содержит меньшее количество кислорода. Исходя из требования содержания кислорода в бензине не более 2,7 % предельное содержание ЭТБЭ может быть не более 17,22 %, для МТБЭ данный показатель составляет 14,84 % [12].

ЭТБЭ можно производить на технологических установках синтеза МТБЭ, так как в качестве сырьевого вещества используется метанол, который можно заменить на этанол ввиду того, что их свойства в целевой реакции практически не отличаются. Сравнение характеристик метанола и этанола сведены в таблицу 2.

В отличие от МТБЭ, широко применяемого в России, преимуществом ЭТБЭ так же является то, что его изготавливают из этилового спирта, который можно получать из возобновляемого растительного сырья. Так же этил – трет – бутиловый эфир обладает меньшей летучестью, что приводит к меньшему загрязнению атмосферы в зонах производства и хранения присадки, а также на автозаправочных станциях.

1.1.1 Оксигенатные добавки

1.1.1.1 Диметилкарбонат (ДМК)

Диметилкарбонат – это органическое соединение с формулой $C_3H_6O_3$. Это бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. Классифицируется как карбонатный эфир. Это соединение нашло применение в качестве метилирующего агента, а в последнее время в качестве растворителя,

который освобожден от классификации как летучие органические соединения.

Таблица 2 – Характеристики основных антидетонационных присадок доступных в России

Характеристика	Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)	Метанол	Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ)	Этанол
Химическая формула	$C_5H_{12}O$	CH_3OH	$C_6H_{14}O$	C_2H_5OH
Молярная масса, г/моль	88,15	32,04	102,18	46,069
Плотность, кг/м ³	746	791,8	736,4	789,3
Температура кипения, °С	55,3	64,7	72,8	78,3
Теплоемкость, Дж/кг·К	-	2619	-	2600
ИОЧ	118	116	118	120
МОЧ	101	98	101	99
Растворимость в воде, % мас. (при 20 °С)	4,5	100	0,1	100
Концентрация присадки для повышения ОЧ исследователем методом с 82 до 92, 5 от массы топлива	6	6	8	

1.1.1.2 Этил-трет-бутиловый эфир (ЭТБЭ)

ЭТБЭ может быть синтезирован путем реакции биоэтанола (47% об.) и изобутена (53% об.) с нагреванием над катализатором. Его можно рассматривать как «биотопливо», поэтому ЭТБЭ помогает снизить расход транспортного средства, а также выброс углекислого газа (парниковый газ) в атмосферу. Как добавка к бензину, ЭТБЭ был тщательно исследован на предмет его воздействия на выбросы выхлопных газов, системы последующей обработки выхлопных газов, выбросы в результате испарения, возможность хранения в холодных условиях, материалы, используемые в

топливных системах, и другие материалы в транспортных средствах с двигателями искрового зажигания.

1.1.1.3 Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ)

Метил-трет-бутиловый эфир (также известный как МТВЕ, трет-бутилметиловый эфир, трет-бутилметиловый эфир и tBME) представляет собой органическое соединение с молекулярной формулой $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$. МТБЭ – летучая, легко воспламеняющаяся и бесцветная жидкость, плохо растворимая в воде. У него мятный запах, отдаленно напоминающий диэтиловый эфир, что приводит к неприятному вкусу и запаху воды. МТБЭ – это присадка к бензину, используемая в качестве оксигената для повышения октанового числа.

1.1.1.4 Этанол

Этанол, который обычно называют просто алкоголем или спиртными напитками, также называют этиловым спиртом и питьевым спиртом. Помимо потребления, он используется как растворитель, как антисептик, как топливо и как активная жидкость в современных (постртутных) термометрах. Это летучая, легко воспламеняющаяся, бесцветная жидкость со структурной формулой $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, часто сокращенно $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

1.1.2 Антидетонационный агент

1.1.2.1 Ферроцен

Ферроцен – это металлоорганическое соединение с формулой $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Это прототип металлоцена, типа металлоорганического химического соединения, состоящего из двух циклопентадиенильных колец, связанных с противоположных сторон от центрального атома металла. Ферроцен и его производные – это антидетонационные агенты, используемые в топливе для двигателей с искровым зажиганием, они более безопасны, чем ранее использовавшийся тетраэтилсвинец. Можно купить раствор присадки к бензину, содержащий ферроцен, который можно добавлять в неэтилированный бензин, чтобы использовать его в старинных автомобилях, которые были разработаны для работы на этилированном

бензине. Железосодержащие отложения, образованные из ферроцена, могут образовывать проводящее покрытие на поверхностях свечей зажигания.

1.1.2.2 Толуол

Толуол – это прозрачная нерастворимая в воде жидкость с типичным запахом растворителей для красок. Это монозамещенное производное бензола. Толуол можно использовать в качестве повышающего октанового числа бензина, используемого в двигателях внутреннего сгорания. Толуол – еще один вид топлива, которое недавно использовалось в качестве компонентов для суррогатных смесей реактивного топлива. Толуол используется в качестве заменителя реактивного топлива из-за содержания в нем ароматических соединений.

1.1.2.3 Пентакарбонил железа

Пентакарбонил железа, также известный как карбонил железа, представляет собой соединение с формулой $\text{Fe}(\text{CO})_5$. При стандартных условиях $\text{Fe}(\text{CO})_5$ представляет собой сыпучую жидкость соломенного цвета с резким запахом. Это соединение является обычным предшественником различных соединений железа, в том числе многих, которые используются в органическом синтезе. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ получают реакцией мелких частиц железа с монооксидом углерода.

1.1.2.4 Изооктан

2,2,4-Триметилпентан, также известный как изооктан или изооктан, представляет собой органическое соединение с формулой $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Это один из нескольких изомеров октана (C_8H_{18}). Этот конкретный изомер является стандартным 100 баллом по шкале октанового числа (нулевая точка – н-гептан). Это важный компонент бензина, который часто используется в относительно больших количествах для повышения детонационной стойкости топлива.

1.1.3 Присадки к топливу

Присадки к топливу представляют собой химическое соединение, которое помогает улучшить характеристики двигателя и снизить выбросы.

Присадки к топливу в значительной степени связаны с присадками к бензину и топливам на масляной основе в интересах защиты окружающей среды, сокращения выбросов и увеличения пробега, инновации, связанные с присадками, имеют более широкое влияние, позволяя изменять, изменять или улучшать определенные характеристики топлива, будь то жидкое, твердые или газообразные. Для увеличения скорости горения были разработаны добавки в качестве антиоксидантов, влияющих на скорость горения, позволяющих топливу работать при экстремальных температурах, сокращать вредные выбросы и т. д. На протяжении многих лет были разработаны различные гибридные соединения и смеси для создания более качественного топлива как для коммерческого использования в промышленности, так и для конечных потребителей. Сравнительные аддитивные свойства присадок к бензину приведены в таблице 3.

Сравнительный анализ влияния присадок на свойства двигателя приведены на рисунке 1.

Additive	CO	HC	CO ₂	NO _x	BSFC	BTE
MTBE						
DMC						
N-BUTANOL						
ETHANOL						
TOLUENE						
MMT						

Рисунок 1 – Сравнение влияния присадок на двигатель с искровым зажиганием

Таблица 3 – Сравнительные аддитивные свойства присадок к бензину

Добавки	Молекулярная формула	Молярная масса (г/моль)	Внешний вид	Плотность (г/см ³)	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Растворимость в воде (г/л)	Точка вспышки, °С
Ди-метилкарбонат	C ₃ H ₆ O ₃	90,08	Чистая жидкость	1,069–1,073	2-4	90	13,9	-
Метил-трет-бутиловый эфир	C ₅ H ₁₂ O	88,55	•	0,7404	-109	55,20	26	-10
Спирт этиловый	C ₂ H ₆ O	46,07	Бесцветный	0,789	-114	78,37	Смешиваемый	16
Изопропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	60,10	Бесцветный	0,786	-89	82,60	Смешиваемый	11.7
Ферроцен	C ₁₀ H ₁₀ Fe	186,04	Светло-оранжевая пудра	1,107	172.5	249	Нерастворимый	81
Толуол	C ₇ H ₈	92,14	Бесцветная жидкость	0,87	-95	111	0,52	6
Пентакарбонил железа	Fe(CO) ₅	195,90	Соломенно-желтая жидкость	1,453	-21	103	Нерастворимый	-15
Изооктан	C ₈ H ₁₈	114,23	Бесцветная жидкость	0,692	-107.44	99,1		-12
Метилсусциорпентадиенил марганца трикарбонил	C ₉ H ₇ MnO ₃	218,09	Бледно-желтая жидкость	1,38	-1	233	Низкая растворимость	96
Фенилендиамин	C ₆ H ₈ N ₂	108,14	Белое кристаллическое твердое вещество	1,031	147	267	100% при 140 °С	
Бутилированный гидроксил толуол	C ₅ H ₂₄ O	220,35	белый порошок	1,048	70-73	265	1,11	127

Из приведенной выше таблицы мы наблюдали, что при индивидуальном использовании добавок они показывают улучшение некоторых свойств, но оказывают неблагоприятное воздействие на другие свойства. Например, когда N-бутанол используется в качестве присадки в

бензиновом двигателе, наблюдается снижение выбросов CO и HC, улучшение теплового КПД разрыва. Но при сравнении с DMC наблюдается улучшение других значений, а также значения BSFC. [7]

1.2 Обзор работы А. D.Madavi и др. «Обзор влияния композиционных присадок на рабочие характеристики и характеристики выбросов бензинового двигателя»

Исследование было проведено Д.Б. Сивакумар, М. Арулможи, Т. Сентил Кумар, 2012 для улучшения характеристик и выбросов двигателя S.I с кислородсодержащим топливом. В качестве альтернативы рассматривается использование оксигенатов для замены свинцовых присадок в бензине. В этой работе кислородсодержащее топливо готовится путем смешивания 80% бензина с 10%, 5% и 5% (состав I) и смешивания 80% бензина с 15%, 2,5% и 2,5% (состав II) на основе объема добавки, такие как этанол, изопропиловый спирт и диэтиловый эфир соответственно. Исследование предлагает сравнение кислородсодержащего топлива и бензина с точки зрения производительности двигателя и характеристик выбросов при различных условиях нагрузки. Экспериментальные результаты кислородсодержащих смесей различного состава показывают, что использование кислородсодержащего топлива без ухудшения рабочих характеристик снижает выбросы двигателя в большей степени [1]. В статье, подготовленной Камеока, А. и Цучия, К., объясняется влияние ферроцена на характеристики двигателя и транспортного средства. Чтобы выяснить влияние одной металлической добавки, ферроцена, на двигатель, были проведены следующие эксперименты. Было измерено сопротивление изоляции свечей зажигания, проанализированы отложения в двигателе, а также проведены испытания на выброс выхлопных газов и экономию топлива с использованием бензина, содержащего ферроцен. Отложения, содержащие оксиды железа, прилипали к камере сгорания, свечам зажигания и выхлопной

трубе, когда двигатель работал на бензине, содержащем ферроцен. Когда автомобили работали на бензине, содержащем ферроцен, увеличивался расход топлива и повышалась температура выхлопных газов. Эти результаты показывают, что ферроцен снижает сопротивление изоляции свечей зажигания. Исследование было проведено С.Бабазаде Шаяном, Ф.Омми, С.М. Сейедпуром, М.Ализаде с целью изучения влияния оксигенатных добавок в бензин на улучшение физико-химических свойств смесей. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), этанол, трет-бутиловый спирт (ТВА) и диизопропиловый эфир (ДИПЭ) были добавлены в неэтилированный бензин с различными пропорциями смешивания 2,5%, 5%, 7,5%, 10%, 15% и 20%. Физико-химические свойства смесей были проанализированы стандартными методами Американского общества испытаний и материалов (ASTM) [3]. Machado, G., Barros, J., Braga, S., и Braga, C. подготовили доклад о влиянии толуола и изооктана на сгорание и рабочие параметры двигателей с искровым зажиганием. Целью данной статьи является представление дополнительных результатов о влиянии отдельных компонентов и фракций топлива на характеристики сгорания и рабочие характеристики двигателей с искровым зажиганием. Динамометрические испытания двигателя с искровым зажиганием проводились с использованием десяти смесей изооктана, толуола, н-гептана и этанола. [4] Эксперимент был проведен К. Энишем Раманом, доктором К. Варатхараджаном, П. Абинешем, доктором Н. Венкатачалапатхи, для улучшения эмиссионных свойств и производительности кислородсодержащей добавки МТБЭ (метил третичный бутиловый эфир), смешанной с бензином. Четырехцилиндровый двигатель объемом 1817 см³ использовался для анализа выбросов и рабочих характеристик. Испытания проводились на бензине 100% чистоты и бензине на смеси МТБЭ (М5, М10). Было отмечено увеличение удельного эффективного расхода топлива (BSFC) и среднего эффективного давления (BTE) смешанного бензина с МТБЭ по сравнению с чистым бензином. Значительное сокращение выбросов HC и CO наблюдалось при

использовании бензина, смешанного с МТБЭ; однако выбросы CO_2 и NO_x увеличились. [5] В статье, подготовленной Д. Баладжи, доктором П. Говиндараджаном, Дж. Венкатесаном, изучается влияние использования неэтилированного бензина и смесей изобутанола на характеристики двигателя с искровым зажиганием (двигатель SI) и выбросы выхлопных газов. Для проведения этого исследования использовался четырехтактный одноцилиндровый двигатель SI. Эксплуатационные испытания проводились для определения расхода топлива, объемного КПД, термического КПД тормозов, мощности торможения, крутящего момента двигателя и удельного расхода топлива при торможении, а выбросы отработавших газов анализировались на содержание монооксида углерода (CO), углеводорода (HC) и оксидов азота (NO_x). использование неэтилированного бензина и смесей присадок с различным процентным содержанием топлива при различных условиях крутящего момента двигателя и постоянной скорости вращения двигателя. Результат показал, что смешивание неэтилированного бензина с присадками увеличивает тормозную мощность, объемный и тормозной термический КПД, а также расход топлива. Концентрация выбросов CO и HC в выхлопных газах двигателя снижается, а концентрация NO_x увеличивается. Добавление 5% изобутанола и 10% этанола к бензину дало наилучшие результаты по всем измеренным параметрам при всех значениях крутящего момента двигателя. [6]

1.3 Обзор работы Miao Tian «Упрощенный метил левулината»

При изучении требований к защите от детонации в современных бензиновых двигателях выясняется, что химия самовоспламенения ароматических углеводородов в целом более благоприятна, чем наблюдаемая для парафинов, которые в настоящее время являются наиболее распространенным компонентом бензина. Литература по лигнину была изучена, чтобы установить, какие ароматические оксигенаты (например, все

еще жидкие при комнатной температуре) следует ожидать в лигниновом масле и потенциально могут использоваться в качестве ускорителей октанового числа в бензине.

В первой части бензиловый спирт, 2-фенилэтанол, ацетофенон, вератрол, анизол смешивают с бензином и испытывают в двигателе SI. По сравнению с коммерческим бензином Евро 95 для всех вышеупомянутых соединений, за исключением вератрола, обнаружены более высокие значения RON, MON, OI и KLSA. Значения K для двигателя и условий эксплуатации, использованные в этом исследовании, отрицательны, как и многие современные двигатели, протестированные в литературе. Для отрицательных значений K требуется топливо с высокой чувствительностью (S) для повышения октанового числа. Для ароматических оксигенатов было обнаружено более высокое содержание S по сравнению с 95 евро. Самые высокие значения октанового числа были обнаружены для спиртовых оксигенатов и анизола, при этом разница между ними была небольшой, ароматический углеводород с гидроксильной группой (-OH) более реакционноспособен, чем это с метокси (-OCH₃) группой, и короткая длина боковой цепи алкана не слишком сильно влияет на эксперимент с двигателем.

В заключение следует отметить, что эти ароматические оксигенаты обладают низкой токсичностью и имеют улучшенный или одинаковый уровень детонационной стойкости и объемной экономии топлива в современных условиях эксплуатации двигателя по сравнению с Евро 95, особенно с анизолом, который оказался лучшим среди всех этих видов топлива.

Во второй части были выбраны анизол и гваякол, которые имеют одну группу -OCH₃ и одну группу -OH, и их алкилированные производные, которые были выбраны и оценены в двигателе SI и модифицированном тестере качества зажигания (IQT).

Результаты двигателя SI и IQT демонстрируют, что присутствие метоксигруппы в бензольном кольце отвечает за более высокую реакционную способность анизол по сравнению с толуолом, эталонным усилителем октанового числа в этом исследовании. Дальнейшее добавление гидроксильной группы к анизолу делает полученные гваяколы еще более реакционноспособными.

Несмотря на более низкое антидетонационное качество гваякола и вератрола, они по-прежнему демонстрируют сопоставимые характеристики с эталонным бензиновым топливом с октановым числом 95 и, таким образом, могут использоваться для повышения октанового числа бензинов более низкого качества, которые до сих пор являются обычным явлением во многих частях мира.

В целом, анизол и метиланизол обладают наиболее благоприятными антидетонационными свойствами среди изученных ароматических оксигенатов, которые могут быть получены из лигнина, будучи примерно на 50-66% такими же эффективными усилителями октанового числа, как толуол, который является токсичным. А из-за более высокого качества ударопрочности по сравнению с бензином топливо, смешанное с анизолом и метиланизолом, может воспламеняться раньше, чем обычный бензин, что позволяет добиться небольшого повышения эффективности и экономии топлива по объему.

Бензиловый спирт и 2-фенилэтанол с гидроксильной группой на бензольном кольце также демонстрируют хорошие антидетонационные свойства, лишь немного хуже, чем анизол.

Антидетонационные свойства ароматических оксигенатов страдают от функционализации, в результате чего оксигенация оказывается гораздо более вредной, чем алкилирование. Заинтересованные стороны, заинтересованные в конверсии лигнина, должны учитывать это в своем анализе затрат и выгод.

Повышение детонационной стойкости бензина – важный путь дальнейшего повышения эффективности двигателей с искровым зажиганием.

Таким образом, за счет добавления октановых ускорителей на биологической основе к бензину выбросы CO_2 сокращаются с двух сторон, а именно напрямую за счет повышения эффективности двигателя и, косвенно, за счет снижения углеродного следа топлива. Преобразование биомассы в октановые бустеры интересно не только с экологической точки зрения. За единицу энергии октановые бустеры имеют гораздо более высокие рыночные цены, чем бензин.

Последние достижения в технологии двигателей привели к еще более высоким температурам перед сгоранием, хотя и более низким по сравнению с давлением. Сочетание обоих достижений означает, что будущие бензины должны обладать как высоким октановым числом, так и высокой чувствительностью, соответственно. Для достижения таких свойств молекулярный состав топлива должен содержать прочные ковалентные связи. В углеводородах это подразумевает короткую (среднюю) длину углеродной цепи, дающую больше сильных первичных связей C-H, и высокую степень ненасыщенности, приводящую к прочным углерод-углеродным связям.

Применение этих правил проектирования приводит к рекомендации, что углеродные цепи в будущих бензинах должны быть либо сильно разветвленными, либо короткоцепочечными, либо циклическими по своей природе. Однако независимо от структуры скелета высокая степень ненасыщенности имеет решающее значение для повышения чувствительности и еще большего повышения октанового числа. Ненасыщенность может быть реализована путем добавления связи C=C или включения бензольного или фуранового кольца в молекулярную структуру. Для соединений с прямой цепью включение функциональной кислородной группы, такой как кетон, сложноэфирная или гидроксигруппа, может повысить стойкость соединения к детонации, особенно когда оно находится в середине цепи. Это связано с тем, что полученная структура способствует образованию стабильных промежуточных продуктов в процессе

самовоспламенения. Эфирные группы, наоборот, обеспечивают новое самое слабое звено в цепи, которое может быть как положительным, так и отрицательным с точки зрения антидетонационной способности, в зависимости от стабильности соединений, которые разрываются на этих участках.

Предварительная проверка предложенных правил проектирования для будущих бустеров октанового числа была обеспечена как экспериментальной, так и теоретической работой в этой диссертации. Однако в настоящее время все правила проектирования сосредоточены только на химическом воздействии топлива и не учитывают физические эффекты, которые на практике, естественно, также будут влиять на такие процессы, как образование отложений, испарение и перемешивание. Хорошо известно, например, что охлаждающий эффект испарения этанола в бензиновых двигателях с прямым впрыском, по крайней мере, частично является причиной его высокого октанового числа. Что касается кинетического механизма 4-метиланизола, необходимы дополнительные эксперименты для дальнейшего улучшения модели. С этой целью бензол, толуол, анизол и метиланизол будут оцениваться в широком диапазоне температур, давлений и эквивалентных соотношений.

В дополнение к вышесказанному, это различные менее важные действия, которые еще больше усложняют надежность предлагаемых правил проектирования:

1. Протестируйте октановые бустеры в более широком диапазоне соотношений компонентов. Поскольку некоторые из этих соединений имеют очень высокие температуры кипения и / или вязкость по сравнению с бензином, большие дозы могут проявляться в еще неизвестном неблагоприятном поведении.
2. Выбросы, кроме CO_2 , не учитывались. Будущие эксперименты должны включать изучение оксидов азота, монооксида углерода, несгоревших углеводородов и сажи.

3. До сих пор топлива оценивались в устаревшем двигателе с впрыском топлива в порт. Переход на более современные двигатели с прямым впрыском, имеющие совершенно другой процесс смешивания, прольет некоторый свет на устойчивость правил проектирования к меняющейся технологии двигателей.
4. Для более детального моделирования и проверки правил проектирования необходимо определить другие, более фундаментальные свойства горения, прежде всего (ламинарную) скорость пламени.

1.4 Обзор работы Amit R.Patil и др. «Исследование бензинового топлива, смешанного с композитной добавкой, методом химического анализа»

Типы добавок включают оксигенаты, простые эфиры, антиоксиданты (стабилизаторы), антидетонационные агенты, топливные красители, дезактиваторы металлов, ингибиторы коррозии. [3]

Оксигенаты: это топливо, насыщенное кислородом. Они используются для уменьшения выбросов окиси углерода при сжигании топлива. Оксигенаты могут быть на основе спирта или простых эфиров.

- Спирт – метанол, этанол, изопропиловый спирт, н-бутанол и бензиновый трет-бутанол.
- Простые эфиры - метил-трет-бутиловый эфир (MTBE), этил-третичный амилметиловый эфир (TAME), третичный гексилметиловый эфир
- Эфир (THME).

Антиоксиданты: Некоторые антиоксиданты используются в качестве стабилизаторов топлива для предотвращения окисления. Примеры некоторых используемых антиоксидантов: бутилированный гидрокситолуол, 2,4-диметил-6-трет-бутилфенол, 2,6-ди-трет-бутилфенол, фенилендиамин, этилендиамин.

Антидетонационные агенты: это присадка к бензину, которая снижает детонацию двигателя при попытке повысить октановое число топлива. Смесь воздуха и газа в традиционном автомобильном двигателе имеет проблему с воспламенением слишком рано, и когда это происходит, возникает стук. Некоторые из антидетонационных агентов: тетраэтилсвинец (TEL), трикарбонил метилциклопентадиенилмарганца (ММТ), ферроцен, пентакарбонил железа, толуол, изооктан.

Кислородсодержащие присадки используются для улучшения сгорания топлива и уменьшения выбросов, антидетонационные присадки используются для снижения склонности к детонации и улучшения октанового числа. Таким образом, все эти присадки дают один или два положительных эффекта при индивидуальном использовании. Вместо этого, если мы используем его как композиционную добавку, которая представляет собой комбинацию вышеперечисленных добавок, может дать все положительные эффекты, которые они дают по отдельности. Таким образом, композитная добавка, которая представляет собой комбинацию одного оксигената (DMC), одного антидетонационного агента (толуол) и комбинации оксигенатов и антидетонационного агента (этанол), может снизить выбросы, может снизить детонацию и улучшить характеристики, не оказывая какого-либо отрицательного воздействия. [7]

После изучения литературы были доработаны следующие добавки.

Диметилкарбонат (DMC): диметилкарбонат представляет собой органическое соединение с формулой $C_3H_6O_3$. Это бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость. Он классифицируется как карбонатный эфир. Это соединение нашло применение в качестве метилирующего агента, а в последнее время в качестве растворителя. [7]

Этанол: это летучая, легковоспламеняющаяся, бесцветная жидкость со структурной формулой CH_3CH_2OH , часто сокращенно C_2H_5OH или C_2H_6O . [9]

Толуол – это монозамещенное производное бензола. Толуол можно использовать в качестве повышающего октанового числа бензина, используемого в двигателях внутреннего сгорания. Толуол - еще один вид топлива, которое недавно использовалось в качестве компонентов для суррогатных смесей реактивного топлива. Толуол используется в качестве заменителя реактивного топлива из-за содержания в нем ароматических соединений. Поскольку толуол оказывает опасное воздействие на живое существо и имеет ограничения по его использованию. Таким образом, он используется в меньшей пропорции в пробе топлива. [4]

Доработанные добавки, состоящие из компонентов (таблица 4):

- диметилкарбонат (DMC),
- этанол
- толуол.

Таблица 4 – Состав композиционных добавок (10% добавка в 100 мл)

Образец	DMC	Этанол	Толуол
D50E30T20	50 мл (50%)	30 мл (30%)	20 мл (20%)
D50E40T10	50 мл (50%)	40 мл (40%)	10 мл (10%)
D50E25T25	50 мл (50%)	25 мл (25%)	25 мл (25%)
D60E25T15	60 мл (60%)	25 мл (25%)	15 мл (15%)
D60E20T20	60 мл (60%)	20 мл (20%)	20 мл (20%)
D60E30T10	60 мл (60%)	30 мл (30%)	10 мл (10%)
D75E15T10	75 мл (75%)	15 мл (15%)	10 мл (10%)
D75E10T15	75 мл (75%)	10 мл (10%)	15 мл (15%)

Двигатели, использованные в этой работе, предназначены для работы с композитными присадками, которые представляют собой смесь бензина (C_8H_{18}), диметилкарбоната ($C_3H_6O_3$), этанола (C_2H_5OH) и толуола (C_7H_8) в пропорции 10%. Мы рассчитали стехиометрическое соотношение А/Ф, теплотворную способность и плотность, найдя количество кислорода, необходимое для полного сгорания, путем уравнивания химической

реакции, как описано в образце ответа. Сначала мы видим некоторые физические и химические свойства бензина и присадок (таблица 5). [8-12]

Таблица 5 – Физические свойства добавок

Образец	Бензин	DMC	Этанол	Толуол
Химическая формула	C_8H_{18}	$C_3H_6O_3$	C_2H_5OH	C_7H_8
Плотность (кг/м ³)	0,700	1,070	0,789	0,866
Молярная масса	114	90	46	92,13
Теплотворная способность, (КДж / кг)	44000	15780	26900	42420

Были произведены расчеты соотношения А/Ф, теплотворной способности и плотности для другого образца, результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Химический анализ всех проб топлива

Образец	Соотношение А/Ф	Теплотворная способность, (КДж/кг)	Плотность, (кг/м ³)
Бензин	14,700	44000	0,7000
D50E30T20	14,030	41319,07	0,7245
D50E40T10	13,980	41149,27	0,7237
D50E25T25	14,055	41404,69	0,7248
D60E25T15	13,900	41015,40	0,7269
D60E20T20	13,907	41095,25	0,7273
D60E30T10	13,899	40930,39	0,7265
D75E15T10	13,775	40605,22	0,7307
D75E10T15	13,798	40689,92	0,7311

Таким образом, из исследования, проведенного в статье, мы пришли к выводу, что по мере увеличения количества присадки в пробе с бензином она оказывает значительное влияние на свойства пробы. Как видно из таблицы, по мере увеличения процентного содержания добавки отношение А/Ф, плотность теплотворной способности 7 образца уменьшается.

Таким образом, 5% DMC в бензине имеет отношение A/F 14,28, плотность 0,634 г/см³ и теплотворную способность 41,74 МДж/кг, в то время как 10% DMC имеет соотношение A/F 13,92, плотность 0,577 и теплотворную способность 39,57 МДж/кг.

Выводы по главе изучение литературы для выявления влияния присадок на характеристики сгорания в бензиновом двигателе

Характеристики рабочих характеристик и выбросов двигателя с искровым зажиганием, работающего на различных смесях топливных присадок, были исследованы и сравнены с двигателями, работающими на бензине. Замечено, что большая часть добавки с индивидуальным эффектом влияет на один параметр, в то время как мешает другим. Таким образом, необходимо комбинировать разные добавки вместе, чтобы они положительно повлияли на все параметры. После подробного анализа был сделан вывод, что полученный композит должен содержать оксигенаты, используемые для снижения содержания CO, HC, дыма, антидетонационный агент, снижающий детонацию и улучшающий характеристики двигателя S.I. Улучшитель октанового числа для компенсации потери октанового числа из-за добавления добавки, а также для улучшения термодинамических свойств. Из оксигенатов мы выбрали этанол, поскольку это побочный органический продукт, который легко производить. [9] В качестве антидетонационного агента мы выбрали ММТ вместо толуола, так как толуол оказывает опасное воздействие на живое существо и имеет ограничения на его использование.

ГЛАВА 2 Описание подходов, применяемых при моделировании

2.1 Описание исследовательской модели

Моделирование проводилось в программном комплексе WAVE Ricardo. На рисунке 2 представлена модель исследуемого двигателя, на которой будут определяться воздействие антидетонационных присадок на токсичность бензинового двигателя.

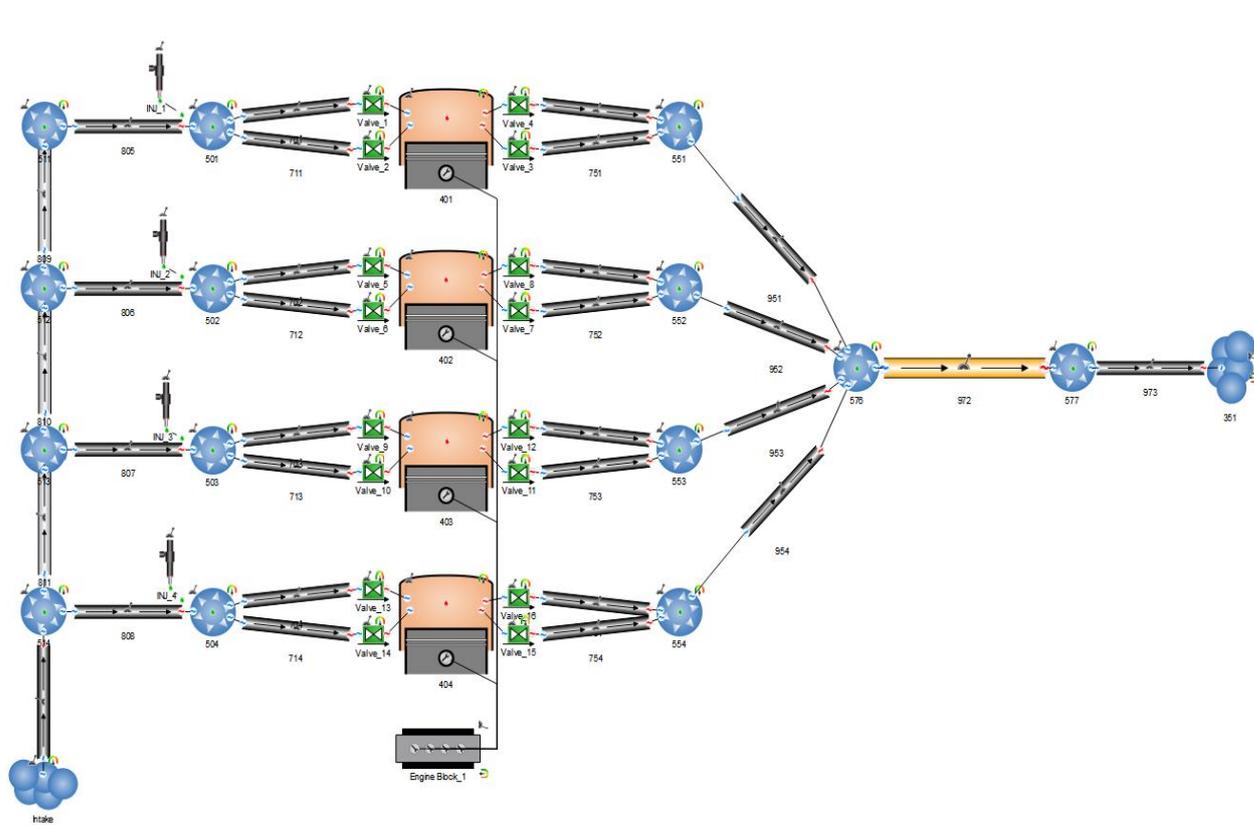


Рисунок 2 – Модель исследуемого двигателя

На рисунке 3 представлена таблица с основными параметрами настройки двигателя для создания графиков развертки по частоте вращения, каждая частота вращения и параметры характеризующие регулировочные параметры называется (Case).

Case Title			
Enabled			
EVDIA	EVDIA	Real	mm
EXHD	EXHD	Real	mm
IVDIA	IVDIA	Real	mm
LR	LR	Real	mm
PD	PD	Real	mm
RDI	RDI	Real	mm
RDO	RDO	Real	mm
speed	speed	Real	rpm
A_F	A_F	Real	

Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7	Case 8	Case 9	Case 10	Case 11	Case 12
<input checked="" type="checkbox"/>											
29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
464	464	464	464	464	464	464	464	464	464	464	464
110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
6000	5500	5000	4500	4000	3500	3000	2500	2000	1500	1000	500
14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7	14.7

Рисунок 3 – Таблица с основными параметрами настройки двигателя для создания графиков развертки по частоте вращения

В таблицу 7 сведены основные сведения о конструкции исследуемого двигателя на базе ВАЗ-21129. Характеристики хода впускного клапана приведены на рисунке 4, а выпускного на рисунке 5. На рисунке 6 представлена характеристика гидравлических потерь при открытии впускных и выпускных клапанов.

Таблица 7 – Основные сведения о конструкции исследуемого двигателя на базе ВАЗ-21129

Тип	4-х цилиндровый, 4-х тактный, рядный, с искровым зажиганием
Диаметр цилиндра, мм	82
Ход поршня, мм	75,6
Высота зазора между поршнем и головкой блока, мм	2
Длина шатуна, мм	132,2
Степень сжатия	10,5
Количество клапанов на 1-н цилиндр	2 впускных, 2 выпускных

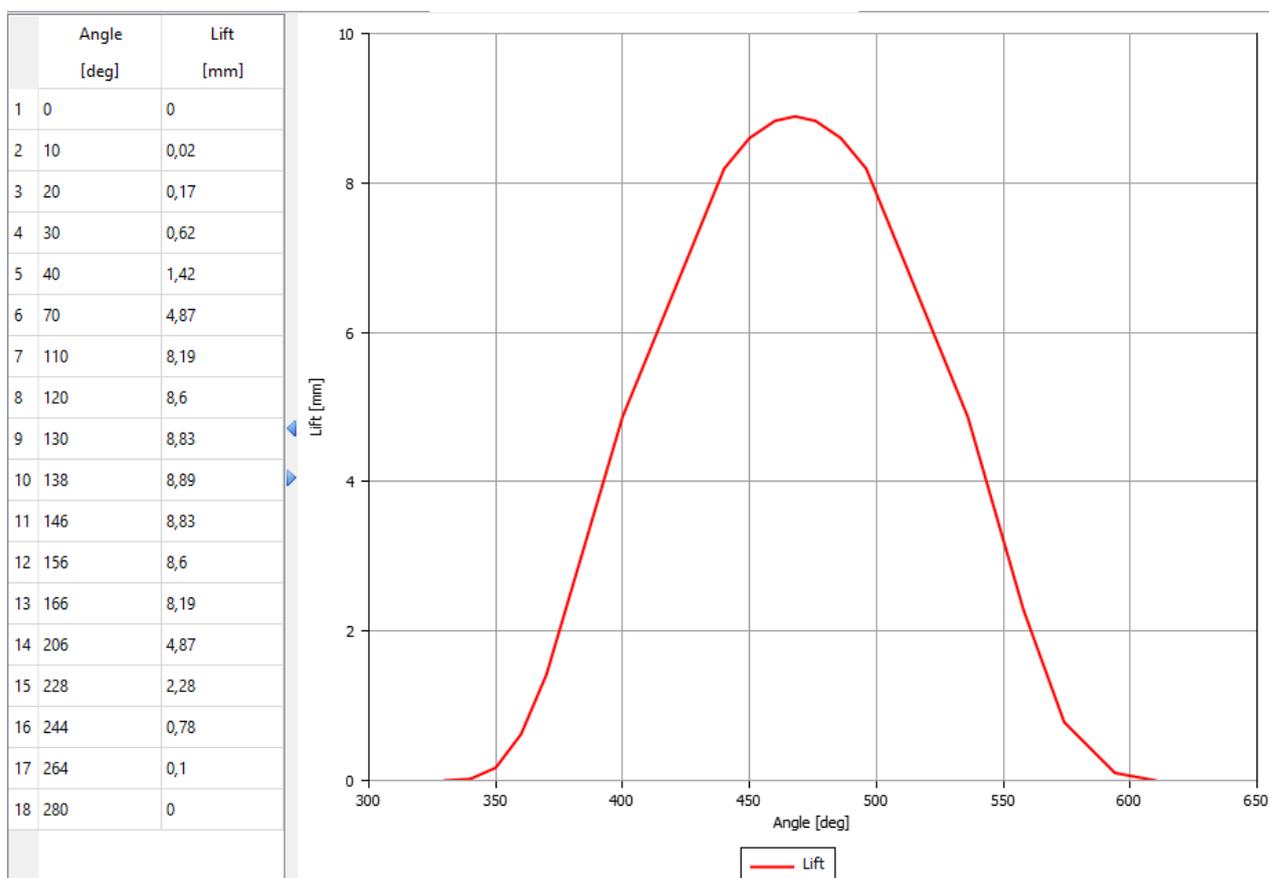


Рисунок 4 – Характеристики впускных клапанов

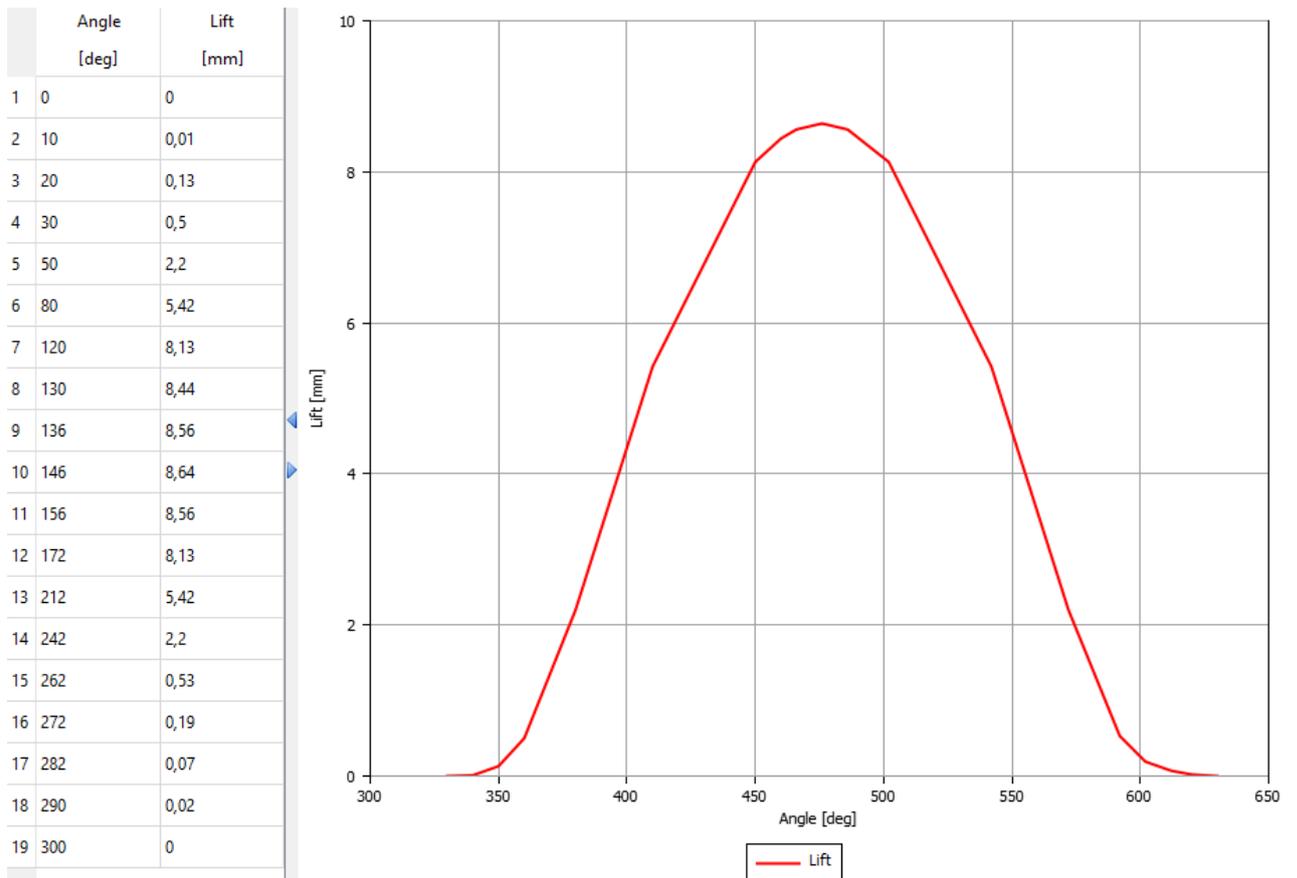


Рисунок 5 – Характеристики выпускных клапанов

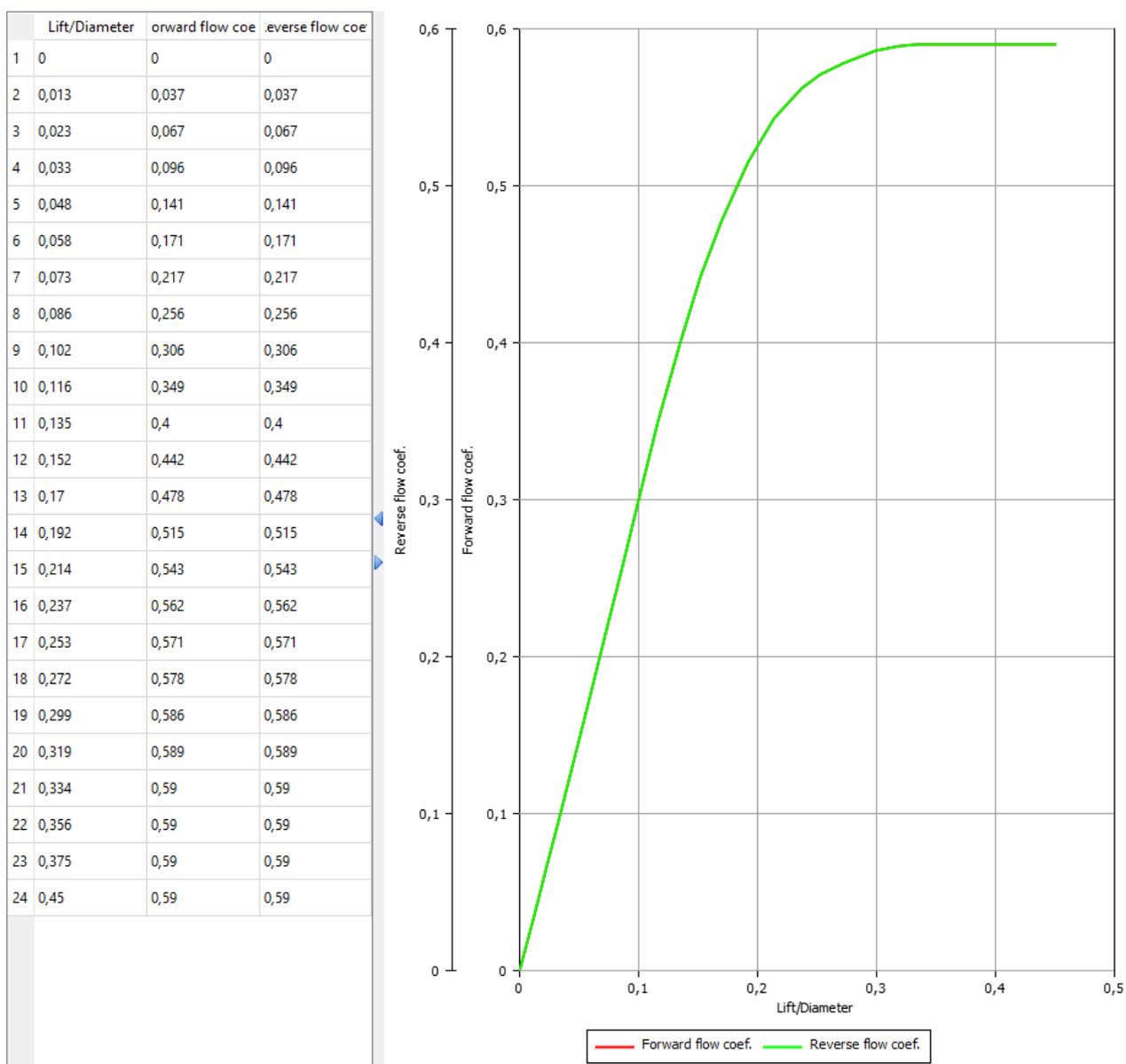


Рисунок 6 – Характеристика гидравлических потерь при открытии клапанов

2.2 Основные модели для расчета токсичности применяемые при моделировании

2.2.1 Модель токсичности по NO_x

Модель токсичности по NO_x прогнозирует образование NO_x в цилиндре двигателя при сгорании, расширении и выпуске. Он может применяться как к двигателям с искровым зажиганием, так и к дизельным двигателям.

Модель NO_x доступна для моделирования одного или нескольких видов топлива, но не совместима с впрыском воды. В многотопливной

модели модель NO_x необходимо активировать только для выбранного типа двигателя. Она использует химический состав всех видов топлива в цилиндре для прогнозирования образования NO_x .

Как и в случае с большинством моделей токсичности, эта модель работает только с содержимым цилиндра, а это означает, что соответствующие химическое равновесие и кинетические реакции работают только тогда, когда в цилиндре находится заряд. Когда заряд покидает цилиндр, его содержимое считается «замороженным» и все реакции прекращаются.

Для точной обработки кинетики NO_x , которая сильно зависит от температуры, необходимо учитывать неоднородность температурного поля внутри камеры сгорания. Таким образом, подмодель выбросов NO_x требует спецификации термодинамики двухзонного горения. В любой момент процесса сгорания существует поток массы в зону горения, связанный с мгновенной скоростью горения топлива и стехиометрией приращения сгоревшей массы (элементарный объем). Модель NO_x присваивает начальную концентрацию NO_x каждому элементарному объему, представляющему мгновенный и остаточный NO_x . Во время сгорания элементарные объемы, которые сгорают в начале цикла, сжимаются в течение более длительного периода, так что они достигают более высокой температуры, тем самым выделяя больше NO_x , чем те, которые сгорают позже.

Модель NO_x учитывает «мгновенный» или «образованный пламенем» NO , который возникает из-за чрезмерно равновесной концентрации радикалов (атома кислорода и гидроксильного радикала) в области пламени. Значение мгновенного NO получается из корреляции данных, представленных Фенимором, которая дает отношение мгновенного NO к равновесному NO как функцию отношения эквивалентности. Предполагается, что все NO_x находятся в форме NO во время фазы быстрого

образования, а также в термической фазе, описываемой ниже расширенными механизмами Зельдовича образования NO_x :



Зона продуктов сгорания в целом рассматривается как открытая стратифицированная система, в которой происходит дальнейшее образование NO_x в зависимости от температуры, давления и степени эквивалентности сгоревшего элементарного объема.

Константы скорости k_i^+ и k_i^- обозначают константы прямой и обратной скорости в i -й реакции соответственно. Скорость образования NO и N можно записать как:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = & k_1^+ \cdot [\text{O}][\text{N}_2] + k_2^+ \cdot [\text{N}][\text{O}_2] + k_3^+ \cdot [\text{N}][\text{OH}] - k_1^- \cdot [\text{NO}][\text{N}] - \\ & - k_2^- \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}] - k_3^- \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}]. \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{N}]}{dt} = & k_1^+ \cdot [\text{O}] \cdot [\text{N}_2] - k_2^+ \cdot [\text{N}] \cdot [\text{O}_2] - k_3^+ \cdot [\text{N}] \cdot [\text{OH}] - k_1^- \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{N}] \\ & + k_2^- \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{O}] + k_3^- \cdot [\text{NO}] \cdot [\text{H}]. \end{aligned} \quad (5)$$

Поскольку концентрация $[\text{N}]$ намного меньше, чем у других частиц, целесообразно установить $[\text{N}]$ и $d[\text{N}]/dt$ равными нулю. Кроме того, предполагается, что горение и образование NO разделены, и концентрации O , O , OH , H и N могут быть аппроксимированы их равновесными значениями. В результате скорость образования NO может быть получена из:

$$\frac{d[NO]}{dt} = C_{NO} \cdot \frac{2 \cdot R_1 \cdot \left\{ 1 - \left(\frac{[NO]}{[NO]_e} \right)^2 \right\}}{1 + \left(\frac{[NO]}{[NO]_e} \right) \cdot \left(\frac{R_1}{R_2 + R_3} \right)}, \quad (6)$$

где

$$R_1 = k_1^+ \cdot [O]_e \cdot [N_2]_e = k_1^- \cdot [NO]_e \cdot [N]_e, \quad (7)$$

$$R_2 = k_2^+ \cdot [N]_e \cdot [O_2]_e = k_2^- \cdot [NO]_e \cdot [O]_e, \quad (8)$$

$$R_3 = k_3^+ \cdot [N]_e \cdot [OH]_e = k_3^- \cdot [NO]_e \cdot [H]_e. \quad (9)$$

Значения термодинамического равновесия используются для видов O_2 , O , N и OH . Предположение о стационарном состоянии используется для высокореакционных атомов азота. Концентрация NO в зависимости от времени решается с использованием открытой системы, в которой используются указанные выше элементарные реакции с константами скорости, указанными Хейвудом. Для первого уравнения реакции константа скорости R_1 определяется как:

$$R_1 = A \cdot ARC1 \cdot e^{\left(T_a \cdot \frac{AERC1}{T} \right)}. \quad (10)$$

Для второго и третьего уравнений реакции константа скорости определяется как:

$$R_{2/3} = A \cdot e^{\left(\frac{T_a}{T} \right)}. \quad (11)$$

Константы скорости и рассчитываются на основе значений, предложенных Боуменом [50], следующим образом:

$$k_1^- = 1,6 \cdot 10^{13}. \quad (12)$$

$$k_2^+ = 6,4 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{3150}{T}\right). \quad (13)$$

$$k_2^- = 1,5 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(-\frac{19500}{T}\right). \quad (14)$$

$$k_3^+ = 4,1 \cdot 10^{13}. \quad (15)$$

$$k_3^- = 2,0 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{23650}{T}\right). \quad (16)$$

Следует отметить, что значения констант скорости, предложенные Боуменом, часто недооценивают образование NO, а масштабный коэффициент для образования NO, C, примерно равен 2,5. Расчетную концентрацию NO следует дополнительно масштабировать с коэффициентом 1,533, чтобы преобразовать концентрацию NO в концентрацию NO_x, потому что при измерениях NO_x NO полностью окисляется до NO₂ в соответствии со стандартом EPA.

Расчет прекращается, когда температура в зоне горения достигает достаточно низкого уровня, так что кинетика становится неактивной и общее количество NO больше не изменяется.

2.2.2 Модель токсичности по CO

Модель токсичности по CO прогнозирует образование CO при сгорании и выпуске из цилиндра двигателя. Может применяться как для двигателей с искровым зажиганием, так и для дизельных двигателей.

Для обедненного сгорания расчет полного равновесия занижает на несколько порядков расчетную величину концентрации CO в двигателе. Чтобы эффективно прогнозировать уровни выбросов, концентрации CO пересчитываются параллельно с термодинамическими расчетами в цилиндрах. Используется следующая процедура:

На каждом этапе во время горения мольные доли одиннадцати компонентов WAVE рассчитываются для несгоревшей и сгоревшей зон на основе термодинамического равновесия, а затем усредняются. По окончании горения используется однозонная модель. Затем определяется угловое положение кривошипа, при котором мольная доля CO достигает максимального значения.

Как мы знаем, реакции рекомбинации Н и ОН – это реакции третьего тела:



Скорость реакции третьего тела очень низкая, поэтому Ньюхолл предполагает внезапное замораживание видов Н и ОН, когда СО достигает максимума.

Остальные девять базовых реакций связанных с образованием СО, таким образом, рассчитываются из термодинамического равновесия и сохранения атомных номеров элементов Н, С, О и N плюс имеющиеся ограничения на СО и СО₂.

Химическая реакция, первоначально использованная в расчете, дает хорошие результаты для горения богатой топливной смеси, но плохие прогнозы для сжигания обедненной топливной смеси:



$$\frac{[CO]}{[CO_2]} = \frac{1}{\sqrt{K_{pW} \cdot P \cdot [O_2]}}. \quad (20)$$

Однако химическая реакция, предложенная Ньюхоллом, дает хорошие результаты для обедненного горения, но плохие прогнозы для богатого горения:



$$\frac{[CO]}{[CO_2]} = \frac{1}{K_{pN}} \cdot \frac{[H]}{[OH]}. \quad (22)$$

Следовательно, эти две реакции объединяются для охвата всего диапазона концентраций топлива. Как правило, концентрации CO и CO₂ в продуктах сгорания на стороне богатой смеси определяются концентрацией O₂, в то время как на стороне обедненной смеси они определяются концентрациями Н и ОН. Таким образом, мы можем определить отношение концентраций CO к CO₂ для всего диапазона концентраций топлива, как показано в уравнении ниже:

$$\frac{[CO]}{[CO_2]} = \max \left(\frac{1}{\sqrt{K_{pW} \cdot P \cdot [O_2]}}, \frac{1}{K_{pN}} \cdot \frac{[H]}{[OH]} \right). \quad (23)$$

Было проведено сравнение результатов расчета по предложенной методике с результатами измерений при стендовых испытаниях. Испытания показали, что рассчитанные и измеренные концентрации CO вне двигателя находятся в пределах одного порядка величины.

2.3 Основные компоненты выхлопных газов автомобилей

Полное сжигание топлива с получением только углекислого газа и воды практически невозможно даже при очень бедной смеси. Это связано с тем, что в фазе сгорания рабочего цикла двигателя химические реакции не достигают равновесных условий и появляются неоднородные газовые смеси, что делает возможными вторичные химические реакции (неполное сгорание), см. таблицу 8.

Более 98% по массе выхлопных газов состоит из углекислого газа, воды, кислорода, азота и водорода.

За ними следуют ограниченные компоненты выхлопных газов как характерные продукты неполного сгорания с общим содержанием около 1,6% по массе. Это монооксид углерода - промежуточная стадия образования двуокиси углерода, затем общие углеводороды – несгоревшие компоненты

топлива вместе с их вновь образовавшимися химическими соединениями - и, наконец, оксиды азота (NO_x) - продукты окисления азота всасываемого воздуха - главным образом монооксид азота (NO) и диоксид азота (NO_2).

Таблица 8 – Состав выхлопных газов бензинового двигателя без каталитического нейтрализатора

Компонент	Формула	Кг/кг топлива	Кг/л топлива	Масса, %	Объем, %
Углекислый газ	CO_2	2,71	2,019	17,0	10,9
Водяной пар	H_2O	1,33	0,99	8,3	13,1
Кислород	O_2	0,175	0,13	1,1	1,0
Азот	N_2	11,5	8,568	72,0	72,8
Водород	H_2	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	0,5
Всего				98,4	97,8
Угарный газ	CO	0,224	0,167	1,4	1,4
Углеводороды	HC	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,27
Окиси азота	NO_x	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,1
Всего				1,64	1,77
Оксиды серы	SO_2	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$
Сульфаты	SO_4^{2-}	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
Альдегиды	RCHO	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Аммиак	NH_3	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Соединения свинца		$1,0 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	-

Выводы по главе 2 «Описание подходов, применяемых при моделировании»

Представлена модель для расчета влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129. Показана достоверность проводимых расчетов на основании анализа используемых для моделирования токсичностей расчетных моделей.

ГЛАВА 3 Расчет влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129

3.1 Результаты расчета эффективных параметров работы двигателя

Расчет проводим для двух видов антидетонационных присадок МТБЭ в размере 6% от массы топлива и ЭТБЭ в размере 10%. Результаты расчета приведены в виде графиков. На графиках шкала абсцисс имеет обозначения «Case», где Case 1 это частота вращения 6000 об/мин, Case 12 это частота вращения 500 об/мин. Соответственно шаг по оси абсцисс составляет 500 об/мин, причем частота вращения убывает. Так на рисунке 7 представлен график характеристики эффективной мощности при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и присадки МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно.

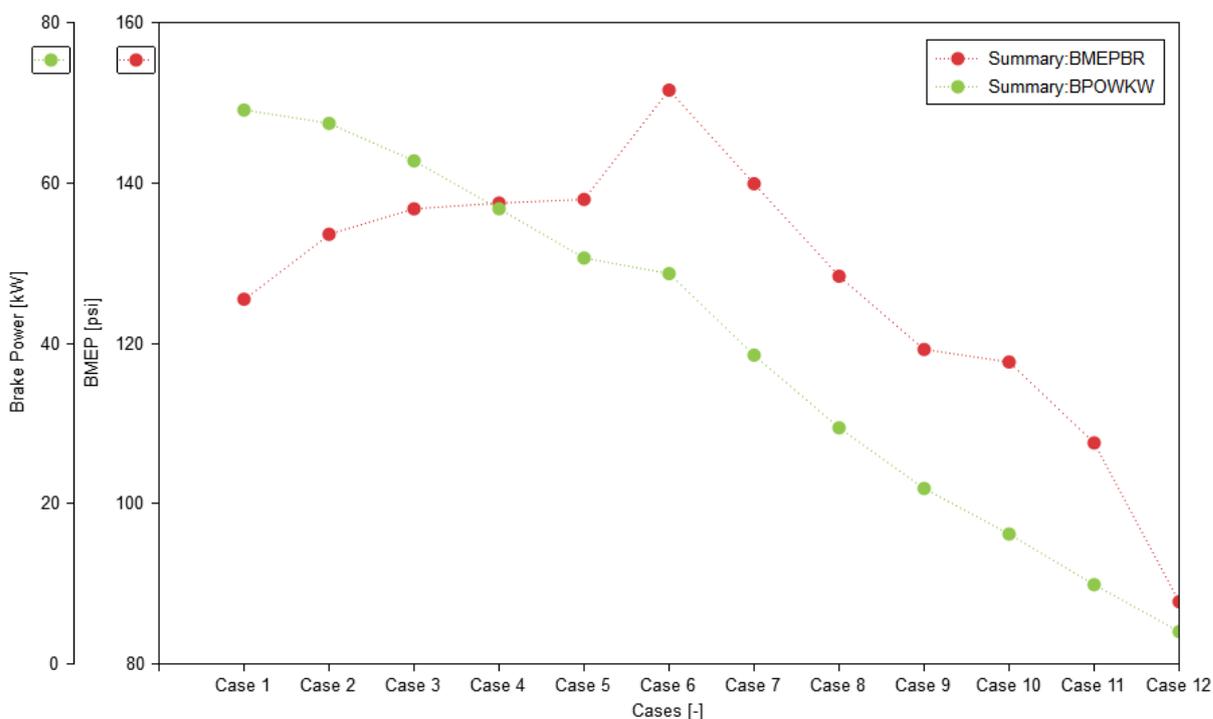


Рисунок 7 – Характеристики эффективной мощности и среднего эффективного давления при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

На рисунках 8 представлен график характеристики среднего эффективного давления при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и присадки МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно.

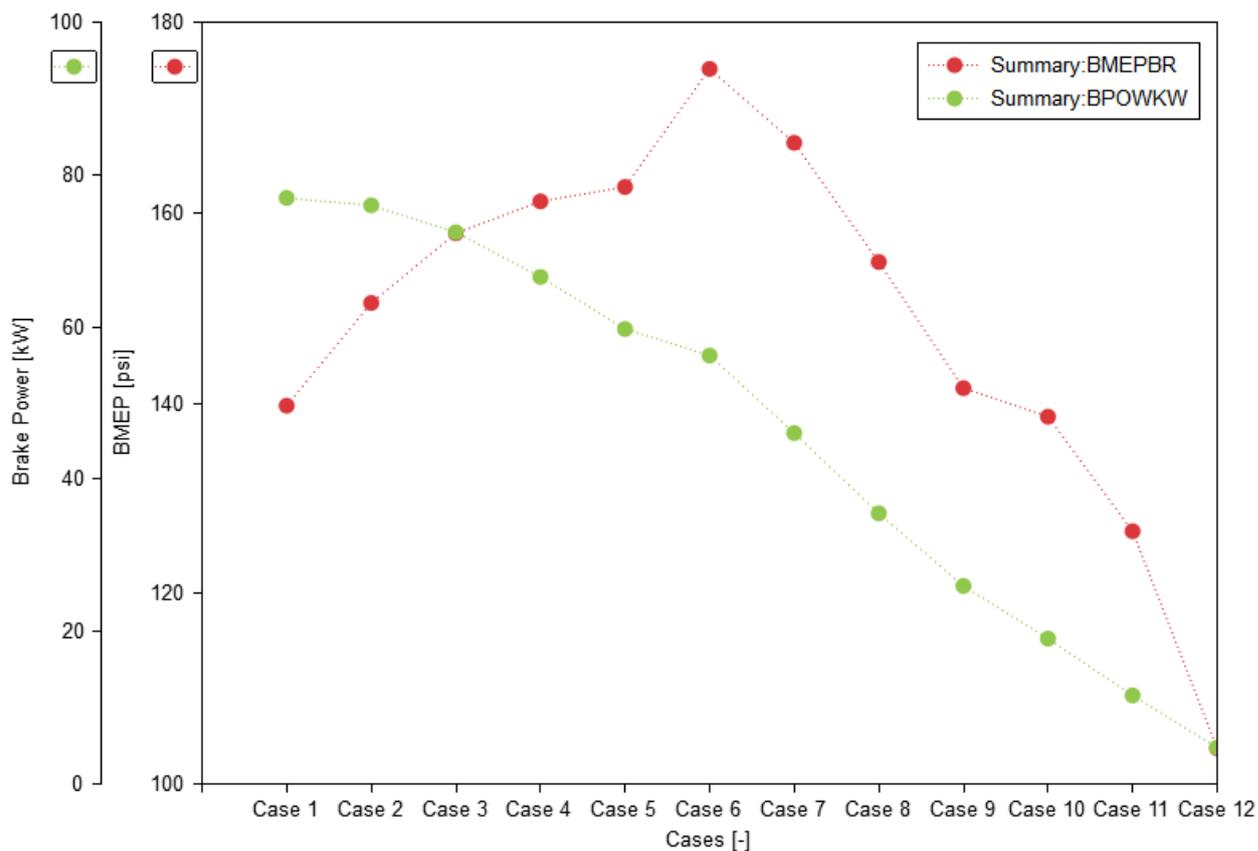


Рисунок 8 – Характеристики эффективной мощности и среднего эффективного давления при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

Из рисунков 7 и 8 видно, что мощностные параметры работы двигателя при работе с антидетонационной присадкой ЭТБЭ в размере 10% ниже, чем при работе с антидетонационной присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива.

На рисунках 9 и 10 представлены графики характеристики эффективной мощности и среднего эффективного давления при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и присадки МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно.

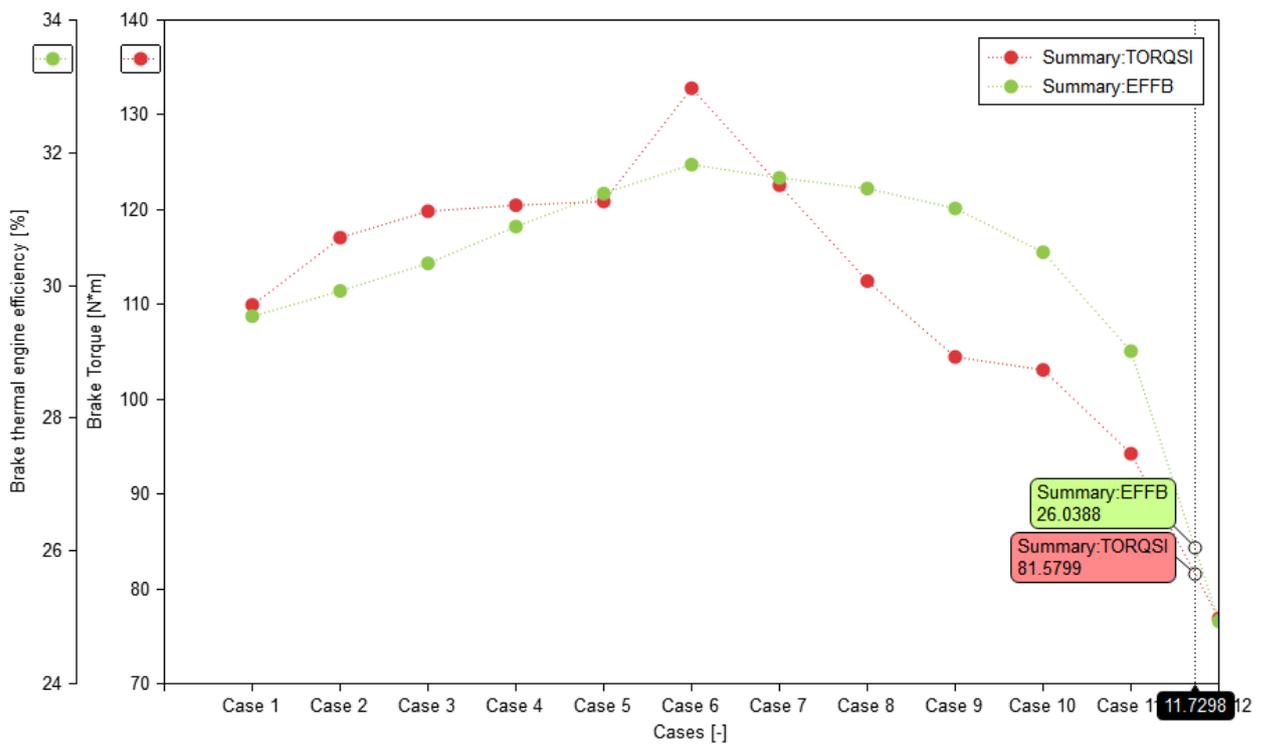


Рисунок 9 – Характеристики термического КПД цикла и крутящего момента при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

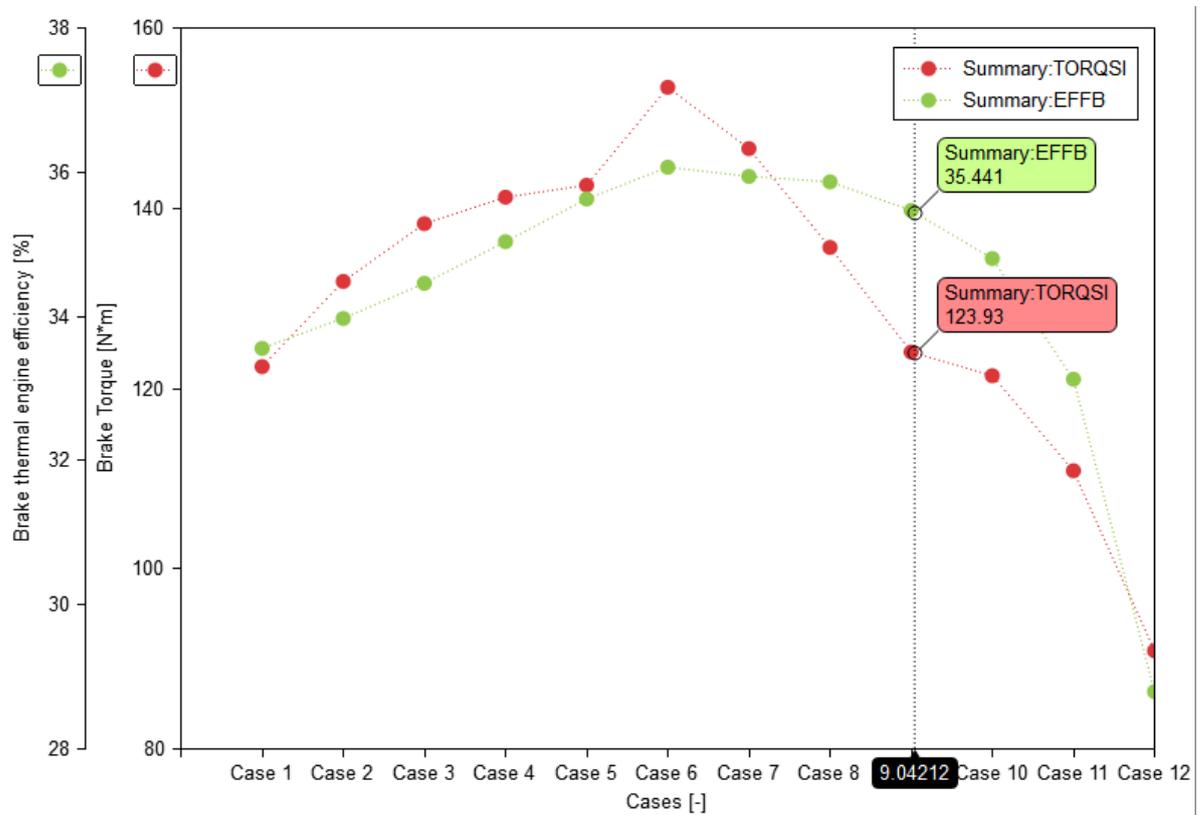


Рисунок 10 – Характеристики термического КПД цикла и крутящего момента при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

Результаты расчетов также показывают снижение крутящего момента и термического КПД при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% по сравнению с работой на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива, соответственно.

На рисунках 11 и 12 представлены графики характеристики максимального давления в цилиндре двигателя и коэффициента наполнения при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и присадки МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно.

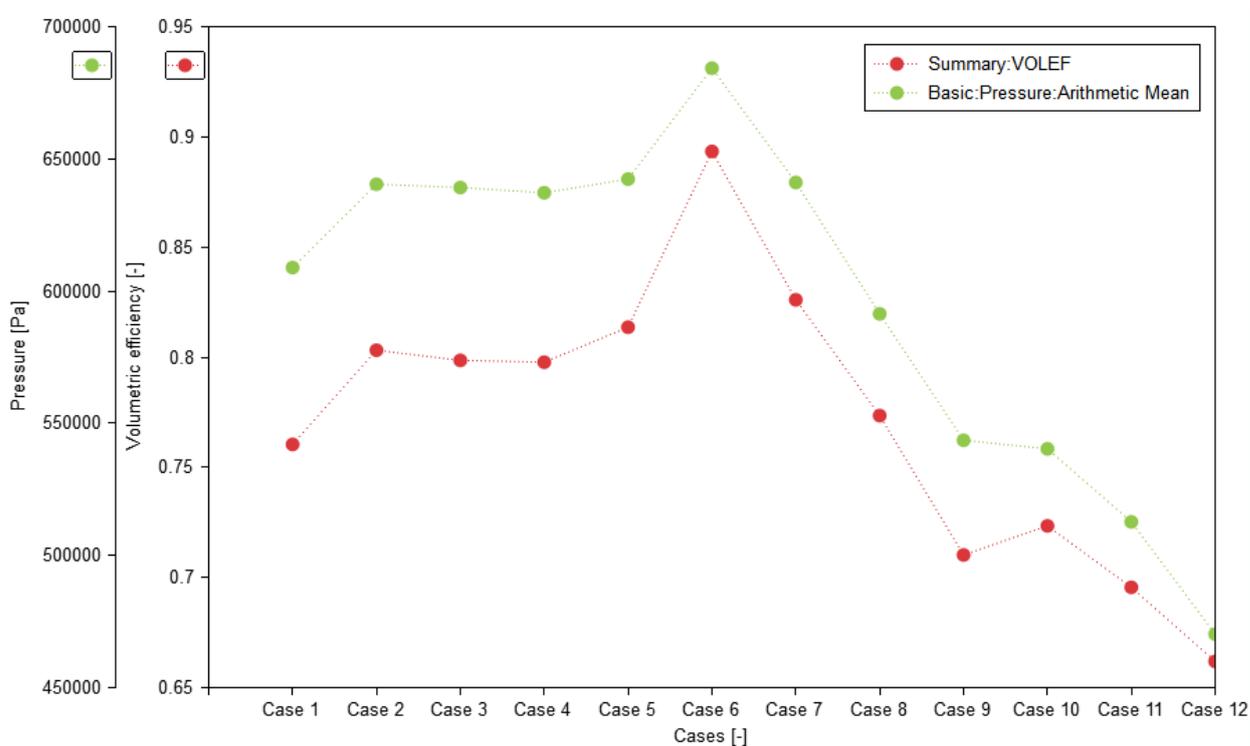


Рисунок 11 – Характеристики максимального давления в цилиндре двигателя и коэффициента наполнения при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

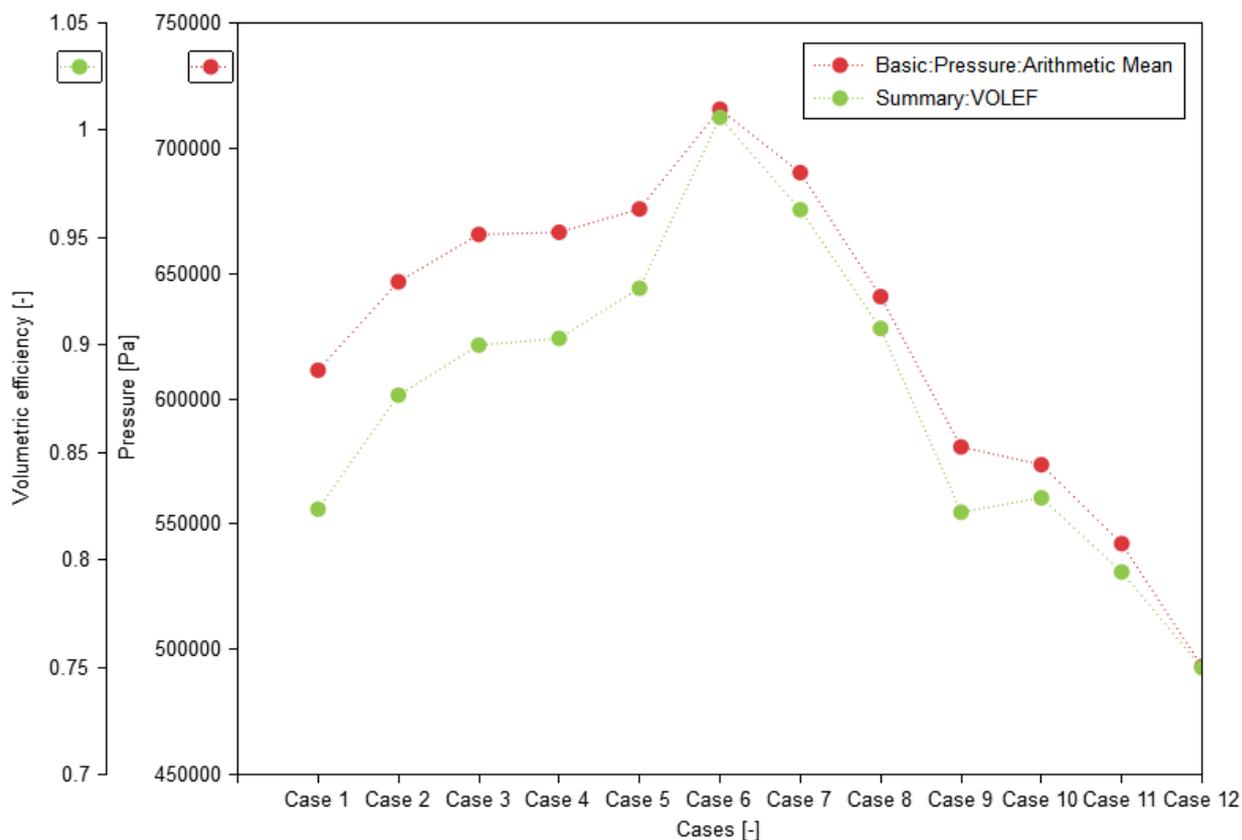


Рисунок 12 – Характеристики максимального давления в цилиндре двигателя и коэффициента наполнения при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

На рисунках 13 и 14 представлены графики индикаторного давления для всех 12 рассматриваемых частот вращения при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и присадки МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно. Из рисунков видно, что присадка ЭТБЭ в размере 10% обеспечивает более низкие параметры индикаторного давления, что может сказаться на токсичности отработавших газов.

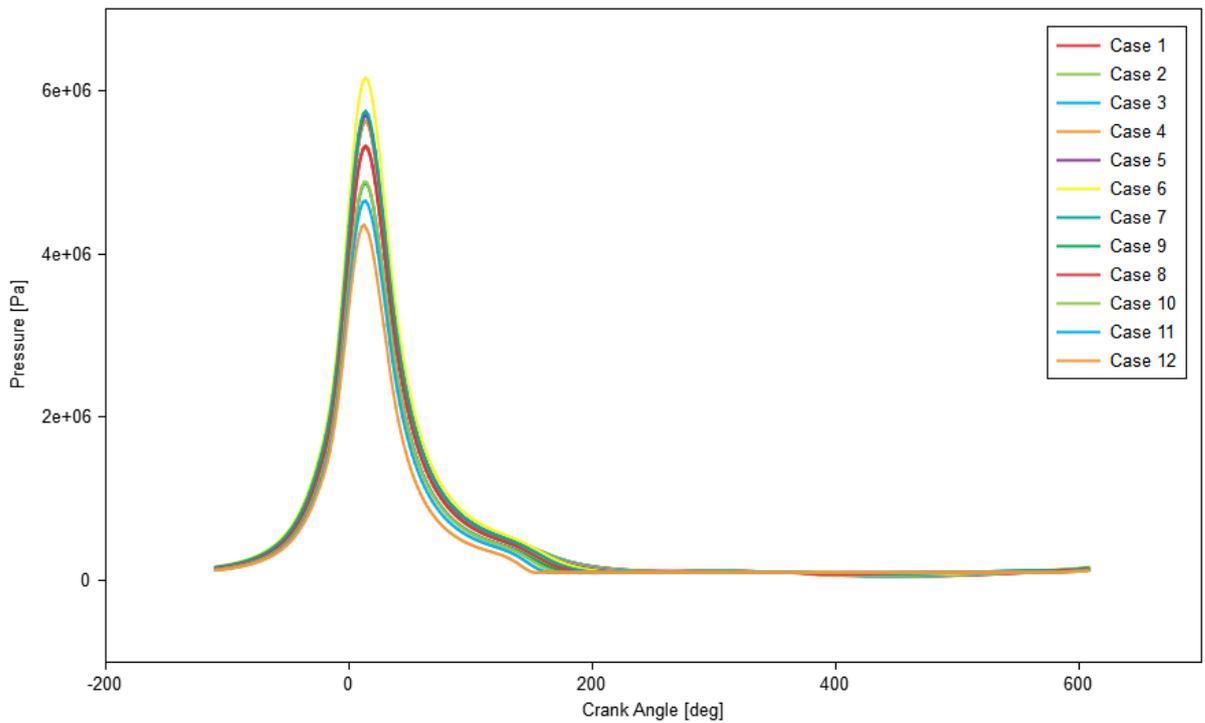


Рисунок 13 – Графики индикаторного давления для всех 12 рассматриваемых частот вращения при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

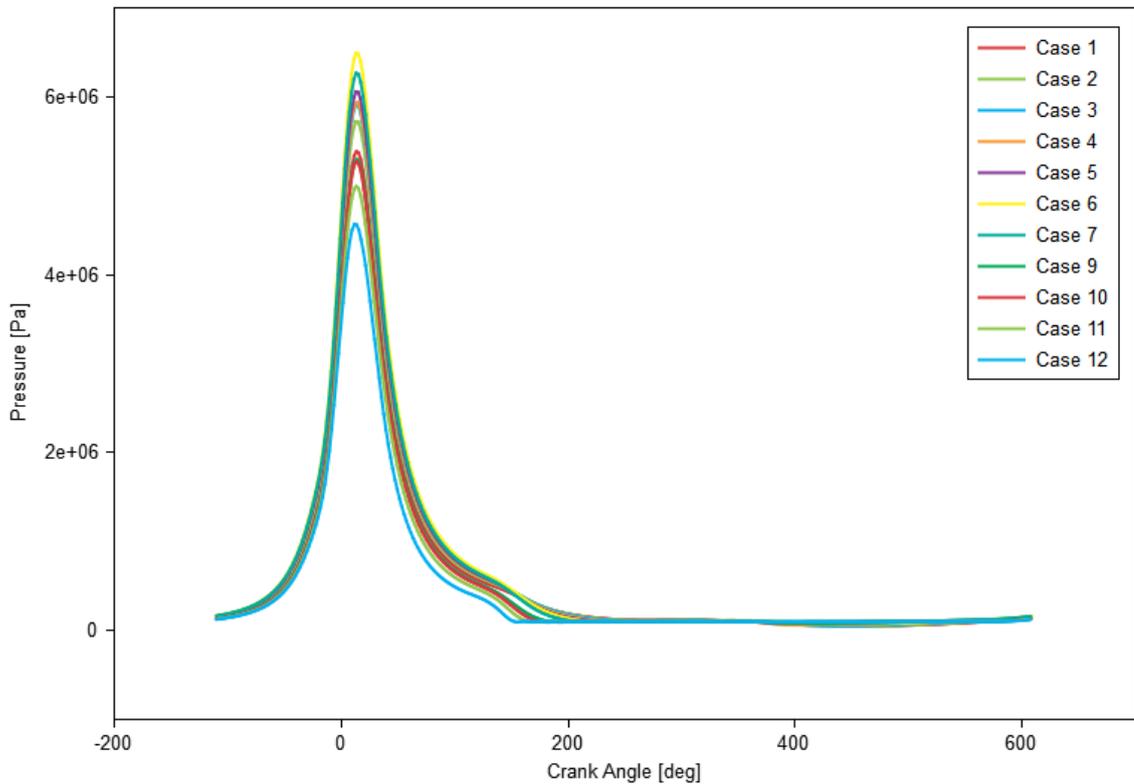


Рисунок 14 – Графики индикаторного давления для всех 12 рассматриваемых частот вращения на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

3.2 Результаты расчета токсичности работы двигателя при использовании антидетонационных присадок

Проведем анализ расчетных результатов оценки токсичности для наших исследуемых топлив, бензина с присадкой ЭТБЭ в размере 10% и бензина с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива соответственно.

На рисунке 15 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/кВт*ч при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10%.

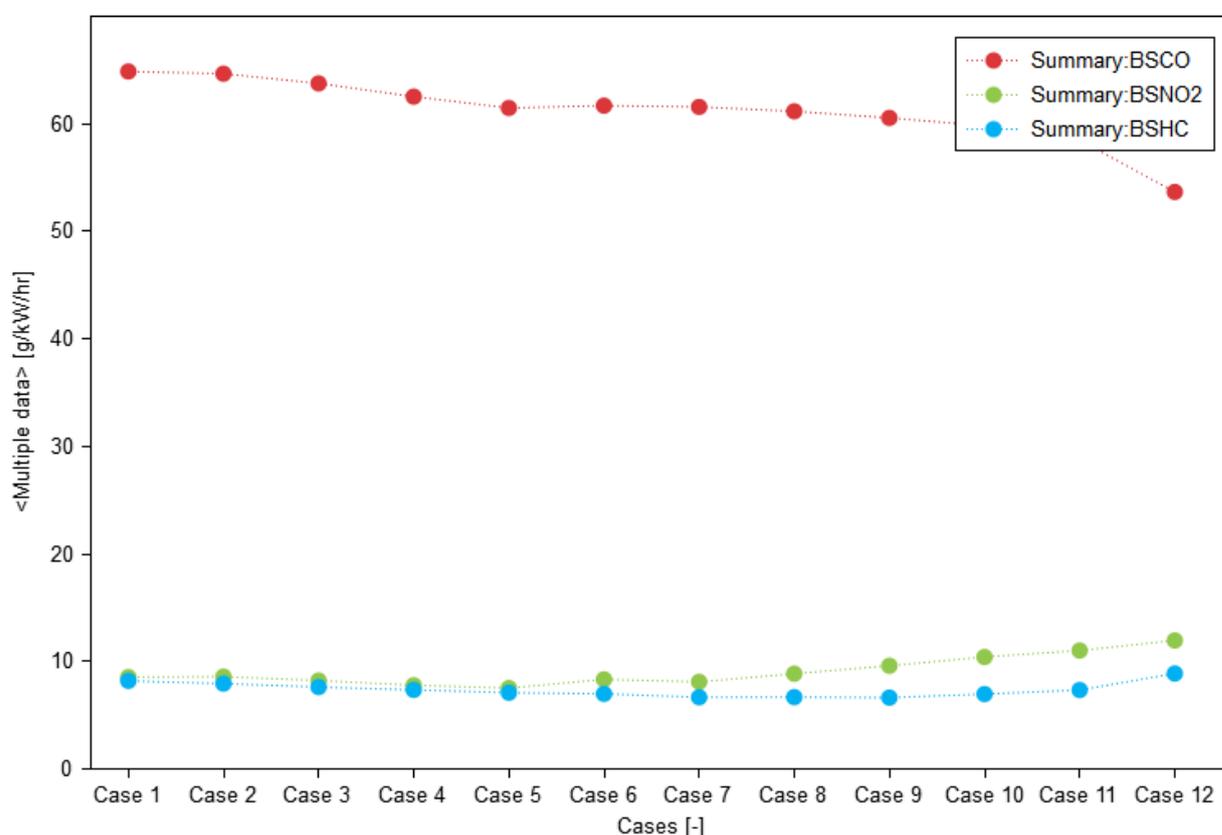


Рисунок 15 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/кВт*ч при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

На рисунке 16 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/кВт*ч при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива.

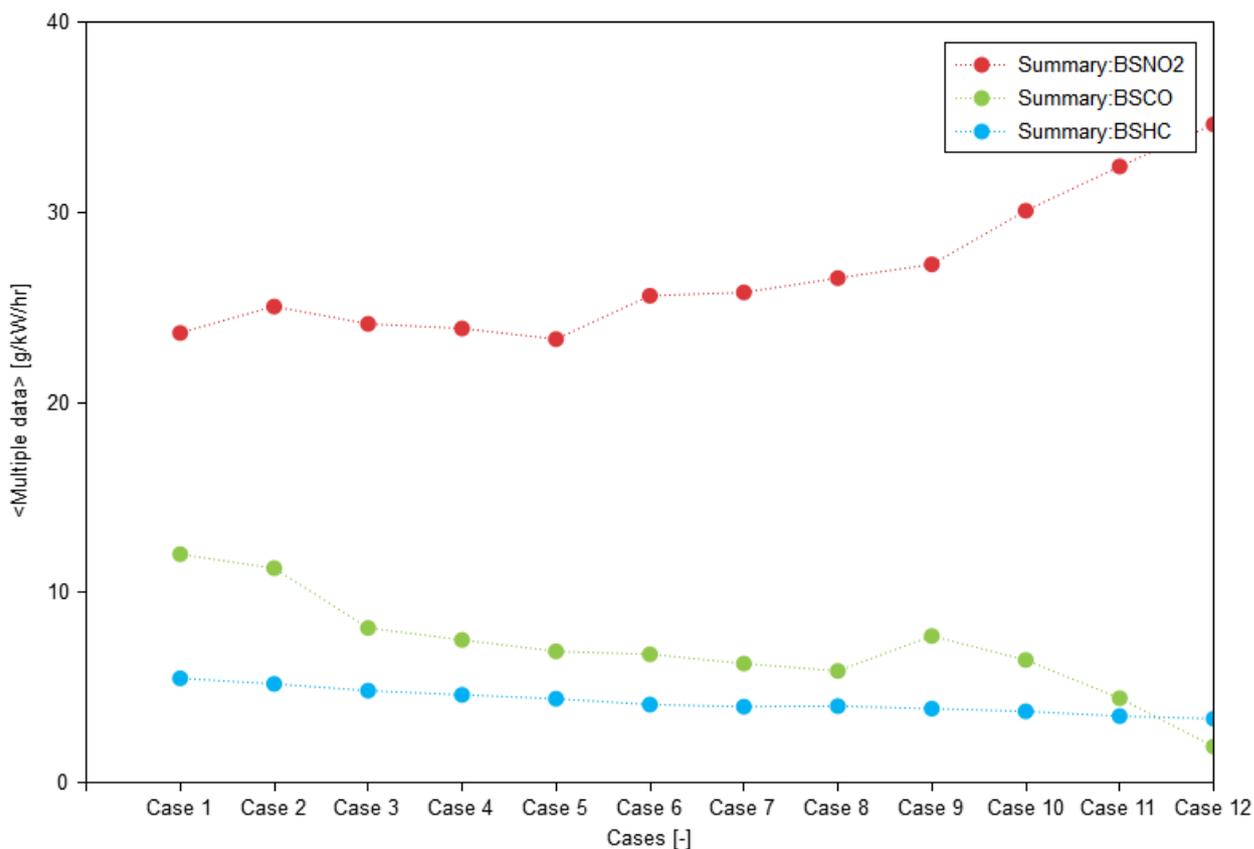


Рисунок 16 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/кВт*ч при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

Видно, что в г/кВт*ч токсичность по продуктам не полного сгорания будет лучше в цикле с большими мощностными показателями, то есть при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива. В тоже время в г/кВт*ч токсичность по оксидам азота становится выше, что также соответствует теоретическим сведениям о влиянии максимальной температуры на концентрацию оксидов азота в отработавших газах.

На рисунке 17 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/с при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10%.

На рисунке 18 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/с при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива.

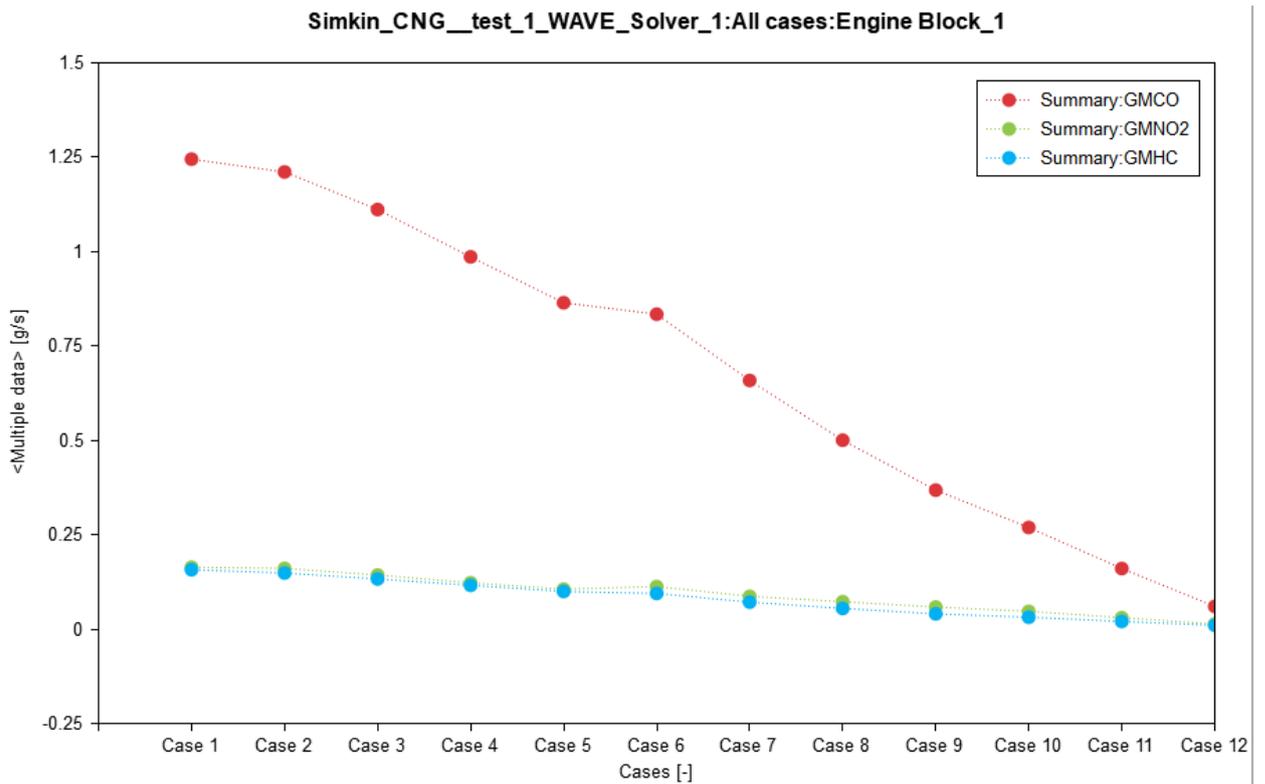


Рисунок 3.11 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/с при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

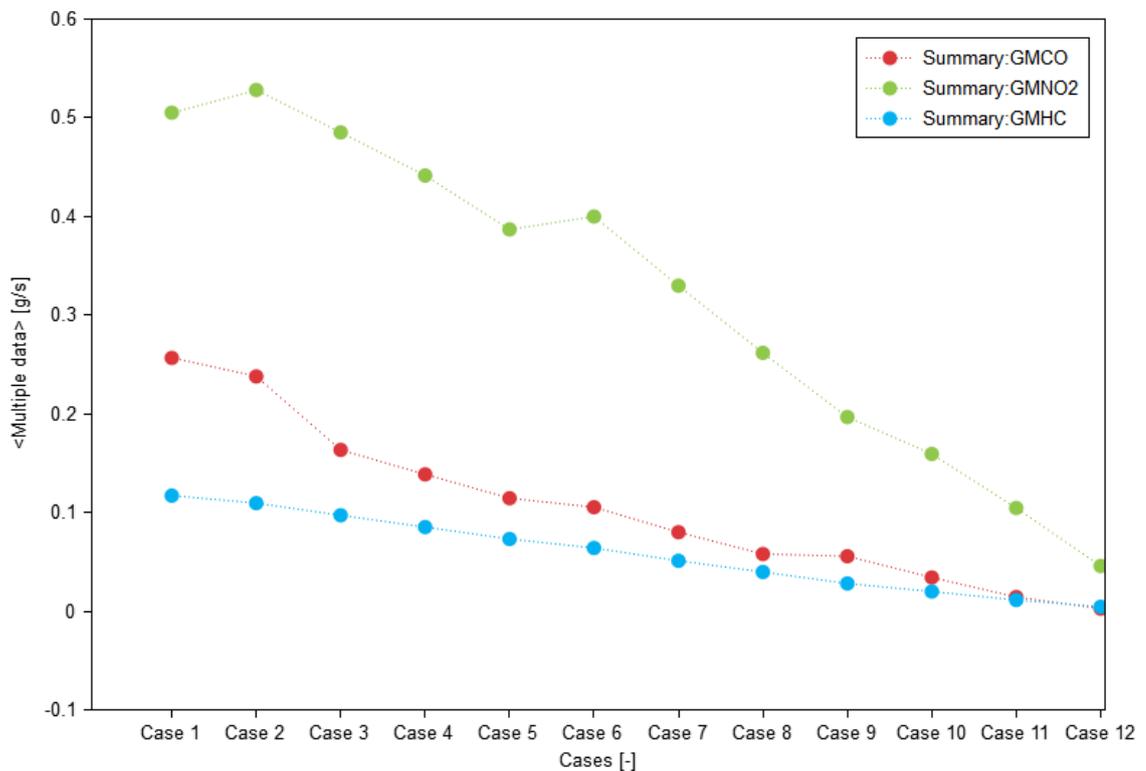


Рисунок 3.12 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в г/с при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

Видим на рисунках 17 и 18, что продукты неполного сгорания с присадкой ЭТБЭ возросли, причем для СО примерно в 5 раз, а для СН в 1,5 раза. А токсичность по NO_x снизилась тоже примерно в 5 раз.

На рисунке 19 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в ppm при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10%.

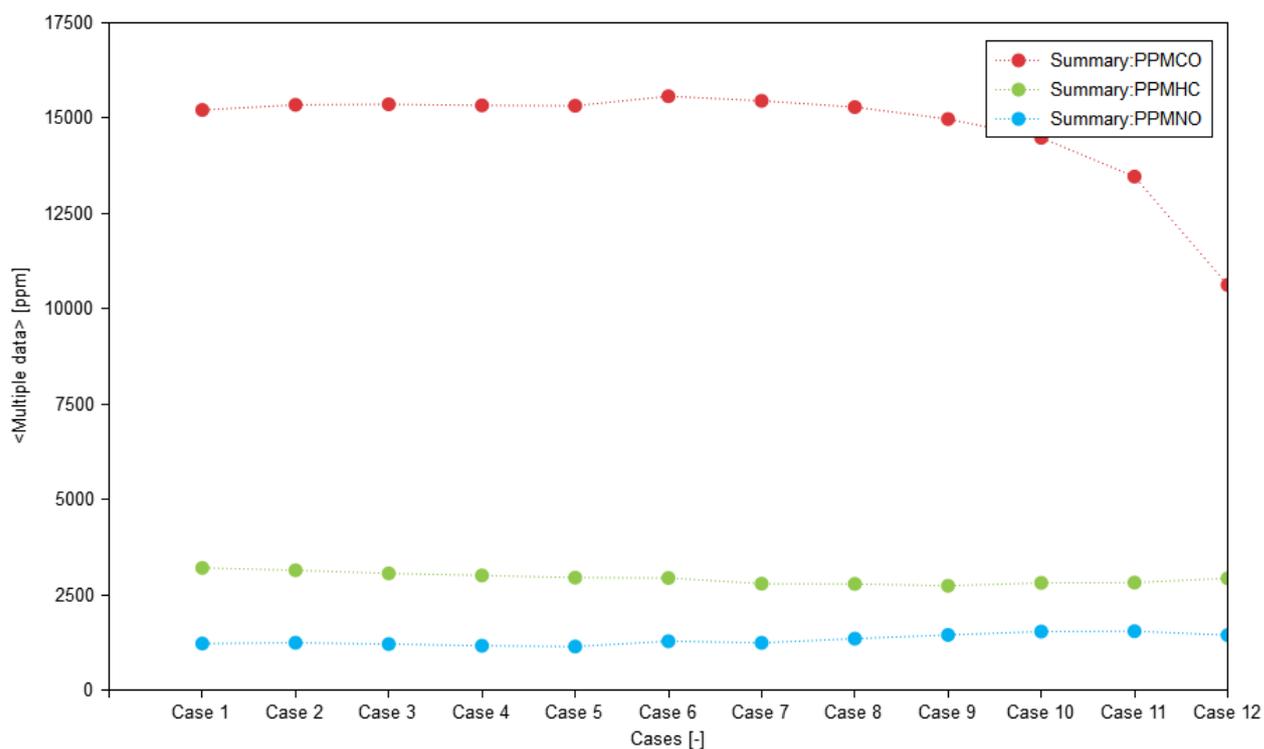


Рисунок 19 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в ppm при работе на бензине с присадкой ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива.

На рисунке 20 представлены характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в ppm при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива.

Анализ токсичности показал, что влияние присадок разнонаправлены. Присадка в бензин МТБЭ в размере 6% от массы топлива повышает энергетические характеристики рабочего процесса, что сказывается на большую полноту сгорания, а присадка в бензин ЭТБЭ в размере 10% от

массы топлива обеспечивает более плавное сгорание, что выгодно сказывается на характеристиках токсичности по оксидам азота.

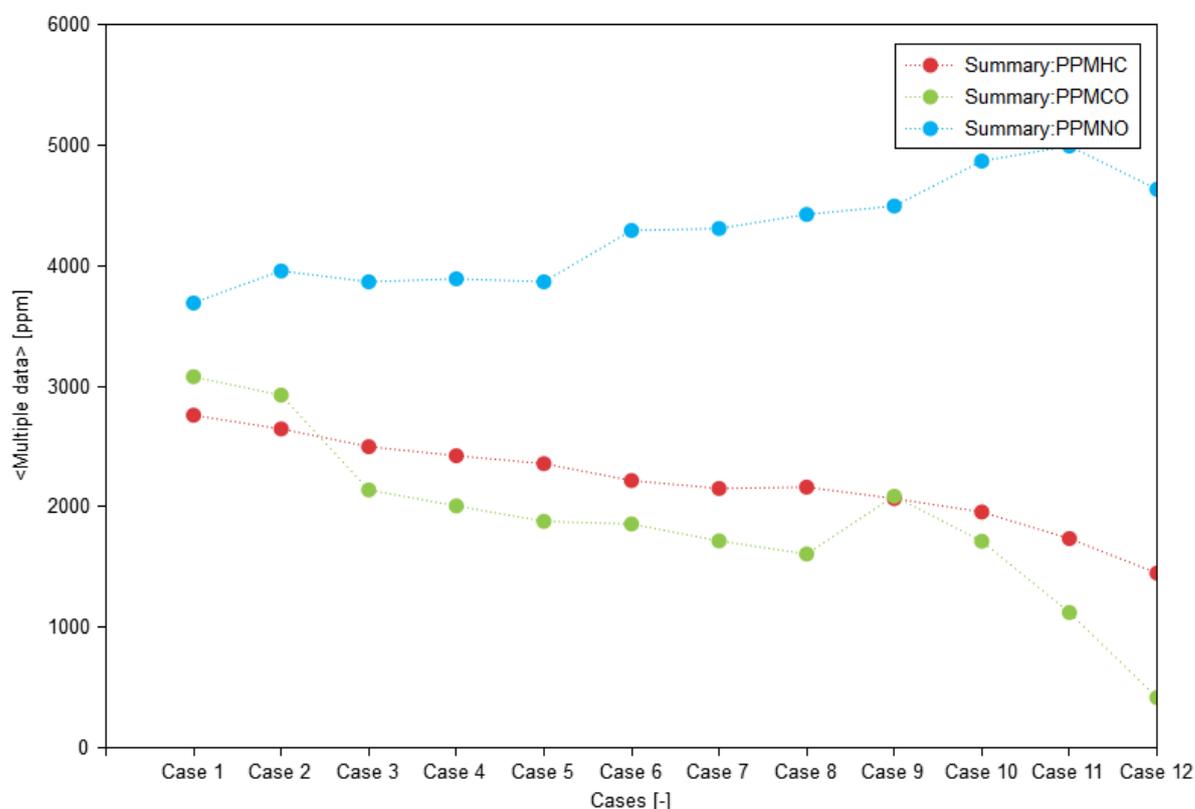


Рисунок 20 – Характеристики токсичности по оксидам азота, оксиду углерода и несгоревшим углеводородам в ppm при работе на бензине с присадкой МТБЭ в размере 6% от массы топлива

Выводы по главе 3 «Расчет влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129»

Анализ токсичности показал, что влияние присадок разнонаправлены. Присадка в бензин МТБЭ в размере 6% от массы топлива повышает энергетические характеристики рабочего процесса, что сказывается на большую полноту сгорания, а присадка в бензин ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива обеспечивает более плавное сгорание, что выгодно сказывается на характеристиках токсичности по оксидам азота.

Показано, что продукты неполного сгорания с присадкой ЭТБЭ возросли, причем для СО примерно в 5 раз, а для СН в 1,5 раза. А токсичность по NO_x снизилась тоже примерно в 5 раз.

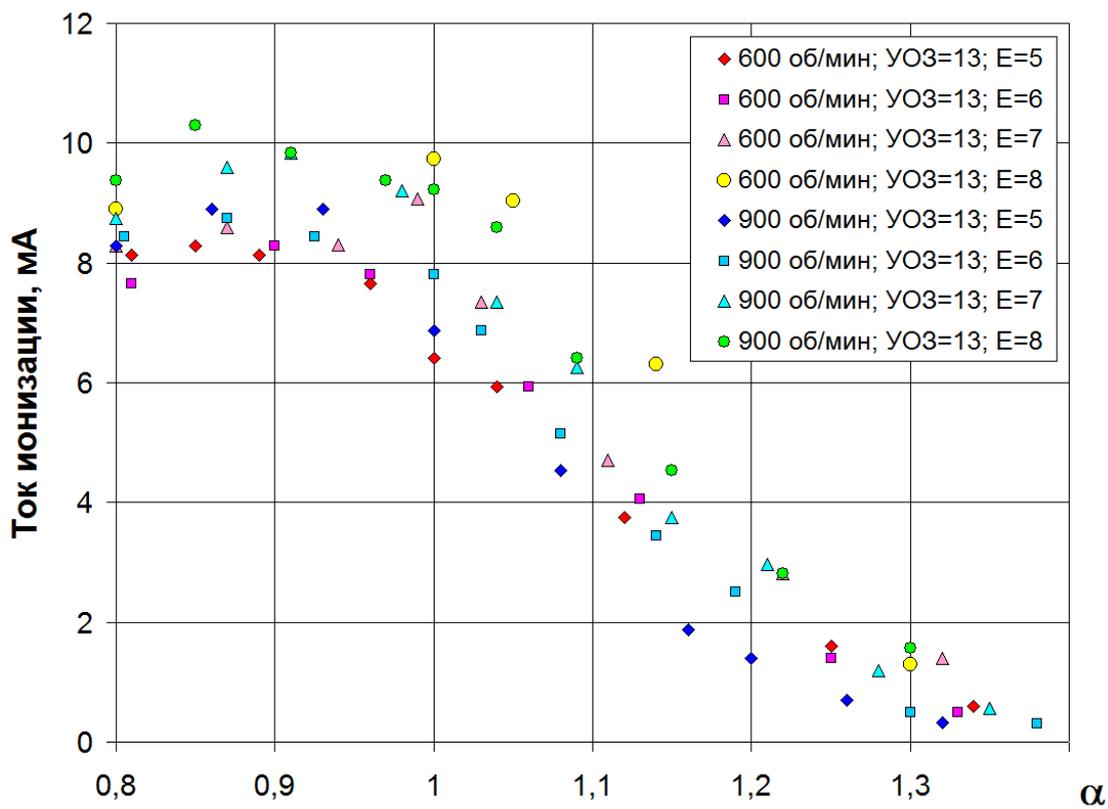
Глава 4 Публикация по результатам научной деятельности в журнале «Научный альманах» от 30.04.2021

Влияние степени сжатия на характеристики протекания процесса сгорания на примере одноцилиндровой установки УИТ-85

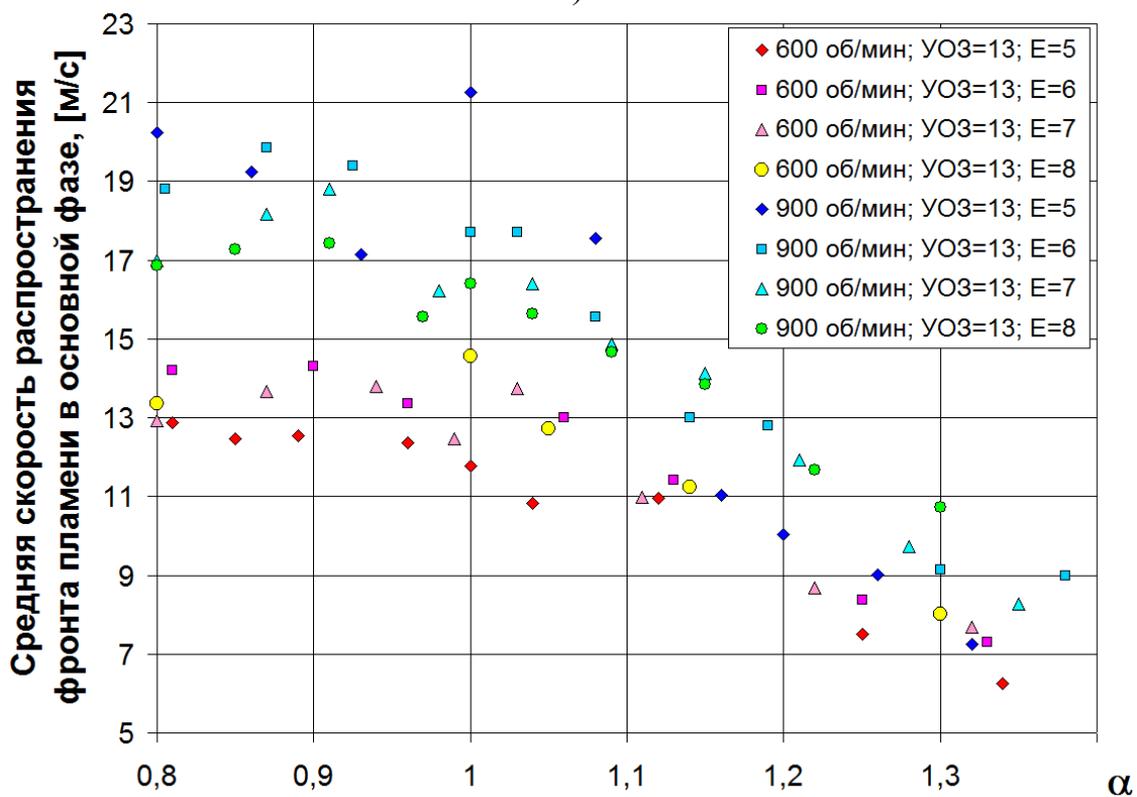
Степень сжатия является одним из важных факторов, определяющих эффективность рабочего процесса в ДВС с искровым зажиганием. Поэтому мы рассмотрели влияние степени сжатия на характеристики протекания процесса сгорания на примере одноцилиндровой установки УИТ-85. Применение специальной установки позволяющей изменять степень сжатия в широком диапазоне от 4 до 10 и с высокой точностью поддерживая другие параметры работы двигателя повышает достоверность и информативность проводимых исследований.

Рассмотрим сначала влияние степени сжатия на интенсивность протекания химических реакций во фронте пламени и среднюю скорость распространения фронта пламени по камере сгорания (рисунок 21). Исследования проводились при постоянном угле опережения зажигания в 13 град. ПКВ.

Повышение степени сжатия с 5 до 8 увеличивает амплитуду тока ионизации (электропроводность пламени) примерно на 20% (рисунок 21а), при этом увеличение частоты вращения с 600 до 900 мин⁻¹ практически не влияют на электропроводность пламени. Такое изменение электропроводности связано с тем, что при повышении степени сжатия возрастает плотность в процессе сгорания, что упрощает инициацию свежего заряда в процесс сгорания активными радикалами. Приведенные результаты по изменению электропроводности пламени при изменении степени сжатия имеют корреляцию с изменением средней скорости распространения фронта пламени (рисунок 21б), только влияние степени сжатия при изменении с 5 до 8 не столь очевидно и на отдельных составах смеси не превышает 10%.



а)



б)

Рисунок 21 – Влияние степени сжатия при постоянном УОЗ = 13° ПКВ на ток ионизации (а) и среднюю скорость распространения фронта пламени в основной фазе для двух частот вращения 600 и 900 мин⁻¹

Помимо оценки электропроводности и средней скорости распространения фронта пламени, проведена оценка изменения термодинамических параметров при увеличении степени сжатия с 5,9 до 7 (рисунки 22–25). На рисунках 22 и 23 представлены результаты термодинамического анализа при составе смеси $\alpha = 1,013$, $n = 600 \text{ мин}^{-1}$ и $\text{УОЗ} = 15 \text{ град. ПКВ}$. Видно, что повышение степени сжатия повышает интенсивность тепловыделения так работа на участке 220 – 480 град. ПКВ выросла на 8,7% с 321,6528 Дж, а КПД цикла выросло на 7,1%. Положение ПКВ, при котором сгорает 10, 50 и 90% ТВС уменьшилось на 2,6, 4,3 и 8,2 град. соответственно.

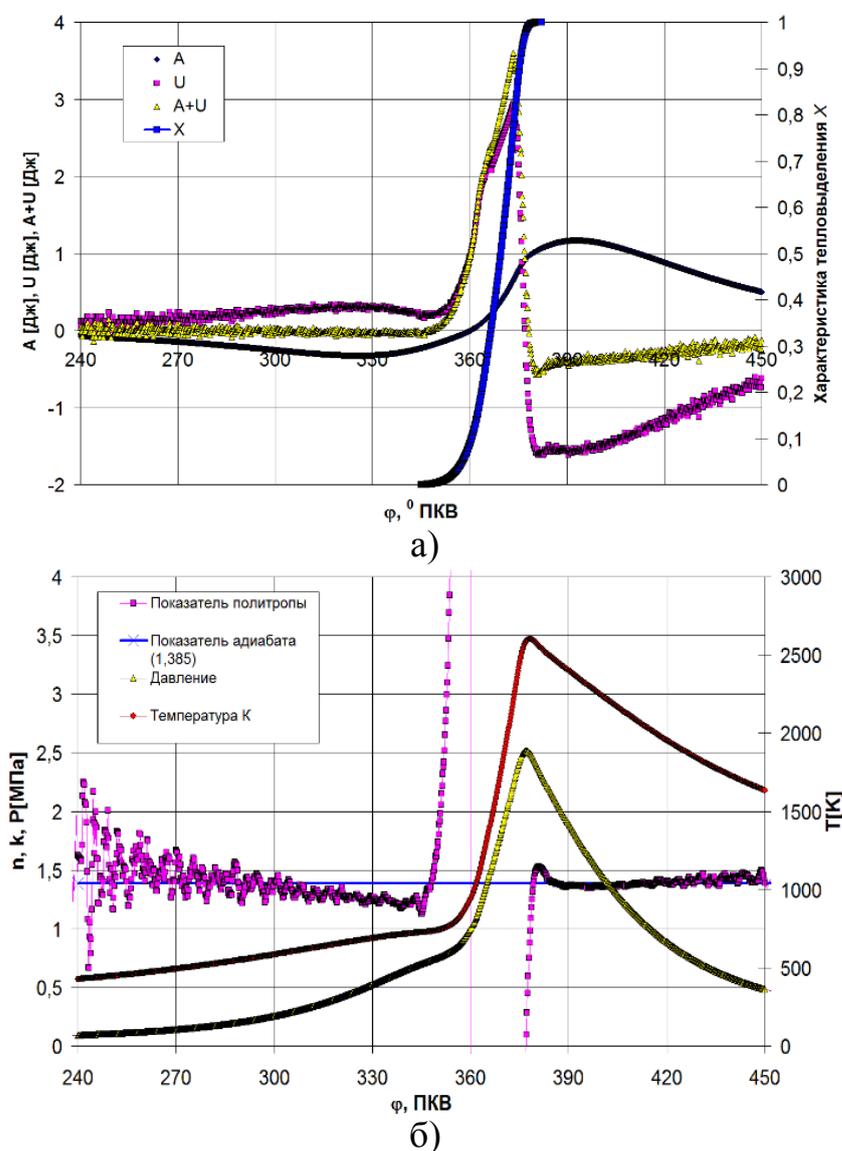
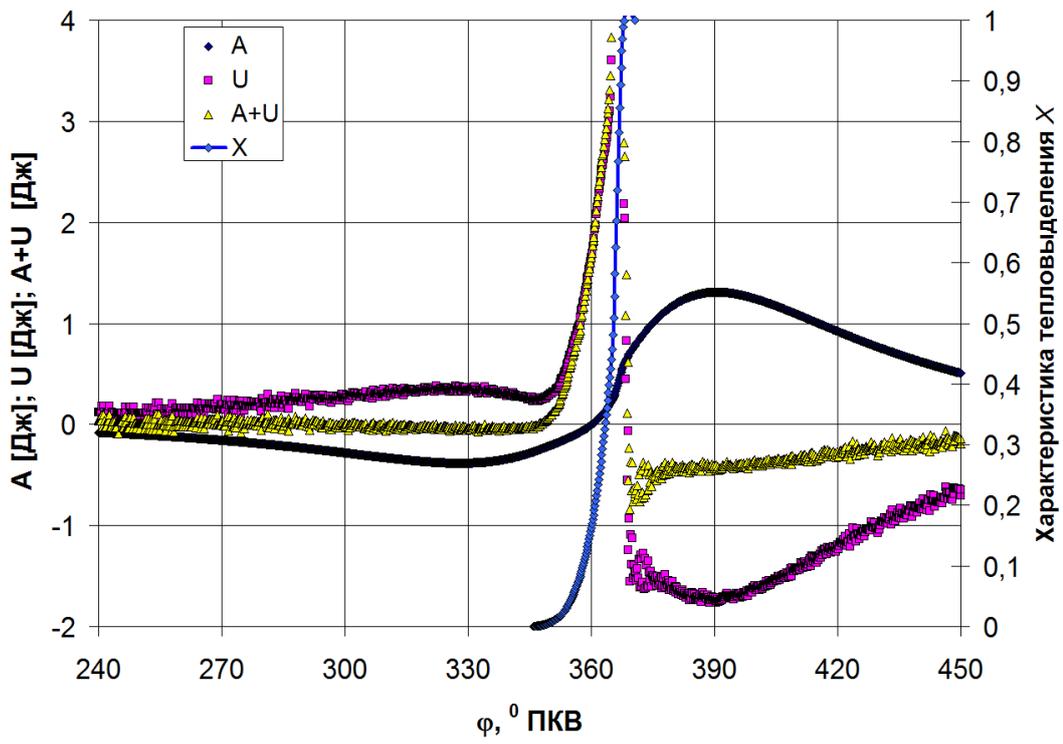
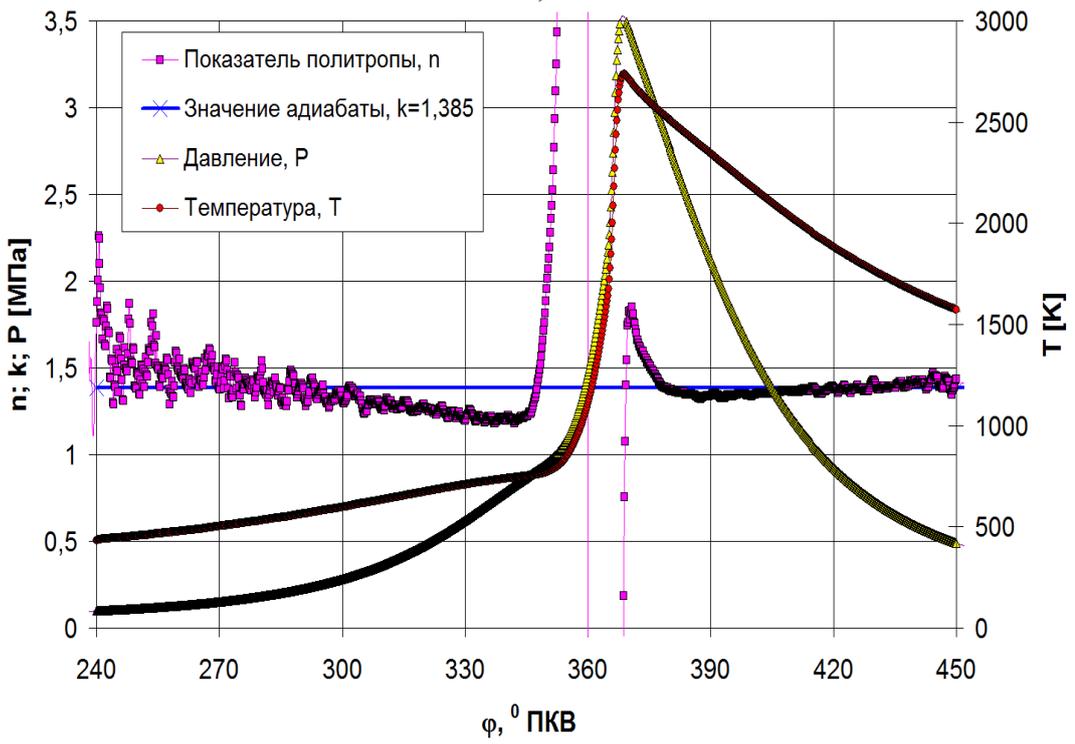


Рисунок 22 – Термодинамические параметры для анализа влияния УОЗ при работе на бензине ($n = 600 \text{ мин}^{-1}$; $\varepsilon = 5,9$; $\alpha = 1,013$; $\text{УОЗ} = 15 \text{ град. ПКВ}$)

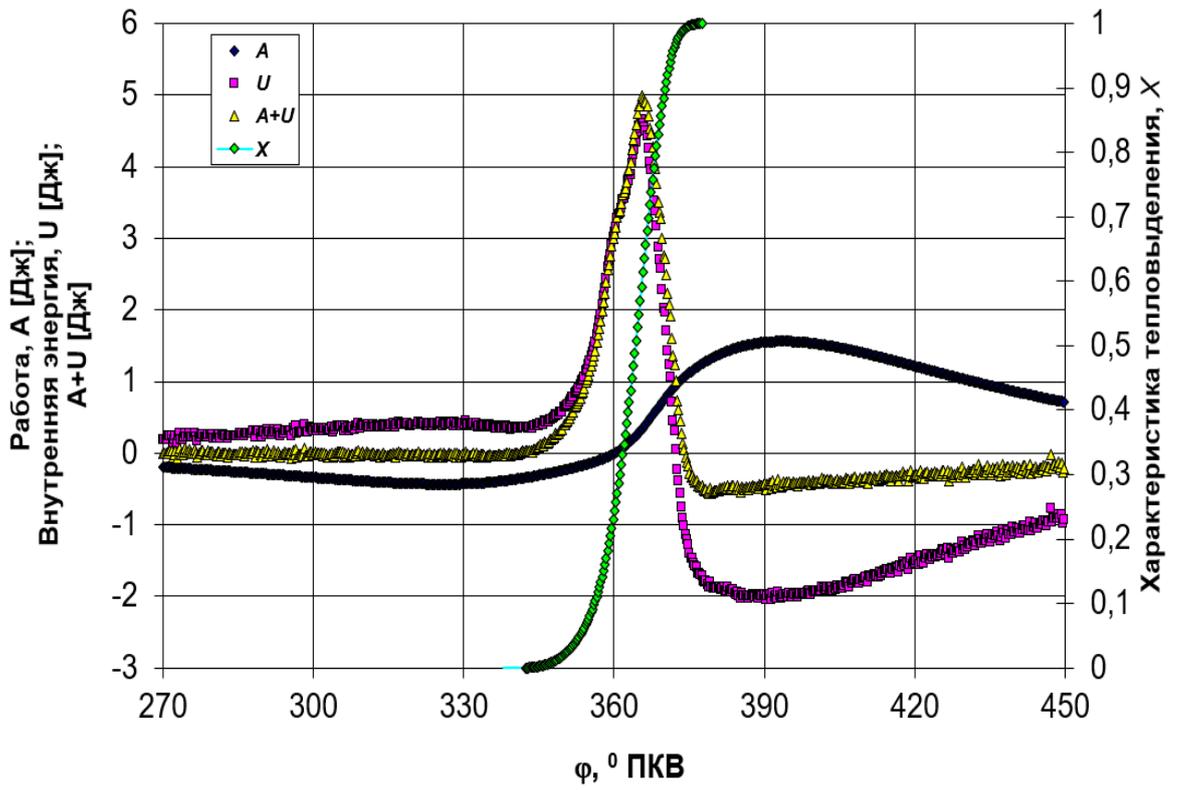


а)

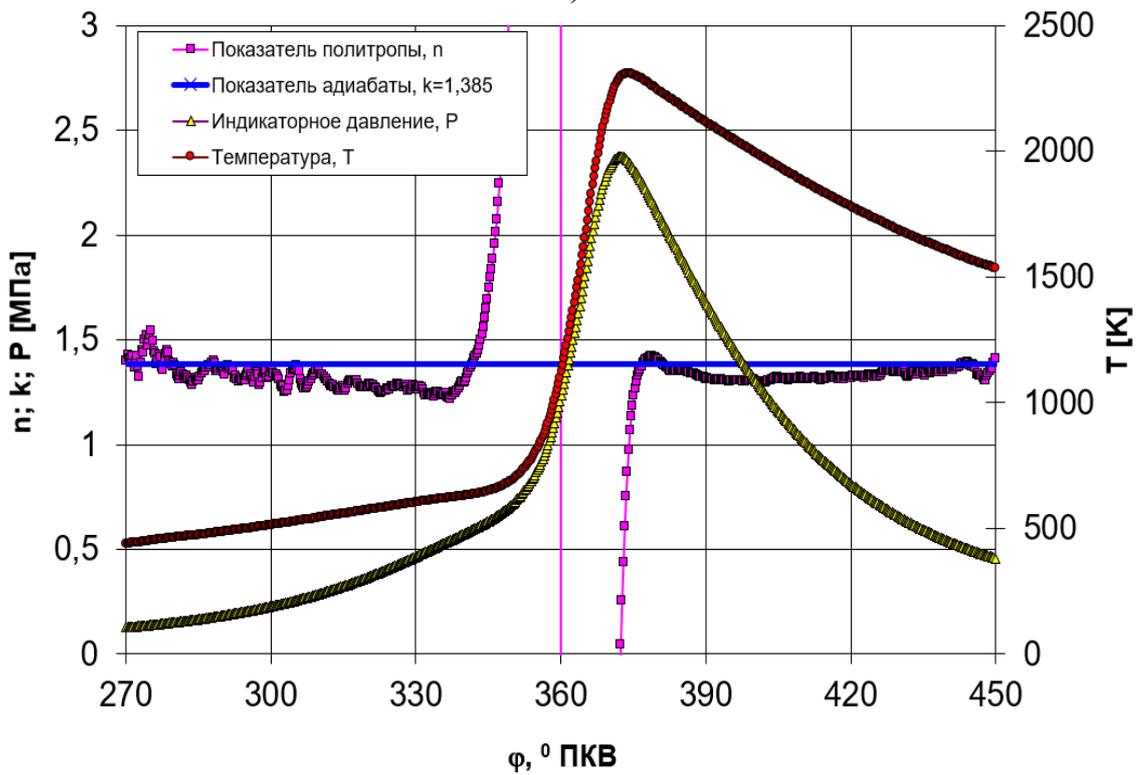


б)

Рисунок 23 – Термодинамические параметры для анализа влияния УОЗ при работе на бензине ($n = 600 \text{ мин}^{-1}$; $\varepsilon = 7$; $\alpha = 1,015$; УОЗ = 14 град. ПКВ)

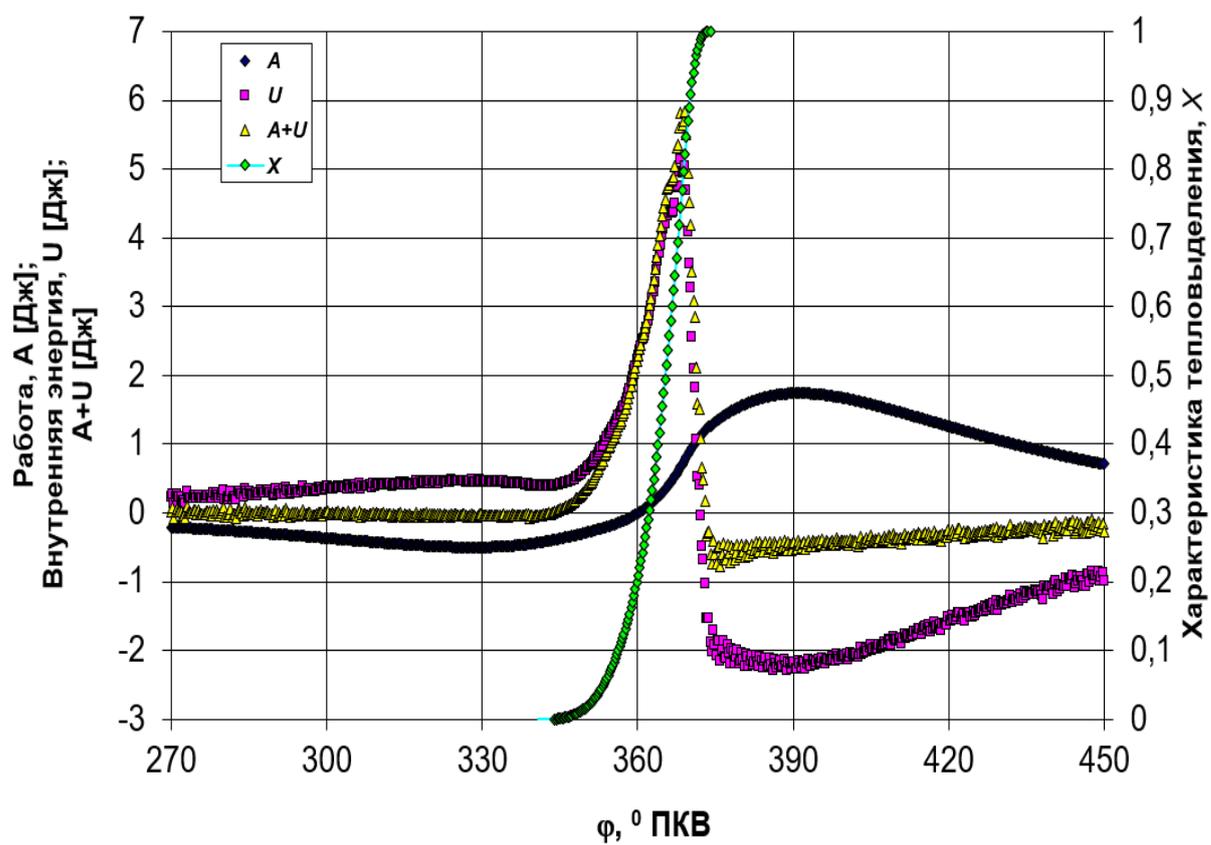


а)

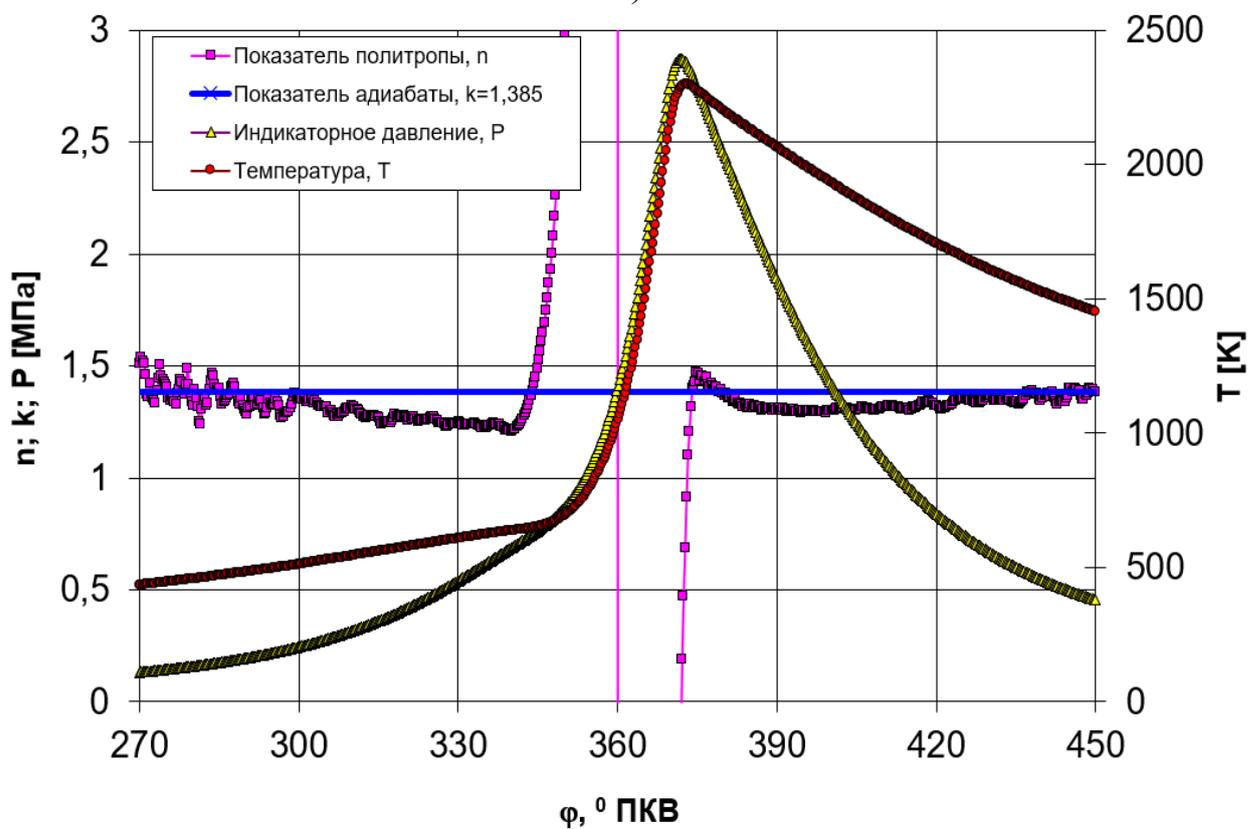


б)

Рисунок 24 – Термодинамические параметры для анализа влияния УОЗ при работе на бензине ($n = 900 \text{ мин}^{-1}$; $\varepsilon = 5,9$; $\alpha = 1,007$; УОЗ = 22 град. ПКВ)



а)



б)

Рисунок 25 – Термодинамические параметры для анализа влияния УОЗ при работе на бензине ($n = 900 \text{ мин}^{-1}$; $\varepsilon = 7$; $\alpha = 1,009$; УОЗ = 20 град. ПКВ)

На рисунках 24 и 25 представлены результаты термодинамического анализа [1,2,3] при составе смеси $\alpha = 1,01$, $n = 900 \text{ мин}^{-1}$ и $\text{УОЗ} = 22$ град. ПКВ. Также наблюдаем увеличение работы на 5,5% с 300,9 Дж при увеличении степени сжатия с 5,9 до 7. А продолжительность сгорания 10, 50 и 90% ТВС снизилась на 1,7, 1,95 и 2,5 град. ПКВ соответственно. Видим, что повышение степени сжатия повышает скорость тепловыделения, жесткость сгорания и эффективность подвода теплоты. В тоже время повышение частоты вращения увеличивает скорость тепловыделения по углу поворота коленчатого вала, что приводит к ухудшению условий распространения фронта пламени и снижению эффективности рабочего процесса.

Заключение и основные выводы по результатам исследования.

Проведенный анализ показал наличие зависимости эффективности протекания процесса сгорания от степени сжатия, так увеличивается интенсивность тепловыделения и электропроводность пламени, но при этом влияние на продолжительность процесса сгорания и скорость распространения фронта пламени ни столь очевидна. Увеличение степени сжатия перемещает кривую тепловыделения в сторону меньших значений угла поворота КВ, что и оказывает влияние на процесс сгорания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

К основным результатам магистерского исследования по теме «Анализ влияния антидетонационных присадок на токсичность автомобильных двигателей» следует отнести следующие выводы по работе:

1. Проведенная оценка влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе показала, что все исследования склоняются к тому, что каждый тип присадок существенно влияет на эффективные и токсические характеристики работы двигателя.
2. Проведенное моделирование в программном комплексе WAVE Ricardo с высокой достоверностью проводимых расчетов на основании высокого уровня проработанности используемых для моделирования токсичностей расчетных моделей позволило оценить антидетонационных присадок на характеристики токсичности отработавших газов в современном бензиновом двигателе на базе ВАЗ-21129. Расчетами показано, что:
 - Анализ токсичности показал, что влияние присадок разнонаправлены. Присадка в бензин МТБЭ в размере 6% от массы топлива повышает энергетические характеристики рабочего процесса, что сказывается на большую полноту сгорания, а присадка в бензин ЭТБЭ в размере 10% от массы топлива обеспечивает более плавное сгорание, что выгодно сказывается на характеристиках токсичности по оксидам азота.
 - Показано, что продукты неполного сгорания с присадкой ЭТБЭ возросли, причем для СО примерно в 5 раз, а для СН в 1,5 раза. А токсичность по NO_x снизилась тоже примерно в 5 раз.

Выводы по главе 1 Обзор литературы для выявления влияния присадок на характеристики сгорания в бензиновом двигателе

Характеристики рабочих характеристик и выбросов двигателя с искровым зажиганием, работающего на различных смесях топливных присадок, были исследованы и сравнены с двигателями, работающими на бензине. Замечено, что большая часть добавки с индивидуальным эффектом влияет на один параметр, в то время как мешает другим. Таким образом, необходимо комбинировать разные добавки вместе, чтобы они положительно повлияли на все параметры. После подробного анализа был сделан вывод, что полученный композит должен содержать оксигенаты, используемые для снижения содержания СО, НС, дыма, антидетонационный агент, снижающий детонацию и улучшающий характеристики двигателя с искровым зажиганием. Улучшитель октанового числа для компенсации потери октанового числа из-за добавления добавки, а также для улучшения термодинамических свойств. Из оксигенатов мы выбрали этанол, поскольку это побочный органический продукт, который легко производить. В качестве антидетонационного агента мы выбрали ММТ вместо толуола, так как толуол оказывает опасное воздействие на живое существо и имеет ограничения на его использование.

Выводы по главе 2 Описание подходов, применяемых при моделировании

Представлена модель для расчета влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129. Показана достоверность проводимых расчетов на основании анализа используемых для моделирования токсичностей расчетных моделей.

Выводы по главе 3 Расчет влияния антидетонационных присадок на характеристики токсичности в двигателе на базе ВАЗ-21129

Анализ токсичности показал, что влияние присадок разнонаправлены. Присадка в бензин МТБЭ в размере 6% от массы топлива повышает энергетические характеристики рабочего процесса, что сказывается на большую полноту сгорания, а присадка в бензин ЭТБЭ в размере 10% от

массы топлива обеспечивает более плавное сгорание, что выгодно сказывается на характеристиках токсичности по оксидам азота.

Показано, что продукты неполного сгорания с присадкой ЭТБЭ возросли, причем для СО примерно в 5 раз, а для СН в 1,5 раза. А токсичность по NO_x снизилась тоже примерно в 5 раз.

Выводы по главе 4 «Оценка влияния степени сжатия на характеристики протекания процесса сгорания в бензиновом двигателе»

Проведенный анализ показал наличие зависимости эффективности протекания процесса сгорания от степени сжатия, так увеличивается интенсивность тепловыделения и электропроводность пламени, но при этом влияние на продолжительность процесса сгорания и скорость распространения фронта пламени ни столь очевидна. Увеличение степени сжатия перемещает кривую тепловыделения в сторону меньших значений угла поворота КВ, что и оказывает влияние на процесс сгорания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. One step synthesis of methyl t – butyl ether from t-butanol using fluorosulfonic acid-modified clay catalysts // Patent US 5157162 A. 1992. / John F. Knifton.
2. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using fluorophosphoric acid-modified zeolite catalysts // Patent US 5220078 A. 1993. / John F. Knifton, John R. Sanderson.
3. One step synthesis of methyl t-butyl ether from t-butanol using hydrogen fluoride-modified zeolite catalysts // Patent US 5300697 A. 1994. / John F. Knifton, John R. Sanderson.
4. Synthesis of methyl tertiary butyl ether from methanol and isobutene using aluminum-fluoride-modified zeolite catalysts // Patent US 6500992 B1. 2002. / Mohammad Ashraf Ali.
5. Технология производства метил – трет – бутилового эфира. [Электронный ресурс]. – URL: <https://www.bibliofond.ru/> (дата обращения: 20.02.2019)
6. Технологический регламент установки синтеза МТБЭ ООО «Сибур Тольятти».
7. Данилов А. М., Присадки и добавки / А. М. Данилов – М.: Химия, 1996. – 232 с.
8. Коваль Л. М. Каталитическая активность полимерных и цеолитсодержащего катализаторов в процессе получения метил – трет – бутилового эфира / Л. М. Коваль // Журнал прикладной химии. – 2001. – Том 74 – С. 69 – 71.
9. Григорьева В. Н. и др. Применение перекиси водорода для утилизации ионообменных смол // Достижения высшей школы-2013: VIII Международная научно-практическая конференция, 17-25 ноября. – 2013.

- 10.Способ регенерации сульфокатионита // Патент РФ № 2166364. 2001. Бюл. № 13. / Шаталов В.В., Никонов В.И., Никитин И.В., Соловьев В.Г., Туркина Н.Я.
- 11.Рабинович В.А., Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин – Л.: Химия, 1977. – 141 с.
- 12.Зуева Е. О. К вопросу перепрофилирования установки производства метил – трет – бутилового эфира на ОАО «АНХК» на выпуск новой продукции / Е. О. Зуева // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2014. – Том 1, № 1 – С. 121 – 129.
- 13.Ахмадуллина А. Г. Нормирование и снижение содержания серы в бензинах и газах / А. Г. Ахмадуллина // Химия и Технология Топлив и Масел. – 2012. – № 4 – С. 22 – 23.
- 14.Ахмадуллина А. Г. Опыт гетерогенно – каталитической демеркаптанализации сырья МТБЭ на ОАО «Славнефть – Ярославнефтеоргсинтез» / А. Г. Ахмадуллина // Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2005. – № 3 – С. 15 – 17.
- 15.Бикбулатов И. Х. Технология получения бензина из остатков производств метил – трет – бутилового эфира с использованием СВЧ излучения в специальном производственном здании / И. Х. Бикбулатов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18. № 2 – С. 168 – 171.
- 16.Голубев И. А., Основы технологии нефтехимического синтеза и производство присадок. Учебное пособие / И. А. Голубева, Л. И. Толстых – М.: ГАНГ им. И. М. Губкина, 1996. – 116 с.
- 17.Под ред. Никольского Б. П., Справочник химика, том 1 / Б. П. Никольский – Л.: Химия, 1966г.
- 18.Онойченко С. Н., Применение оксигенатов при производстве перспективных автомобильных бензинов / С. Н. Онойченко, – М.: Техника, 2003. – 64 с.

19. Промышленный комплекс целевого разделения C4 углеводородных фракций // Патент РФ № 2568269. 2015. Бюл. № 32. / Щуцкий И. В.
20. Способ получения метил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2272019. 2006. Бюл. № 8. / Еризикова Е.В., Савельев В.С., Грачев П.П. [и др.].
21. Способ получения метил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2250893. 2005. Бюл. № 12. / Рикс А., Грунд Г., Бюшкен В.
22. Способ получения этил – трет – бутилового эфира // Патент РФ № 2327682. 2008. Бюл. № 18. / Чуркин В. Н., Смирнов В. А., Шляпников А. М. [и др.].
23. Способ получения высокооктановой добавки к бензинам, содержащей этил – трет – бутиловый эфир // Патент РФ № 2391329. 2010. Бюл. № 16. / Шпанцева Л. В., Аксенов В. И., Чибизов С. В. [и др.].
24. Стряхилева М. Н. Синтез метил – трет – бутилового эфира и других высокооктановых эфирных компонентов товарных бензинов / М. Н. Стряхилева // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2008. – № 3 – С. 9 – 12.
25. Шириязданов Р. Р. Получение этил – трет – бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах / Р. Р. Шириязданов // Башкирский химический журнал. – 2011. – Том 18, № 2 – С. 48 – 51.
26. William P. Attard, Steven Konidaris, Ferenc Hamori, Elisa Toulson and Harry C. Watson Compression Ratio Effects on Performance, Efficiency, Emissions and Combustion in a Carbureted and PFI Small Engine / SAE International. 2007. 2007-01-3623
27. Adnan N Ahmed, Zuhair H Obeid and Alauldinn H Jasim Experimental investigation for optimum compression ratio of single cylinder spark ignition engine / IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 454 (2018) 012003

- 28.L. Yükses, O. Özener, H. Kaleli Determination of Optimum Compression Ratio: A Tribological Aspect / Tribology in Industry. Vol. 35, No. 4 (2013) 270-275
- 29.LAKE, T., STOKES, J., MURPHY, R., OSBORNE, R. and SCHAMEL, A., 'Turbocharging Concepts for Downsized DI Gasoline Engines', SAE paper 200401-0036. (2004)
- 30.LECOINTE, B. and MONNIER, G., 'Downsizing a Gasoline Engine Using Turbocharging with Direct Injection', SAE paper 2003-01-0542. (2003)
- 31.PETITJEAN, D., BERNARDINI, L., MIDDLEMASS, C. and SHAHED, S.M., 'Advanced Gasoline Engine Turbocharging Technology for Fuel Economy Improvements', SAE paper 2004-01-0988. (2004)
- 32.ATTARD, W.P., 'Exploring the Limits of Spark Ignited Small Engines', Current Ph.D. Thesis, Mech. Eng. Dept., Univ. of Melbourne. (2007)
- 33.ATTARD, W.P., WATSON, H.C. and KONIDARIS, S., 'Comparing the Performance and Limitations of a Downsized Formula SAE Engine in Normally Aspirated, Supercharged and Turbocharged Modes', SAE paper 2006-32-0072. (2006)
- 34.DONGHEE, H., SEUNG, K.H. and BONG-HOON, H., 'Development of 2.0L Turbocharged DISI Engine for Downsizing Application', SAE paper 2007-010259. (2007)
- 35.HEYWOOD, J., 'Internal Combustion Engine Fundamentals', ISBN 007028637X. (1988)
- 36.TAYLOR, C.F., 'The Internal Combustion Engine in Theory and Practice', Vol. 1 and 2, ISBN 0262700271.(1977)
- 37.EDISON, M.H., 'The Influence of Compression Ratio and Dissociation on Ideal Otto Cycle Engine Thermal Efficiency', SAE Prog. in Technology, vol. 7, pp.49-64. (1964)
- 38.EDISON, M.H. and TAYLOR, C.F., 'The Limits of Engine Performance- Comparison of Actual and Theoretical Cycles', vol. 7, pp.65-81. (1964)

39. McGEE, J.M., CURTIS, E.W., RUSS, S.G. and LAVOIE, G.A., 'The Effects of Port Fuel Injection Timing and Targeting on Fuel Preparation Relative to a Pre-Vaporized System', SAE paper 2000-012834. (2000)
40. D. Siano, F. Bozza, M. Costa: Reducing Fuel Consumption, Noxious Emissions and Radiated Noise by Selection of the Optimal Control Strategy of a Diesel Engine, SAE 2011-24-0019, 2011.
41. E.P. Becker: Trends in tribological materials and engine technology, Tribol Int., Vol. 37, No. 7, pp. 569-75, 2004.
42. K. Gotoh, J. Ceppi, N. Sabatier, Y. Tsuchida: Multi Attribute Optimization: Fuel Consumption, Emissions and Driveability, SAE 2012-01-0946, 2012.
43. C.D. Rakopoulos, E.G. Giakoumis: Second-law analyses applied to internal combustion engines operation, Prog Energ Combust., Vol. 32, No. 1, pp. 2-47, 2006.
44. B. Saerens, J. Vandersteen, T. Persoons, J. Swevers, M. Diehl, E. Van den Buick: Minimization of the fuel consumption of a gasoline engine using dynamic optimization, Appl Energ. Vol. 86, No. 9, pp. 1582-8, 2009.
45. J.A. Caton: Operating Characteristics of a Spark- Ignition Engine Using the Second Law of Thermodynamics: Effects of Speed and Load, SAE 2000-01-0952, 2000.
46. I.E. Fox: Numerical evaluation of the potential for fuel economy improvement due to boundary friction reduction within heavy-duty diesel engines, Tribol Int., Vol. 38, No. 3, pp. 265-75, 2005.
47. V. Rabhi, J. Beroff, F. Dionnet: Study of a Gear- Based Variable Compression Ratio Engine, SAE 2004-01-2931
48. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V., Bobrovskij I. Research of polytropic exponent changing for influence evaluation of actual mixture composition on hydrocarbons concentration decreasing on deep throttling operation // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2017. №50. Article number 012016

49. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V., Korneev N.V. Increase in the thermodynamic efficiency of the working process of spark-ignited engines on natural gas with the addition of hydrogen // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2018. №121. Article number 052009
50. Smolenskii V.V., Smolenskaya N.M. Methods for Assessing the Thermodynamic Characteristics of the Combustion Process Using the Indicator Diagram in Spark-Ignition Engines // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. №582. Article number 012003
51. Smolenskaya N., Smolenskii V., Korneev N., Prus Yu. Method for evaluating the parameters of the flame front propagation process according to the indicator diagram in spark ignition engines // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2020. №734. Article number 012209.
52. Chintala V., Subramanian K.A. Assessment of maximum available work of a hydrogen fueled compression ignition engine using exergy analysis // Energy. 2014. №67. pp. 162–175.
53. Li Y., Jia M., Chang Y., Kokjohn S.L., Reitz R.D. Thermodynamic energy and exergy analysis of three different engine combustion regimes, Applied Energy, 180 (2016) 849-858. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.08.038.
54. Zhao Z., Wang S., Zhang S., Zhang F. Thermodynamic and energy saving benefits of hydraulic free-piston engines, Energy, 102 (2016) 650-659. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.018.
55. Sohret Y., Gürbüz H. and Akçay I. H. Energy and exergy analyses of a hydrogen fueled SI engine: Effect of ignition timing and compression ratio, Energy 175 (2019) 410-422 DOI: 10.1016/j.energy.2019.03.091
56. Siti Sabariah M., et al., Analysis and simulation of combustion and emission on small engine, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 469 (2019) 012076 doi:10.1088/1757-899X/469/1/012076
57. Sezer İ. and Bilgin A. Exergetic Analysis of Using the Gaseous Fuels in Spark Ignition Engines, Thermophysics and Heat Transfer, 28 (2014) No. 2, DOI: 10.2514/1.T4300

58. Irimescu, A., et al., Evaluation of different methods for combined thermodynamic and optical analysis of combustion in spark ignition engines, *Energy Conversion and Management* 87 (2014) 914–927 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.07.037>
59. Yuedong Chao et al. / *Energy Procedia* 158 (2019) 2098–2105 DOI: 10.1016/j.egypro.2019.01.483
60. Smolenskaya N.M., Smolenskii V.V., Korneev N.V. Increase in the thermodynamic efficiency of the working process of spark-ignited engines on natural gas with the addition of hydrogen, *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 121 (2018) 052009 doi :10.1088/1755-1315/121/5/052009.
61. Duarte, J., et al., Thermodynamic Analysis of Self- Ignition in Spark-Ignited Engines Operated with Alternative Gaseous Fuels, *TECCIENCIA*, Vol. 11 No. 20, 57-65, 2016 DOI: <http://dx.doi.org/10.18180/tecciencia.2016.20.8>
62. Mamalis S., et al., A modeling framework for second law analysis of low-temperature combustion engines, *International J of Engine Research* 2014, Vol. 15(6) 641–653 DOI: 10.1177/1468087413512312
63. Barjaneh A. and Sayyaadi H. A new closed-form thermodynamic model for thermal simulation of spark ignition internal combustion engines, *Energy Conversion and Management* 105 (2015) 607–616 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.08.008>
64. M.M. Krishtal, A.V. Polunin, P.V. Ivashin, E.D. Borgardt and I.S. Yasnikov Changes in the phase composition of oxide layers produced by microarc oxidation on Al–Si and Mg alloys induced by additions of SiO₂ nanoparticles to the electrolyte / *Doklady Physical Chemistry*. 2016
65. N.M. Smolenskaya and N.V. Korneev Modelling of the combustion velocity in UIT-85 on sustainable alternative gas fuel / *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 66 (2017) 012016 doi:10.1088/1755-1315/66/1/012016.

- 66.N.M. Smolenskaya and V.V. Smolenskii Modelling the average velocity of propagation of the flame front in a gasoline engine with hydrogen additives / IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 115 (2018) 012016 doi: 10.1088/1755-1315/115/1/012016.
- 67.Hongsheng Liu, Maozhao Xie, Dan Wu Simulation of a porous medium (PM) engine using a two-zone combustion model, Applied Thermal Engineering, Volume 29, Issues 14–15, October 2009, Pages 3189-3197. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.04.021>
- 68.Mahmood, H.A.; Adam, N.M.; Sahari, B.B.; Masuri, S.U. New Design of a CNG-H₂-AIR Mixer for Internal Combustion Engines: An Experimental and Numerical Study. Energies 2017, 10, 1373. <https://doi.org/10.3390/en10091373>
- 69.Schiebl, R.; Maas, U. Analysis of endgas temperature fluctuations in an SI engine by laser-induced fluorescence. Combust. Flame 2003, 133, 19–27. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00538-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00538-2)
- 70.Calcote, H. F. Studies of ionization in flames by means of langmuir probes / H. F. Calcote, I. King // Technical report. – 1955
- 71.Z. Gao, X. Wu, H. Gao and B. Liu, “Investigation on characteristics of ionization current in a spark-ignition engine fueled with natural gasehydrogen blends with BSS de-noising method,” International journal of hydrogen energy. 2010. № 35. P. 12918-12929.
- 72.M. Hellring and U. Holmberg, “An Ion current based peak-finding algorithm for pressure peak position estimation,” SAE Inc. 1998. № 00FL-587
- 73.Z. Gao, X. Wu, C. Man and X. Meng, “The relationship between ion current and temperature at the electrode gap,” Applied thermal engineering. № 33. 2012.
- 74.A. Vressner, A. Hultqvist, P. Tunestal and B. Johansson, “Fuel effects on ion current in an HCCI engine,” SAE Paper. 2005. № 2005-01-2093.
- 75.L. Winkler, N. Hegman, C. Raffay and A. Palotas, “Ion current measurements in natural gas flames,” European combustion meeting. 2007.

- 76.M. Hellring, T. Munter, T. Rögnvaldsson, N. Wikström, C. Carlsson, M Larsson and J. Nytomt. Robust AFR Estimation Using Ion Current and Neural Networks. SAE 1999-01-1161
- 77.A. Saitzkoff, R. Reinmann, F. Mauss and M. Glavmo In-Cylinder Pressure Measurements Using the Sparg Plug as an Ionization Sensor. SAE 970857
- 78.E.A. VanDyne, C.L. Burcmyer, A.M. Wahl and A.E. Funaioli Misfire Detection from Ionization Feedback Utilizing the Smartfire Plazma Ignition Tecnology. SAE 2000-01-1377
- 79.Auzins J., H. Johansson and J. Nytomt Ion-Gap Sense in Misfire Detection, Knock, and Engine Control. SAE 950004
- 80.Smolenskaya N.M. and Korneev N.V. Modelling of the combustion velocity in UIT-85 on sustainable alternative gas fuel, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 66 (2017) 012016 doi:10.1088/1755-1315/66/1/012016.
- 81.Вибе И.И., Тепловой расчёт двигателей внутреннего сгорания / И.И. Вибе // Челябинск.: Челябинский политехнический институт имени Ленинского комсомола, 1972. - с.282
- 82.Проскурин, В.Ф. Цепно-тепловой взрыв и степень ионизации водородовоздушного пламени / В.Ф. Проскурин, П.Г. Бережко, Е.Н. Николаев, В.Н. Тараканов, П.Е. Половинкин, А.Г. Лещинская // Физика горения и взрыва. 2005. № 1. С.15-23.
- 83.Сеначин, П.К. Моделирование процесса горения гомогенной смеси в двигателе с искровым зажиганием / П.К. Сеначин, М.А. Ильина, Д.Д. Матиевский, М.Ю. Свердлов //Тез. XII симпозиума по горению и взрыву, 11-15 сентября 2000 г. Черноголовка: РАН, 2000.-ч.3. - с.155-157.
- 84.Daniels, C. F. The comparison of mass fraction burned obtained from the cylinder pressure signal and spark plug ion signal / SAE paper № 980140, 1998.

- 85.Eriksson, L. Requirements for and a systematic method for identifying heat release model parameters. Modeling of SI and Diesel Engines / SAE Paper № 980626, 1998.
- 86.Franke, A. Employing an ionization sensor for combustion diagnostics in a lean burn natural gas engine / A. Franke, P. Einewall, B. Johansson, R. Reinmann // SAE paper № 2001-01-0992, 2001.
- 87.Frenklach, M. GRI-Mech / M. Frenklach, T. Bowman, G. Smith, B. Gardiner // entnommen am 18.06.2009, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. 2009.
- 88.Grill, M. Objektorientierte Prozessrechnung von Verbrennungsmotoren / M.Grill // Stuttgart, Universität, Dissertation. 2006a.
- 89.Gülnder, Ö. L. Turbulent Premixed Combustion Modelling using Fractal Geometry / Ö.L. Gülnder // in: 23. Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute. 1990.
- 90.Herdin, G. Emissionsproblematik bei Biogasmotoren / G.Herdin // in: 11. Tagung Der Arbeitsprozess des Verbrennungsmotors. Graz. 2007.
- 91.Heywood, J. B. Fluid Motion Within the Cylinder of Internal Combustion Engines - The 1986 Freeman Scholar Lecture / J. B. Heywood // Journal of Fluids Engineering Vol. 109 / 3. 1987.
- 92.Heywood, J. B. Internal Combustion Engine Fundamentals / J. B. Heywood// New York: McGraw-Hill. 1988.
- 93.Hiroyasu, H. Fuel Droplet Size Distribution in Diesel Combustion Chamber / H. Hiroyasu, T. Kodata // SAE Paper 740715. 1974.
- 94.Huiming, Z. Investigation on the Combustion Characteristics of the Compression Ignition Divided Chamber Combustion System of the Natural Gas Engine / Z. Huiming, Z. Defu, Z. Qingping // in: CIMAC Congress. Wien. 2007.
- 95.Jobst, J. Simulation von Zündverzug, Brennrate und NOx-Bildung für direktgezündete Gasmotoren / J. Jobst, F. Chmela, A. Wimmer // in: 1. Tagung Motorprozesssimulation und Aufladung. Berlin. 2005.

96. John, A. Entwicklung und Erprobung eines zweistufigen Impaktors zur Messung alveolengängiger Quarzfeinstaubemissionen und Durchführung von Validierungsmessungen / A. John, H. Kaminski, T. Kuhlbusch // Duisburg, IUTA e.V., Bericht. 2004.
97. Kettner, M. Experimentelle und numerische Untersuchungen zur Optimierung der Entflammung von mageren Gemischen bei Ottomotoren mit Direkteinspritzung / M. Kettner // Karlsruhe, Universität, Dissertation. 2006.
98. Klimstra, J. The road to obtain the ultimate performance of gas engines - opportunities and challenges / J. Klimstra // in: 5. Dessauer Gasmotoren-Konferenz. Dessau. 2007.
99. Koch, T. Numerischer Beitrag zur Charakterisierung und Vorausberechnung der Gemischbildung und Verbrennung in einem direkteinspritzenden, strahlgeführten Ottomotor / T. Koch // Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Dissertation. 2002.
100. Kogler, G. Potential of HCCI for large natural gas fueled engines / G. Kogler, A. Wimmer // in: CIMAC Congress. Wien. 2007.
101. Kolb, T. Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Minderung der NO_x-Emission technischer Feuerungen durch gestufte Verbrennungsführung / T. Kolb // Karlsruhe. Technische Hochschule, Dissertation. 1990.
102. Kozuch, P. Ein phänomenologisches Modell zur kombinierten Stickoxid- und Rußberechnung bei direkteinspritzenden Dieselmotoren / P. Kozuch // Stuttgart, Universität, Dissertation. 2004.
103. Kuhlmann, R. M. V. Improvement of a Model for Calculation of Oxides of Nitrogen Emissions from Spark Ignition Engines / R.M.V. Kuhlmann, J. R. Sodre // SAE-Paper 2004-01-3001. 2004.
104. Lämmle, Ch. Numerical and Experimental Study of Flame Propagation and Knock in a Compressed Natural Gas Engine / Ch. Lämmle // Zürich, Eidgenössische Technische Hochschule, Dissertation. 2005.

105. Liao, S. Y. Determination of laminar burning velocities for natural gas / S. Y. Liao, D. M. Jiang, Q. Cheng // Fuel 83 (2004). Elsevier. Science Direct. 2004.
106. Magnussen, B. F. On Mathematical Modeling of Turbulent Combustion with special emphasis on Soot formation and Combustion / B. F. Magnussen, B. H. Hjertager // in: 16. Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. Pittsburgh. 1976.
107. Merker, G. Technische Verbrennung - Simulation verbrennungsmotorischer Prozesse / G. Merker, Ch. Schwarz // Stuttgart: Teubner. 2001.
108. Noske, G. Ein quasidimensionales Modell zur Beschreibung des ottomotorischen Verbrennungsablaufes / G. Noske // Düsseldorf: VDI Verlag. 1988.
109. Warrier G. R., Dhir V. K. Heat Transfer and Wall Heat Flux Partitioning During Subcooled Flow Nucleate Boiling, Journal of Heat Transfer 128(12). 2006. p.1243-1256. DOI: 10.1115/1.2349510