

发动机的绿色化学设计*

李生华, 金元生, 陈大融(清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084 E-mail: lish@ntl.pim.tsinghua.edu.cn/lish@ht.rol.cn.net.)

摘要: 发动机绿色化学设计以发动机化学设计概念和发动机化学反应器模型为基础, 旨在实现发动机材料选择、能源利用和环境效应之间的最佳综合效益。发动机燃料系统绿色化学设计的范畴包括: 汽油无铅化与汽油抗磨性, 柴油低硫化与柴油润滑性, 生态燃料与生态摩擦学, 汽油机沉积物与汽油清净剂, 柴油机颗粒(碳烟)与消烟助燃剂。发动机润滑系统绿色化学设计的范畴包括: 润滑油和添加剂与排放催化转化, 润滑剂生物降解性与生物降解润滑剂, 润滑油使用与质量监控。发动机燃料/润滑系统材料绿色化学设计的范畴包括: 催化助燃/补燃作用, 低散热发动机高温润滑, 发动机机械与化学材料制造。发动机绿色效应的实现取决于发动机诸系统绿色化学设计问题的解决程度。

关键词: 发动机, 化学设计, 绿色化学。

中图分类号: X38 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2000)02-0105-05

Green Chemistry Design of Automotive Engines

Li Shenghua, Jin Yuansheng, Chen Darong(National Tribology Laboratory, Tsinghua University, Beijing 100084, China E-mails: lish@ntl.pim.tsinghua.edu.cn/lish@ht.rol.cn.net)

Abstract: The green chemistry design of automotive engines is well based on the chemo-design concept and the chemical reactor models of automotive engines and its purpose is to achieve optimal all-around benefits of engine material selection, energy utilization and bio-environment effects. Issues addressing the green chemistry design of engine fuel systems include lead-free and antiwearing of gasoline, low-sulfurization and lubricity of diesels, eco-fuels and eco-tribology, gasoline engine deposits and detergents, diesel particulates and soot suppressants. Issues concerning the green chemistry design of engine lubricating systems are oil formulations and catalytic exhaust conversions, biodegradability of lubricants and biodegradable lubricants, oil application and condition monitoring. Issues relating to the green chemistry design of engine materials involve catalytic combustion, high temperature lubrication of low heat rejection engines and manufacture of engine materials. Solutions to the green chemistry design issues are prerequisites for the realization of green effects of automotive engines.

Keywords: automotive engines, chemo-design, green chemistry.

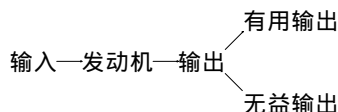
发动机绿色效应涉及燃料、润滑油(脂)和特种液在发动机中循环、耗散和排放过程中的全部生态与环境问题。发动机绿色效应的实现是一个系统工程, 既包括直接降低发动机有害排放的物理/化学技术, 亦包括解决伴生于发动机绿色效应技术应用而出现的物理化学或机械学问题。

1 发动机的绿色化学设计

化学设计是通过对系统元的组成和结构在原子或分子水平上进行组合, 使系统元在组成、结构和性能之间具有最佳配合, 系统在整体上获得最佳性能。化学设计思想起源于目标分子的结构设计与合成, 但其“化学”内涵使之也适用于宏观物质系统。

动力系统化学设计的目标是: 根据化学原理和技

术, 实现系统的材料、能源和生态环境效益之间的综合平衡。在发动机系统中, 驱动和维持发动机工作的全部资源构成系统的输入, 离开发动机的各类形式的资源消耗构成系统的输出, 系统的输出特性取决于输入特性与系统之间的相互作用, 即:



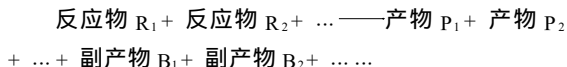
在化学意义上, 发动机系统相当于化学反应器, 其

* 重庆市中青年专家基金资助课题

作者简介: 李生华(1963~), 男, 博士后, 教授, 主要研究方向为燃料化学与润滑化学。

收稿日期: 1999-05-25

化学机制等同于以下基元过程:



因此,所谓发动机绿色化学设计,即是平衡发动机材料、能源和环境诸因素之间的化学相互作用,获得最佳生态环境效益,见图 1。

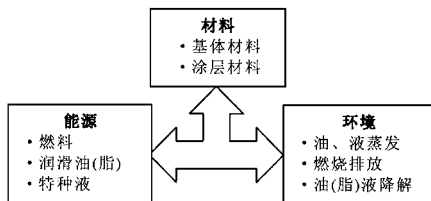


图 1 发动机绿色化学设计的范畴

在发动机中,由燃烧室-活塞(环)-气缸壁系统和发动机曲轴箱构成的空间范围组成串联式反应器 R_{CPC} 和 R_C ,见图 2。指定不同的反应器或其组合作为系统而将其余部分作为环境,可以方便地研究系统内的化学动力学过程。燃料预处理和燃烧气体后处理分别是发动机的关键输入和输出特征。发动机总输入状态一定时, R_{CPC} 中燃料的高温高压催化氧化反应和 R_C 中润滑油的低温低压催化氧化反应决定着发动机的总输出特性。

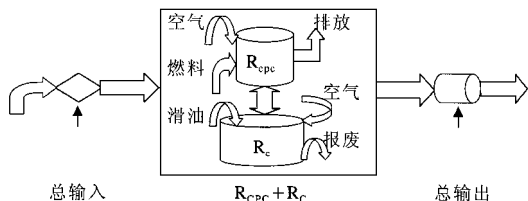


图 2 发动机化学反应器模型

于是,发动机的绿色效应问题归结为与发动机化学反应器相关的一系列问题,它们构成发动机绿色化学设计的主体内容。

(1) R_{CPC} 和 R_C 中反应介质与反应器材料相互作用的物理化学。如:在 R_{CPC} 中,燃料-空气混合物在燃烧室表面材料催化作用下发生与发动机排放特性有关的着火和燃烧过程;在 R_C 中,润滑油在曲轴箱表面材料催化作用下的加速降解(老化)过程。

(2) R_{CPC} 和 R_C 与环境之间相互作用的物理化学。 R_{CPC} 和 R_C 与环境的关联方式是:① R_{CPC} 气体泄露和 R_C 气体窜缸;② 曲轴箱正压通风;③ 废气再循环。所有这些方式都将恶化 R_{CPC} 中的燃烧过程和 R_C 中的氧化降解过程,因而必将影响发动机的绿色效应。

(3) R_{CPC} 与 R_C 的总输入状态与总输出状态。汽油机 R_{CPC} 的输入燃料可以为含铅汽油、无铅汽油、含清净剂的新配方汽油或各种环境友好燃料等;柴油机 R_{CPC} 的输入燃料可以为普通柴油、低硫柴油和各种生态燃料等。 R_C 的输入包括润滑油的性质、类型和添加剂等。

综上所述,发动机绿色化学设计的本质是:发动机燃料、燃料/燃烧和润滑剂/摩擦的诸因素间的化学互适性或相容性选择,它突出地体现在燃烧室-活塞(环)-气缸壁和曲轴箱及其工作环境所构成的化学反应器内的全部物理化学作用中。根据这种相容性,能够获得发动机材料选择、能源利用和生态/环境效应之间的平衡制约和综合效益。

2 发动机燃料系统的绿色化学设计

2.1 汽油无铅化与汽油抗磨性

汽油无铅化是指降低乃至消除汽油中的含铅化合物。无铅汽油(铅含量不大于 0.013g/L)被誉为汽车的“绿色食品”。从生态环境观点出发淘汰含铅汽油的理由是:① 烷基铅抗爆剂及其燃烧产物具有强烈的生理毒性和环境负效应;② 防止催化转化器中的贵金属催化剂失活和氧传感器中毒失灵;③ 含铅汽油容易造成电控喷嘴堵塞。

含铅化合物是优良的固体润滑剂,车用汽油中加烷基铅抗爆剂可以防止气门阀座磨损。甲基环戊二烯基三烷基锰被认为是一种能够替代烷基铅抗爆剂而又不会带来气门阀座磨损的汽油辛烷值提高剂。改善气门阀座材料也能够解决由于使用无铅汽油产生的气门阀座磨损问题,如向铁基合金阀座中渗入铅合金能提高阀座的耐磨性。无铅汽油对排气阀座的影响程度取决于排气阀系的材质及其加工质量。例如,发动机排气阀杆采用 $4\text{Cr}10\text{Si}2\text{Mn}$ 金属材料,排气阀头采用 $21-2\text{N}$ 材料,气门导杆采用粉末合金,则未发现早期磨损现象。

2.2 柴油低硫化与柴油润滑性

柴油机使用低硫柴油能够有效地降低颗粒排放水平,但低硫柴油润滑性的降低却带来了柴油机燃料系统的摩擦学问题,突出表现为燃料柱塞泵的磨损量增加和使用寿命缩短^[1,2]。低硫柴油的应用取决于燃料系统摩擦学问题的解决程度,为此,要求柴油具有适当的润滑性。

解决低硫柴油润滑性问题的基本方案在于调整和改善柴油的烃和非烃组成以及使用润滑性添加剂。如硫体积分数低于 0.2% 的柴油含有特定的含氮化合物和脂肪酸酯(特别是山梨糖醇脂肪酸酯)^[3];硫含量低于 0.05% 的柴油含有羧酸酰胺^[4];中馏分柴油则加入

芳香酯类化合物^[5]或芳香胺盐^[6]作为润滑性添加剂。单、双烷基酚类的齐聚物和含有烯烃桥键的烷基酚类齐聚物也可作为低硫柴油的润滑性添加剂^[7]。

2.3 生态燃料与生态摩擦学

汽车生态燃料或环境友好汽车燃料是降低汽车有害排放和优化资源利用的技术。

汽车生态燃料具有多种形态。从植物加工得到的可替代柴油的生物燃料包括^[8]: 100% 植物油、天然植物油与常规柴油的混合物、不同植物油的混合物、植物油的甲基酯类、植物油-水乳液、菜油、油菜子甲基酯或含不同浓度油菜子甲基酯的柴油、花生油、大豆油和大豆油甲基酯等。

在各类汽车生态燃料中, 甲醇作为汽油替代燃料其氧化产物导致发动机过度磨损^[9], 二甲醚作为柴油替代燃料导致高压泵和燃料喷嘴严重磨损^[10]。植物油在润滑方面将受到极大限制, 而液化天然气、压缩天然气、液化石油气和乙醇的使用不受润滑的限制。

生态燃料和生物降解润滑剂(油、脂)的摩擦学和摩擦化学问题构成环境摩擦学或生态摩擦学的基本内容。

2.4 汽油机沉积物与汽油清净剂^[11]

最早得到研究的汽油机沉积物是汽化器沉积物, 电子喷射式汽油机的出现和发展引发了燃料喷嘴沉积物、进气阀沉积物和燃烧室沉积物问题。汽油机沉积物最早引起注意的原因是它们使发动机压缩比增加而造成发动机的辛烷值要求提高(ORI)。汽油机沉积物问题再度引起注意的原因是: ①现代汽车普遍采用高精度电子喷射系统, 致使极少量沉积物也会造成发动机工作性能变坏; ②环保法规对发动机排放(尤其是与沉积物有关的颗粒排放)的控制日益严格。汽油机沉积物研究的焦点问题是沉积物与润滑油、烷基铅抗爆剂(或燃料)、ORI 和排放的关系以及沉积物控制添加剂。

沉积物控制添加剂的发展经历了 4 个阶段: 汽化器沉积物控制添加剂, 燃料喷嘴沉积物控制添加剂, 进气阀沉积物控制添加剂和燃烧室沉积物控制添加剂。沉积物控制添加剂的主要组分是具有合适分子相对质量的聚醚胺类或聚酰胺类。

2.5 柴油机颗粒(碳烟)与消烟助燃剂

限制颗粒和臭气(NO_x)排放是实现柴油机绿色效应的关键。颗粒的主体是碳烟和可溶性有机份^[12]。在烃火焰条件下, 碳烟的生成是一个复杂的物理化学过程, 其可能的化学机制^[13]为: ①中性质点机制; ②烃正离子机制; ③既包含中性质点之间反应又包含离子-分子反应的双途径机制。根据烃火焰的电学效应和碳烟焰的

电子效应, 设想通过中和具有正离子特性的碳烟母体(如 CHO^+ , H_3O^+ , C_3H_3^+ 等)抑制碳烟生成^[14]。当此设想通过燃料添加剂实现时, 那些具有强烈电子释放能力的元素便成为添加剂功能元素(基团)的优先选择对象。在元素周期表中, 位于第 I、II 主族和第四周期副族的金属元素在火焰条件下分别发生碰撞电离、化学电离和热电离而具有较强的电子释放能力, 特别是, 第 II 主族元素的化学电离具有较低的活化能(第 56 号元素钡的化学电离活化能最低), 因而它们成为柴油消烟助燃剂的最佳功能元素^[15,16]。

含金属的有灰型消烟助燃剂的燃烧化学产物可能带来二次污染问题。羟基($-\text{OH}$)和胺基($-\text{NR}_1\text{R}_2$, R_1 或 R_2 为烷基或氢)是无灰型消烟助燃剂的有效功能基团^[17,18]。

3 发动机润滑系统的绿色化学设计

3.1 润滑油和添加剂与排放催化转化

基础油化学组成尤其是非烃类组分的类型和数量不仅影响润滑油的氧化安定性, 而且当发生润滑油窜缸现象时, 它们的氧化中间物或最终产物将增加发动机颗粒物排放水平。另一方面, 为保护尾气催化转化器中的贵金属铂、钯等催化活性组分, 不仅要求使用无铅汽油, 还要求降低润滑油中的含磷量或取消含磷添加剂^[19]。

在添加剂化学的发展历史上, 许多依靠经验开发的添加剂或者具有毒性或者是环境所不容许的, 其中用于弥补或改善润滑性的油性添加剂和抗磨添加剂中含有较多的所谓“毒性”元素, 如氯代烃类以及含硫、磷和各类重金属的添加剂分子。因此, 需要开发无毒性并与发动机洁净技术具有兼容性的高性能和多功能润滑油添加剂。

3.2 润滑剂生物降解性与生物降解润滑剂

发动机润滑油泄漏或因发动机故障造成的润滑油外泄总是发生的, 因此具有良好生物降解性的润滑油对于在农田耕作、林木采伐和江河海洋作业的发动机改善绿色效应具有特殊意义。生物降解性润滑剂作为一类环境友好润滑剂, 又被称为“绿色润滑剂”。

所谓生物降解性润滑剂, 指在含有适当元素的营养物(活性微生物)的作用下, 通过微观化学或生物化学机制使污染物在短时间内转化为水和二氧化碳^[20]。润滑剂的生物降解性主要取决于基础油, 含金属添加剂将严重阻碍生物降解过程^[20]。

矿物油的生物降解性能较低。具有生物降解性的润滑剂基础油包括: ①合成酯类化合物, 如三酸甘油酯^[21], 脂肪性多元醇酯^[22]。②其它能够满足不同使用

要求的菜子油、植物油^[23]、玉米油、橄榄油^[24]、鱼油^[25]、蓖麻油(含 88% 蓖麻油酸)和高油酸含量的葵花油^[26]等。

3.3 润滑油使用与质量监控

发动机润滑油使用过程中与绿色效应相关的两个问题是润滑油窜缸和老化。

当活塞环因过度磨损丧失密封作用或发生拉缸时,润滑油进入燃烧室并在高温高压和壁面金属的催化作用下发生氧化裂解和聚合反应,在燃烧室表面生成积碳,破坏正常燃烧过程,增加排放烟度和颗粒物水平。某些添加剂的热分解产物还是废气转化催化剂的毒物。由于气缸-活塞(环)组件的工作环境极其恶劣,因此为了降低润滑油窜缸对发动机绿色效应的影响,需要研究气缸套和活塞环区域的高温润滑问题。

润滑油在发动机内循环时将发生降解和污染,加速润滑油的老化变质过程。润滑油降解指润滑油的氧化、硝化、磺化和添加剂分解,润滑油污染则指燃料和冷却剂稀释以及混入固体颗粒或积碳。降解和污染都将导致润滑油质量降低,而低质或劣质润滑油的继续使用或更换都将直接地或间接地带来发动机的绿色效应问题,当回收、更生不当或润滑油的生物降解特性较差时尤其如此。

4 发动机燃料/润滑系统材料的绿色化学设计

4.1 催化助燃/补燃作用

发动机催化燃烧包括机内催化助燃和机外催化补燃。机外催化补燃的研究较为广泛,如促进 CO 和 HC 氧化的二元催化转化器,既促进 CO 和 HC 氧化又促进 NO_x 还原的三元催化转化器,以及减少颗粒物排放和促进颗粒物燃烧的过滤/氧化装置^[27]。

机内催化助燃的研究表明,气缸催化剂能够促进燃料着火,亦可能导致火焰前锋在燃烧室表面过早淬灭^[28,29]。以氧化钛(IV)作载体的催化剂^[30]、陶瓷过滤器中的催化涂层^[36]能够降低碳氧化的活化能,使颗粒物在低温下烧掉^[27]。铜催化剂^[30]、MnO₃ 和火焰裂解法制备的过渡金属氧化物涂层^[29]也都具有优良的催化燃烧活性。

4.2 低散热发动机高温润滑

低散热发动机概念萌生的工业背景是 60 年代基于发动机排放出现的环境危机和 70 年代由于石油短缺引发的能源危机^[31]。低散热发动机的发展强烈地依赖于高温润滑技术,尤其是活塞环和气缸壁的润滑。根据化学热/动力学理论,对摩擦偶材料和润滑剂的化学特性进行设计,使它们之间在化学互适性状态下进行选择摩擦化学反应,则能够实现对高温润滑体系摩

擦学特性的化学主动控制。

高温润滑化学设计基于以下原位润滑方式:①基础油组分在摩擦材料作用下的催化碳化与石墨化;②添加剂功能元素与摩擦表面活性点位的选择性吸附与反应。两种原位化学反应的本质不同,它们的协同作用有助于实现并维持低摩擦低磨损润滑状态。

4.3 发动机机械与化学材料制造

应用表面工程原理对机械材料表面改性使它们与燃料/润滑剂及其燃烧和降解产物具有更好的物理化学相容性,可以改善燃烧化学或/和摩擦学过程。实际上,通过表面改性技术能够调整或改善添加剂功能元素与摩擦材料表面的相互作用活性或选择性。传统的表面改性工艺如盐浴氮化、镀铬、镀锡已为环境所不容,新工艺则具有潜在的生态/环境效益,如在基体表面形成沉积性保护层的溅射、离子镀、电弧沉积、CVD、热喷涂、激光涂覆和金刚石薄膜涂覆技术,以及通过化学或热处理改善基体表面的离子注入、激光硬化和等离子氮化等^[32]。

催化剂已经成为清洁发动机广泛使用的一类化学材料。发动机排放催化转化器中二元或三元催化剂的基体、活性组分和助剂的结构与性质必须适应发动机排放特性的要求,催化剂在制备、活化(再生)或处理过程中不带来生态/环境负效应。

5 结语

发动机化学设计的目标是建立发动机能源、材料和环境效益之间的综合平衡。据此建立发动机绿色化学设计概念和实施发动机绿色效应工程时,总是可以设计具有确定输入和输出特性的发动机化学反应器模型。在这样的模型中,所考虑的问题几乎总是燃料与燃烧、润滑剂与摩擦以及材料之间在一定环境下的多元物理化学相互作用。某些相互作用问题的解决能够直接改善发动机的绿色效应,而另外一些相互作用问题的解决则为改善发动机的绿色效应克服技术障碍。

参考文献

- 1 Miura M et al. Study on lubricity of low sulfur diesel fuels. Soc. Autom ot. Eng., 1997, SP-1302, 115~ 122.
- 2 Robertson S D et al. Lubricity additives for low sulfur diesel fuels. Addit. Pet. Refin. Pet. Prod. Formulation Pract., Proc. (Ed. Kovacs, A.), 1997, 243~ 254.
- 3 Nomura T et al. Fuel oil additive compositions and diesel fuel oil compositions. JP 10176175 A2, Jun 1998.
- 4 Qugley R et al. Fuel additives and compositions. Eur. Pat. Appl. EP 807676 A2, Nov 1997.
- 5 Caprotti R et al. Lubricity additives for fuel oil compositions. WO9816596 A1, Apr 1998.

- 6 Caprotti R et al. Lubricity additives for fuel oil compositions. WO9816601 A1, Apr 1998.
- 7 Caprotti R et al. Fuel composition containing lubricity additive. WO 9816597 A1, Apr 1998.
- 8 Owen K et al. Automotive Fuels Reference Book (2nd edition). SAE Inc., 1995.
- 9 李生华等. 国外甲醇发动机研究的进展. 固体润滑, 1991, 11(4): 74~ 78.
- 10 Kajitani S et al. Engine performance and exhaust characteristics of direct-injection diesel engine operated with DME. Soc. Autom ot. Eng., 1997, SP-1298, 35~ 44.
- 11 Liu Xiao et al. State-of-the-art of research of gasoline engine deposits. 后勤工程学院学报, 1998, 14(1): 28~ 32.
- 12 李生华等. 柴油机排放与大气污染. 重庆环境科学, 1990, 12(2): 47~ 50.
- 13 李生华. 炔火焰条件下碳烟生成的化学机制. 环境科技, 1993, 13(1): 13~ 16.
- 14 李生华. 炔火焰的电学效应. 后勤工程学院学报, 1990, (4): 56~ 59.
- 15 李生华. 消烟助燃添加剂化学. 环境化学, 1991, 10(5): 1~ 5.
- 16 李生华等. IA 族和 IIA 族金属的消烟效应及其作用机制. 环境化学, 1995, 14(2): 67~ 72.
- 17 李生华等. 发动机燃料组分的生烟效应. 重庆环境科学, 1992, 14(4): 11~ 14.
- 18 李生华等. 含卤素与含氮化合物的消烟/促烟效应. 环境污染与防治, 1993, 15(2): 43~ 45.
- 19 水天德. 现代润滑油生产工艺. 北京: 中国石化出版社, 1997, 24~ 27.
- 20 Kutzner B. A lubricant composition containing fish oil. WO 9822558 A1, May 1998.
- 21 Garnier W W. Biodegradable lubricant composition from triglycerides and oil-soluble copper. WO 9743361 A1, Nov 1997.
- 22 Lawate S S. Stable biodegradable lubricant compositions. US 5681797 A, Oct 1997.
- 23 Stepan R J. Biodegradable lubricants with rubber and triglycerides for sugar mill bearings. US 5691286 A, Nov 1997.
- 24 Stempfel E M. Practical experience with highly biodegradable lubricants, especially hydraulic oils and lubricating greases. NLGI Spokesman, 1998, 62(1): 8~ 23.
- 25 Hirata M et al. Biodegradable lubricating polyester compositions and plain bearings and gears therefrom. JP 10212400 A2, Aug 1998.
- 26 Duncan C B et al. Biodegradable branched synthetic ester base stocks and highly biodegradable lubricants with good cold flow properties, good solubility with dispersants and good lubricity formed therefrom. US 5767047 A, Jun 1998.
- 27 Romero A F et al. Heavy duty diesel engine emissions reduction through filtering and catalytic combustion. Soc. Autom ot. Eng., 1998, SP-1313, 117~ 126.
- 28 Jones R L. Catalytic combustion effects in internal combustion engines. Combust. Sci Technol., 1997, 129(1~ 6): 185~ 195.
- 29 Jones R L. Surface and coatings effects in catalytic combustion in internal combustion engines. Surf. Coat. Technol., 1997, 94~ 95(1~ 3): 118~ 122.
- 30 Imada Y et al. Catalytic combustion of diesel particulate matter on titanium oxide supported catalysis. Nippon Kagaku Kaishi, 1998, (6): 398~ 405.
- 31 Terras Y. High temperature lubrication for ceramic coatings by in-situ formed solid lubricants. A TFE and DEA Report. Tsinghua University. 1996.
- 32 Sproul W D et al. in Advanced Surface Engineering (ed. Sproul W D et al). Switzerland: TECHNOMIC Publishing Co. Inc., 1996, 1~ 5.