

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАДЕРЖЕК САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ С ДОБАВКАМИ АЛКАНОВ C_2-C_5 *

К. Я. Трошин¹, А. В. Никитин², А. А. Борисов³, В. С. Арутюнов⁴

Аннотация: Исследовано влияние алканов C_2-C_5 на самовоспламенение их бинарных смесей с метаном в воздухе при $T = 700-1000$ К и $P = 1$ атм. Показано, что присутствие всего 1 % (об.) н-пентана значительно снижает период задержки самовоспламенения метана, а при концентрации 10–20 % (об.) период задержки самовоспламенения практически соответствует задержке самовоспламенения н-пентана. Добавки тяжелых алканов к метану повышают способность метана к самовоспламенению за счет образования в период задержки дополнительного количества активных радикалов. Проведенное численное моделирование с использованием детальной кинетической модели показало хорошее соответствие численных и экспериментальных результатов.

Ключевые слова: природный газ; попутный газ; метан; алканы; самовоспламенение; задержка самовоспламенения

Введение

Добыча нефти в России сопровождается извлечением большого объема попутного нефтяного газа (ПНГ), отличающегося от природного газа более высоким содержанием тяжелых углеводородов. Наличие тяжелых компонентов с низкими октановыми (метановыми) числами значительно осложняет использование ПНГ в качестве топлива для газопоршневых энергоустановок, делая его склонным к детонации, и не позволяет достигать номинальной мощности двигателей. В [1, 2] детонационную стойкость газовых смесей связывают со временем задержки самовоспламенения, значение которой зависит от температуры, давления и состава реакционной смеси. Для эффективного использования ПНГ в качестве моторного

* Работа выполнена в рамках Программы Президиума РАН № 24.

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», troshin@chph.ras.ru

²Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук, ni_kit_in@rambler.ru

³Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», borisov@chph.ras.ru

⁴Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук; Институт проблем химической физики Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

топливного газа необходимо контролировать содержание в нем тяжелых компонентов C_{2+} , что, в свою очередь, требует исследования влияния содержания гомологов метана на время задержки самовоспламенения метановоздушных смесей.

В данной работе экспериментально полученные задержки самовоспламенения алканов C_1-C_5 и бинарных метаноалкановых смесей были сопоставлены с их расчетом по детальной кинетической модели.

Экспериментальная часть

Задержки самовоспламенения определяли по изменению давления в замкнутом объеме в статической установке перепускного типа, подробно описанной в [3]. Исследовали самовоспламенение заранее перемешанных топливовоздушных смесей, которые предварительно выдерживались не менее 48 ч в смесителе объемом 5 л.

Реактор статической установки представлял собой толстостенный нагреваемый сосуд из нержавеющей стали, диаметр которого равен его высоте и составляет 10 см. В ходе экспериментов с помощью датчика давления регистрировали осциллограммы давления в реакторе, по которым определяли величину задержек самовоспламенения как время от момента выравнивания давления после окончания перепуска рабочей смеси в реактор до момента резкого подъема давления — самовоспламенения смеси. Эксперименты проводили при температурах от 523 до 1000 К при начальном давлении $P_0 = 1$ атм.

Экспериментально исследовали самовоспламенение метана с добавками 5,0 и 10,0%(об.) этана, пропана и н-бутана [4]. Более подробно было исследовано самовоспламенение метана с добавками н-пентана, поскольку н-пентан является основным низкооктановым компонентом попутных газов. В случае н-пентана его добавки к метану составляли 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 и 20,0%(об.). Помимо бинарных смесей исследовали самовоспламенение воздушных смесей каждого алкана в отдельности.

Моделирование задержек самовоспламенения

Задержки воспламенения рассчитывали с использованием детальной кинетической модели горения природного газа NUI Galway Natural Gas II (High Temperature) [5]. Данная модель построена по иерархическому принципу и состоит из механизмов окисления водорода, СО и углеводородов состава C_1-C_5 [6]. Кинетическая схема включает в себя 289 компонентов и 1612 стадий.

Расчет времени индукции осуществлялся в программной среде Chemical Workbench [7]. При расчетах в качестве реактора была выбрана калориметрическая бомба постоянного объема (V, Q -type). Задержки самовоспламенения рассчитывали для стехиометрических топливовоздушных смесей при начальных атмосферном давлении и температурах от 500 до 1000 К. Соотношение компонентов в бинарной

топливной смеси варьировалось от чистого метана до чистого алкана C₂–C₅. Для фиксации времени воспламенения использовали критерии воспламенения газовой смеси по максимуму во времени производной как от температуры, так и от давления газа в реакторе. Оба критерия дали схожие результаты.

Результаты и обсуждения

На рис. 1 представлены расчетные и экспериментальные температурные зависимости задержек самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей метана, этана и бутана и бинарных смесей с содержанием 5 % (об.) C₂H₆ и 5 % (об.) C₄H₁₀.

Как видно из представленных результатов, несмотря на то что этан является относительно стабильной молекулой, время задержки самовоспламенения этановоздушной смеси значительно ниже, чем метановоздушной, и с увеличением числа атомов C в алкане задержка самовоспламенения снижается. Добавки более реакционноспособных алканов снижают задержку самовоспламенения метановоздушной смеси. Расчетные значения задержек самовоспламенения хорошо согласуются с экспериментально полученными результатами.

Ранее в работе [4] было показано, что даже небольшие, на уровне 0,5 % (об.), добавки более тяжелых алканов значительно снижают задержку самовоспламенения как бедных, так и стехиометрических метановоздушных смесей. Это объяснялось тем, что воспламенение метана происходит по цепному механизму с вырожденным разветвлением, поэтому в области низких температур введение быстро реагирующих добавок, поставляющих в систему дополнительное количество активных центров, заметно повышает общую концентрацию радикалов. Например, в моле-

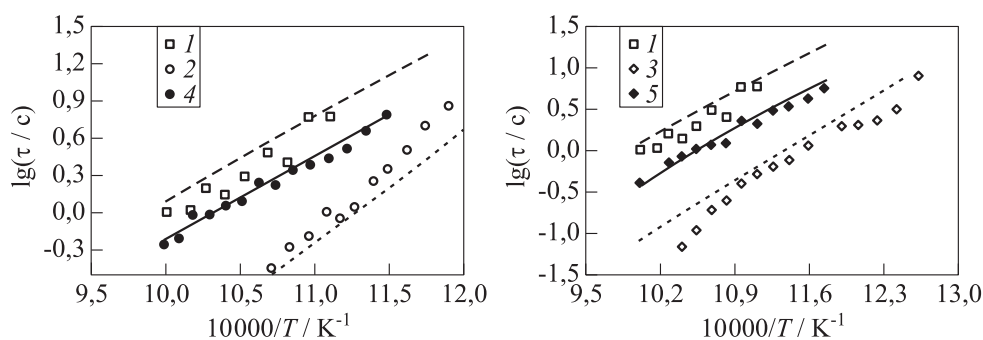


Рис. 1 Температурные зависимости задержки самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей метана (1), этана (2), бутана (3), бинарной смеси 95 % (об.) CH₄ + 5 % (об.) C₂H₆ (4) и бинарной смеси 95 % (об.) CH₄ + 5 % (об.) C₄H₁₀ (5). Линии — расчет по модели NUI Galway Natural Gas II (High Temperature) [5]; значки — экспериментальные значения (P₀ = 1 атм, φ = 1)

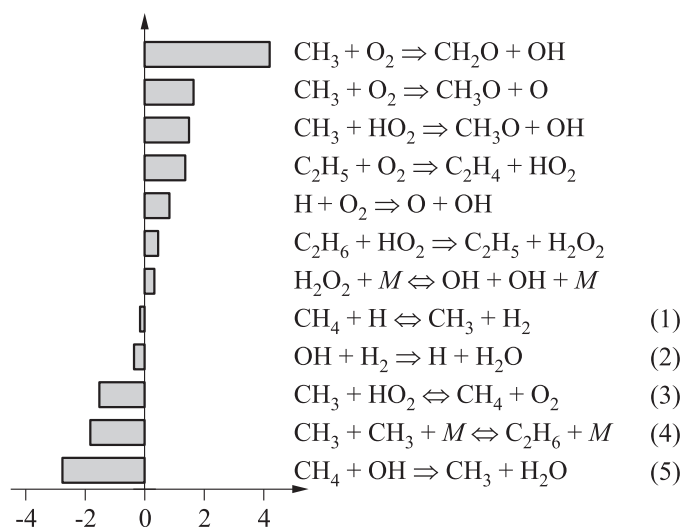
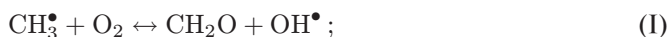


Рис. 2 Анализ чувствительности по радикалам OH^\bullet для стехиометрической метаноэтановоздушной смеси; $\text{O}_2/\text{N}_2/\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6 = 19,07/71,76/8,71/0,46$ % (об.); $P_0 = 1$ атм, $t = 0,45$ с, $T = 1000$ К. Концентрация этана в топливе 5 % (об.)

куле этана присутствует более слабая С–С связь, которая при высоких температурах разрывается значительно легче, чем С–Н связь в метане, образуя метильные радикалы, которые, в свою очередь, взаимодействуя с кислородом, приводят к образованию радикалов OH^\bullet и $\text{O}^{\bullet\bullet}$:



Анализ чувствительности показывает, что OH^\bullet и $\text{O}^{\bullet\bullet}$ радикалы являются активными частицами, взаимодействующими с метаном, а реакция (II) приводит к разветвлению цепи.

До начала воспламенения это, вероятно, главные каналы образования наиболее активных радикалов, которые затем взаимодействуют с метаном.

Результаты анализа чувствительности для радикала OH^\bullet при воспламенении стехиометрической метаноэтановоздушной смеси при $t = 0,45$ с ($t_{\text{ind}} = 0,5$ с) представлены на рис. 2.

Как можно видеть, реакции (1)–(5) снижают скорость образования радикалов OH^\bullet и увеличивают задержку воспламенения. Наибольший замедляющий эффект дают стадии рекомбинации метильных радикалов и реакция OH^\bullet с метаном. Несмотря на то что при взаимодействии атома водорода (1) и гидроксильного радикала (5) с метаном образуется метильный радикал, на ранних стадиях воспламенения он менее активен, чем радикалы H^\bullet и OH^\bullet . Таким образом, добавка

к метану более реакционного этана за счет появления дополнительных маршрутов образования активных радикалов снижает время задержки самовоспламенения топливной смеси.

Пропан и его более тяжелые гомологи имеют еще более слабую, чем у этана, С–С связь, и при высоких температурах наиболее значимой стадией зарождения цепи является его распад с образованием метильного и этильного радикалов. При этом накопление радикалов в системе может происходить по нескольким маршрутам. С одной стороны, образованные при термическом распаде пропана метильные радикалы могут образовывать OH•, O•• радикалы по реакциям (I)–(II); с другой стороны, этильные радикалы имеют более слабую С–Н связь в β-положении, которая быстро рвется с образованием активного радикала водорода.

Таким образом, в случае пропана атом водорода, так же как и метильный радикал, в основном образуется при его термическом распаде. Это способствует более быстрому накоплению в системе активных радикалов, что и приводит к меньшему, чем в случае с добавкой этана, времени задержки воспламенения топливовоздушной смеси.

Хорошо известно, что такие алканы, как бутан и пентан, имеют характерные особенности низкотемпературного воспламенения, например отрицательный температурный коэффициент скорости реакции. С этими особенностями низкотемпературного воспламенения связывают возникновение детонации («стука») в двигателе внутреннего сгорания, поскольку именно в этой температурной области задержка воспламенения чрезвычайно чувствительна к изменению давления и других параметров. Особенно ярко низкотемпературные особенности воспламенения проявляются при окислении стехиометрических воздушных смесей пентана. Кроме того, как было показано в [4], температура окисления н-пентана значительно ниже, чем у этана, пропана и н-бутана. В связи с этим особый интерес представляет исследование влияния на воспламенение метана небольших добавок н-пентана (рис. 3).

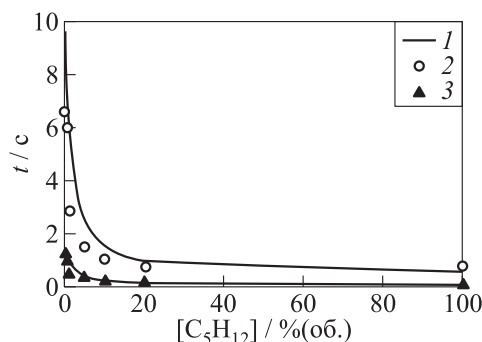


Рис. 3 Температурная зависимость времени задержки воспламенения стехиометрической метан–пентан–воздушной смеси от концентрации н-пентана: 1 — расчет по модели Natural Gas II, P₀ = 1 атм, φ = 1; 2 — эксперимент, T = 890 К; 3 — эксперимент, T = 990 К

Из представленной на рис. 3 зависимости задержки воспламенения метанопентановоздушной смеси от концентрации н-пентана следует, что уже при содержании н-пентана 1% (об.) задержка воспламенения снижается более чем вдвое, особенно сильно при низкой начальной температуре. Основное снижение задержки

воспламенения, нелинейно зависящей от концентрации более тяжелого алкана, происходит в диапазоне концентраций примеси от 0,5 до 1%(об.). А добавка 10 %(об.) н-пентана к метану обеспечивает практически такую же способность к воспламенению данной бинарной смеси, как и самого н-пентана.

Заключение

Добавки тяжелых алканов C_2-C_5 к метану повышают способность метана к самовоспламенению за счет образования в период задержки дополнительного количества активных радикалов.

Современные детальные кинетические модели горения легких алканов хорошо описывают экспериментальные данные, по крайней мере при атмосферном давлении и температурах до 1000 К, и позволяют предсказывать время задержки самовоспламенения топливовоздушных смесей в широком диапазоне начальных концентраций топлива.

Литература

1. *Levinsky H. B., Gersen S., Rothink M. H., van Dijk G. H. J.* Progress towards a method for ranking gases for knock resistance using ignition delay times // European Combustion Meeting Proceedings, 2009.
2. *Gersen S., Rothink M. H., van Dijk G. H. J., Levinsky H. B.* A new experimentally tested method to classify gaseous fuels for knock resistance based on the chemical and physical properties of the gases // Gas Union Research Conference (International), 2011.
3. *Борисов А. А., Кнорре В. Г., Кудряшова Е. Л., Скачков Г. И., Трошин К. Я.* Об измерении температуры в периоде индукции воспламенения гомогенных газовых смесей в статической установке перепускного типа // Хим. физика, 1998. Т. 17. № 7. С. 80–86.
4. *Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С.* Экспериментальное исследование воспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов C_3-C_5 в воздухе // Горение и взрыв, 2015. Т. 8. № 1. С. 42–49.
5. Natural Gas II. <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas2.html>.
6. *Bourque G., Healy D., Curran H. J., Zinner C., Kalitan D., de Vries J., Aul C., Petersen E.* Ignition and flame speed kinetics of two natural gas blends with high levels of heavier hydrocarbons // Proc. ASME Turbo Expo., 2008. Vol. 3. P. 1051–1066.
7. CWB 4.0. <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/>.

Поступила в редакцию 18.12.15

DETERMINATION OF SELF-IGNITION DELAY OF METHANE–AIR MIXTURES WITH ADDITION OF C₂–C₅ ALKANES

K. Ya. Troshin^{1,2}, A. V. Nikitin^{1,3}, A. A. Borisov^{1,2}, and V. S. Arutyunov^{1,3}

¹N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

²National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation

³Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation

Abstract: The effect of the addition of C₂–C₅ alkanes on self-ignition delay of methane–air mixtures under constant volume conditions was experimentally studied. Investigations were performed with stoichiometric mixtures at atmospheric pressure and initial temperature up to 1000 K. It was shown that even low admixture of pentane at a level of 0.5% (vol.) reduces self-ignition delay several times. Kinetic modeling satisfactorily describes experimental results and shows that small additives of heavier alkanes reduce ignition delays of methane due to faster formation of active radicals.

Keywords: natural gas; associated petroleum gas; methane; alkanes; combustion; ignition time

Acknowledgments

The work was supported by the Program No. 24 of the Presidium of the Russian Academy of Sciences.

References

1. Levinsky, H. B., S. Gersen, M. H. Rothink, and G. H. J. van Dijk. 2009. Progress towards a method for ranking gases for knock resistance using ignition delay times. *European Combustion Meeting Proceedings*.
2. Gersen, S., M. H. Rothink, G. H. J. van Dijk, and H. B. Levinsky. 2011. A new experimentally tested method to classify gaseous fuels for knock resistance based on the chemical and physical properties of the gases. *Gas Union Research Conference (International)*.
3. Borisov, A. A., V. G. Knorre, E. L. Kudryashova, G. I. Skachkov, and K. Ya. Troshin. 1998. On temperature measurements in the induction period of ignition of homogeneous gas mixtures in a static admittance apparatus. *Chem. Phys. Rep.* 17(7):1323–1331.
4. Troshin, K. Ya., A. V. Nikitin, A. A. Borisov, and V. S. Arutyunov. 2015. Eksperimental'noe issledovanie vosplamneniya binarnykh smesey metana s dobavkami alkanov C₃–C₅ v vozdukhe [Experimental investigation of self-ignition of binary methane mixtures with C₃–C₅ alkane additives in air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) – Combustion and Explosion* 8(1):42–49.

5. Natural Gas II. Available at: <http://c3.nuigalway.ie/naturalgas2.html> (accessed February 28, 2016).
6. Bourque, G., D. Healy, H. J. Curran, C. Zinner, D. Kalitan, J. de Vries, C. Aul, and E. Petersen. 2008. Ignition and flame speed kinetics of two natural gas blends with high levels of heavier hydrocarbons. *Proc. ASME Turbo Expo.* 3:1051–1066.
7. CWB 4.0. Available at: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/> (accessed February 28, 2016).

Received December 18, 2015

Contributors

Troshin Kirill Ya. (b. 1949) — Doctor of Science in physics and mathematics, chief scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; troshin@chph.ras.ru

Nikitin Aleksey V. (b. 1988) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; engineer, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; ni_kit_in@rambler.ru

Borisov Anatoliy A. (b. 1932) — Doctor of Science in physics and mathematics, professor, chief scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; National Research Nuclear University MEPhI, 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; borisov@chph.ras.ru

Arutyunov Vladimir S. (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. Semenov Av., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russian Federation; arutyunov@chph.ras.ru