

УДК 541.126

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА С АЛКАНАМИ $C_3 \div C_5$

К. Я. Трошин<sup>1,2</sup>, А. В. Никитин<sup>1</sup>, А. А. Борисов<sup>1,2</sup>, В. С. Арутюнов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва<sup>2</sup>Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409 Москва, arutyunov@chph.ras.ru

Исследовано влияние алканов  $C_3 \div C_5$  на воспламенение в воздухе их бинарных смесей с метаном при температуре  $523 \div 1000$  К и давлении 1 атм. Показано, что присутствие всего 1 % алканов  $C_3 \div C_5$  значительно снижает период задержки самовоспламенения метана. А при концентрации  $10 \div 20$  % период задержки самовоспламенения практически соответствует задержке самовоспламенения добавляемого алкана. С увеличением начальной температуры влияние добавок тяжелых алканов становится менее заметным. Полученные результаты позволяют оценить допустимое содержание тяжелых компонентов  $C_{5+}$  в газомоторном топливе газопоршневых двигателей, при котором их влияние на детонационную стойкость топлива достаточно мало. Оно составляет всего 0.5 %.

Ключевые слова: природный газ, попутный газ, метан, пропан, пентан, алканы, самовоспламенение, задержка самовоспламенения.

DOI 10.15372/FGV20160402

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), представляющего собой смесь алканов от  $C_1$  до  $C_5$  и выше, остается одной из наиболее серьезных экологических и экономических проблем нефтедобывающей промышленности. Несмотря на все предпринимаемые усилия и законодательные меры, доля факельного сжигания ПНГ в России последние десять лет не снижается, оставаясь на уровне  $25 \div 28$  % [1]. Более того, эта проблема имеет глобальный масштаб, она затрагивает даже такие промышленно развитые регионы, как нефтепромыслы Северной Дакоты (США) [2]. Главная причина отсутствия прогресса в снижении факельного сжигания ПНГ, мировой объем которого достигает 140 млрд  $m^3$ /год [3], это отсутствие рентабельных малотоннажных технологий его использования, что не позволяет Всемирному банку прогнозировать решение данной проблемы ранее 2030 г. [3].

Значительную часть ПНГ, в принципе, можно было бы использовать в качестве топлива для удовлетворения собственных потреб-

ностей в энергии и тепле самих добывающих предприятий и ближайших к ним регионов. Однако это далеко не тривиальная задача. В отличие от товарного природного газа, который фактически представляет собой чистый метан, попутный газ не имеет какого-либо определенного состава. Не только нет двух месторождений с одинаковым составом газа, но и на одном и том же месторождении его состав изменяется в процессе разработки, закономерно обогащаясь тяжелыми фракциями.

Присутствие в ПНГ широкого набора углеводородов  $C_3 \div C_{5+}$ , реакционная способность которых отличается на порядки, затрудняет его эффективное использование в современных энергоустановках. Примесь тяжелых компонентов  $C_{5+}$  с низкими октановыми (метановыми) числами делает ПНГ склонным к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности двигателей. Кроме того, использование таких смесей приводит к повышенному смоло- и сажеобразованию в двигателе, т. е. к снижению его ресурса. Поэтому ПНГ не пригоден для непосредственного использования в качестве топлива в газопоршневых (двигатель внутреннего сгорания) и газотурбинных энергоустановках. Существующие методы удаления тяжелых компонентов из углеводородных газов требуют сложного оборудования, высоких энергозатрат и не окупаются в масшта-

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 26 «Горение и взрыв».

© Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С., 2016.

бах энергоустановок малой и средней (менее 10 МВт) мощности [4].

Универсальным решением проблемы использования ПНГ в качестве и энергетического, и газохимического сырья было бы создание более простых и эффективных, чем существующие каталитические технологии, методов конверсии ПНГ в синтез-газ. В этом направлении сейчас предпринимаются активные усилия [5–7]. Однако удаление тяжелых компонентов представляется все-таки более простым и потому более реальным направлением использования ПНГ в энергетике. Например, одним из экономичных и относительно простых в технологическом плане методов снижения содержания в ПНГ тяжелых компонентов  $C_{5+}$  может стать их селективная окислительная конверсия в мягких условиях в более легкие и высокооктановые соединения [4, 8]. Однако во всех технологиях требуемая глубина очистки ПНГ тесно связана с затратами, поэтому важнейшим вопросом, определяющим экономическую эффективность их использования в энергетике, является предельно допустимое остаточное содержание компонентов  $C_{5+}$  в газе, подаваемом для питания энергоустановок.

Если для энергетических установок на основе двигателя внутреннего сгорания крайне важно обеспечить условия, позволяющие избежать детонации, поскольку ее возникновение снижает их эксплуатационные характеристики, то для перспективных энергетических установок на основе детонационного горения, наоборот, необходимо создать условия, наиболее благоприятные для возбуждения детонации в топливных смесях. Использование в установках последнего типа метана, пропана и их смесей позволяет получать более высокий коэффициент полезного использования топлива [9]. Моделирование процессов детонационного горения требует надежной информации о влиянии примеси тяжелых углеводородов на самовоспламенение метана, и прежде всего на задержку самовоспламенения топливовоздушных смесей в широких диапазонах температуры и давления. Имеющихся литературных данных о задержке самовоспламенения смесей метана с более тяжелыми углеводородами [10–12] пока недостаточно для надежного решения возникающих проблем. Кроме того, как показывают недавние исследования [11, 12], даже такой широко распространенный критерий, как метановое число, не позволяет однозначно оценивать

детонационную стойкость различных газовых смесей в условиях реальных двигателей.

Сложность анализа и моделирования низкотемпературного самовоспламенения алканов определяется еще и тем, что практически для всех углеводородов этого класса существуют условия, в которых проявляются такие специфические явления, как стадийное воспламенение, холодные пламена, наличие области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Детонация в двигателе внутреннего сгорания тесно связана с наличием области отрицательного температурного коэффициента из-за высокой чувствительности задержки самовоспламенения к изменению давления, а также к резкому ускорению пламени от очагов воспламенения в условиях градиентов температуры в смеси.

Связь детонационной стойкости газовых смесей с временем задержки самовоспламенения хотя и неоднозначна, но несомненна [11, 12]. Поэтому целью данной работы являлось исследование влияния добавок алканов  $C_3 \div C_5$  на низкотемпературное самовоспламенение метановоздушных смесей при атмосферном давлении. Несмотря на то, что в реальных двигателях воспламенение происходит при более высоком давлении, качественная зависимость детонационной стойкости от задержки самовоспламенения при повышении давления сохраняется [11]. Полученные в данной работе результаты позволяют качественно оценить необходимую глубину очистки ПНГ от примеси тяжелых компонентов для использования его в современных газопоршневых установках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В работе проведено систематическое исследование самовоспламенения бинарных смесей метана с небольшими добавками пропана, бутана и пентана в области относительно низких температур  $T = 523 \div 1000$  К при начальном давлении  $p_0 = 1$  атм. Коэффициент избытка топлива составлял  $\phi = 0.6 \div 1.0$ . Задержку самовоспламенения определяли в замкнутом объеме в статической установке перепускного типа, подробно описанной в [13]. В работе использовали заранее перемешанные смеси, выдержанные в смесителе объемом 5 л не менее 48 ч.

Реактор статической установки представлял собой толстостенный нагреваемый сосуд

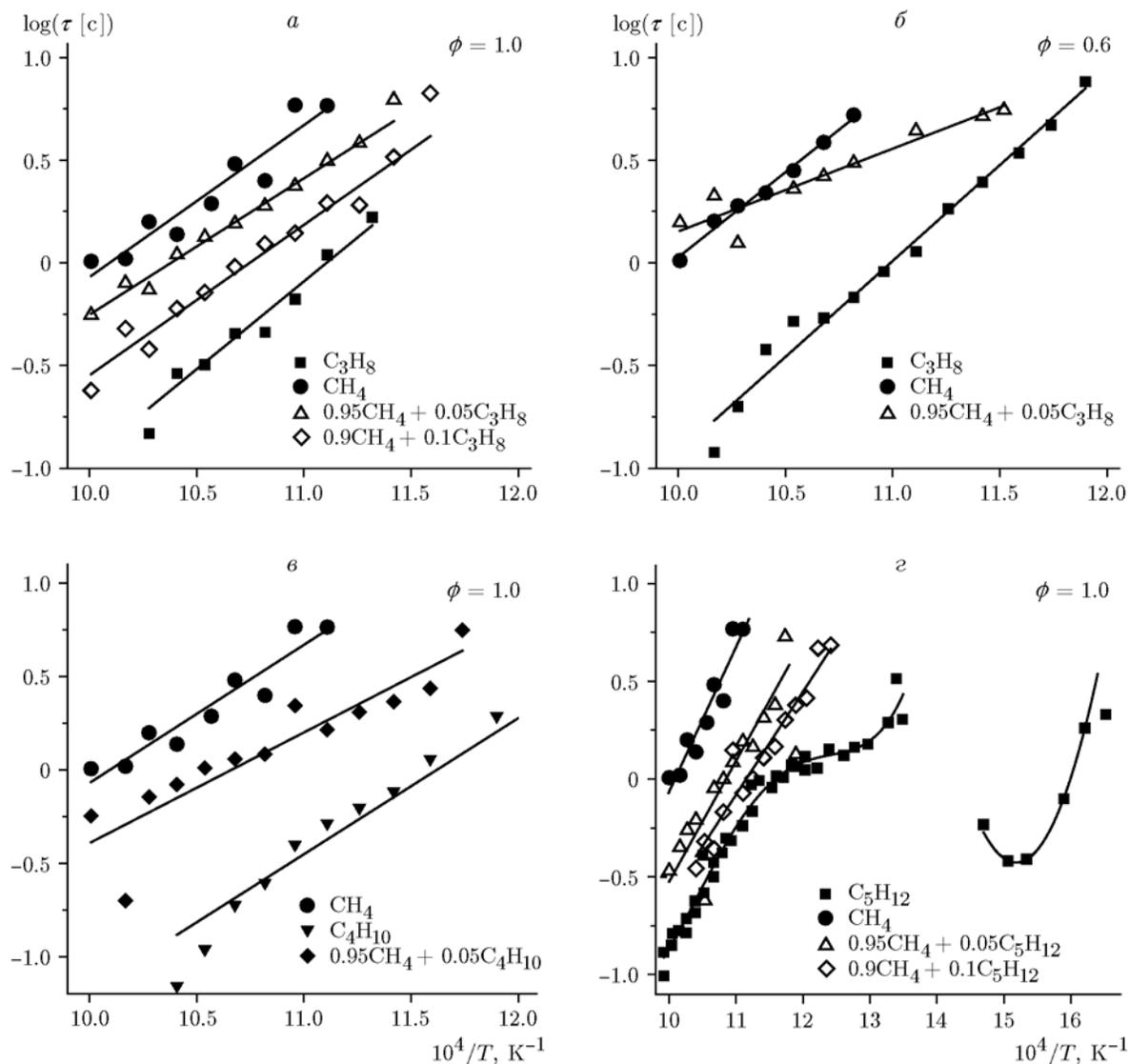


Рис. 1. Температурная зависимость задержки самовоспламенения воздушных смесей метана, пропана и их бинарных смесей (а, б), метана, бутана и их смеси (в), метана, пентана и их смесей (з)

из нержавеющей стали. Диаметр сосуда равен его высоте и составлял 10 см. В ходе экспериментов с помощью датчика давления «Курант-ДИ», имеющего собственную частоту  $5 \div 8$  кГц, регистрировали осциллограммы давления в реакторе, по которым определяли задержку самовоспламенения как время от момента выравнивания давления после окончания перепуска рабочей смеси в реактор до момента резкого подъема давления — самовоспламенения смеси.

Исследовали самовоспламенение метана с добавками 5 и 10 % (по объему) пропана и *n*-

бутана. Более подробно было исследовано самовоспламенение метана с добавками *n*-пентана, поскольку пентан является основным низкооктановым компонентом попутных газов и к тому же при достаточно низком давлении  $1.3 \div 1.4$  атм он проявляет характерные особенности низкотемпературного самовоспламенения. Объем добавки пентана к метану составлял 0.5, 1, 5, 10 и 20 %. Помимо бинарных смесей, исследовали самовоспламенение воздушных смесей каждого из компонентов смеси в отдельности.

Результаты измерения задержек самовос-

пламенения рассматриваемых смесей представлены в аррениусовских координатах на рис. 1 и демонстрируют заметное сокращение этого периода в бинарных смесях с добавками алканов  $C_3 \div C_5$  по сравнению с метаном. Увеличение концентрации тяжелого компонента приводит к уменьшению задержки самовоспламенения (рис. 1, *a, z*). При  $p_0 = 1$  атм и рассматриваемых концентрациях добавок в области  $T < 850$  К не зарегистрировано самовоспламенения исследуемых смесей, хотя из литературных источников [14, 15] известно, что при повышенном давлении каждый из добавляемых алканов способен самовоспламениться в области более низких температур с проявлением стадийности и отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Например, пентан проявляет соответствующие особенности низкотемпературного самовоспламенения уже при  $p = 1.3 \div 1.4$  атм. На рис. 1, *z* хорошо видно характерное для явления отрицательного температурного коэффициента снижение задержки самовоспламенения пентана в области  $T < 700$  К (правая часть кривой для  $C_5H_{12}$  на рис. 1, *z*), которое, однако, не наблюдалось в исследованных нами метанопентановых смесях.

### ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛКАНОВ $C_3 \div C_5$ НА ЗАДЕРЖКУ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ МЕТАНА

Более короткая (при одинаковых условиях) задержка самовоспламенения смесей алканов  $C_3 \div C_5$  с воздухом, чем метановоздушных, объясняется тем, что из всех алканов метан обладает наибольшей энергией связи С—Н. Поэтому добавку более тяжелых алканов к метану можно рассматривать как добавку промоторов, увеличивающих скорость окисления.

По мере увеличения в бинарной смеси концентрации пентана задержка самовоспламенения быстро сокращается (рис. 2). Причем присутствие в стехиометрической смеси с воздухом уже 1 %  $C_5H_{12}$  уменьшает задержку в два-три раза, а добавка 10 % алканов  $C_3 \div C_5$  к метану при низкой температуре обеспечивает практически такую же способность этой бинарной смеси к самовоспламенению, как у добавляемого алкана. Во всяком случае, различие задержек самовоспламенения чистого алкана и смесей с 10%-й добавкой алкана лежит в пределах точности измерений. Поэтому в исследуемых диапазонах температуры и давления

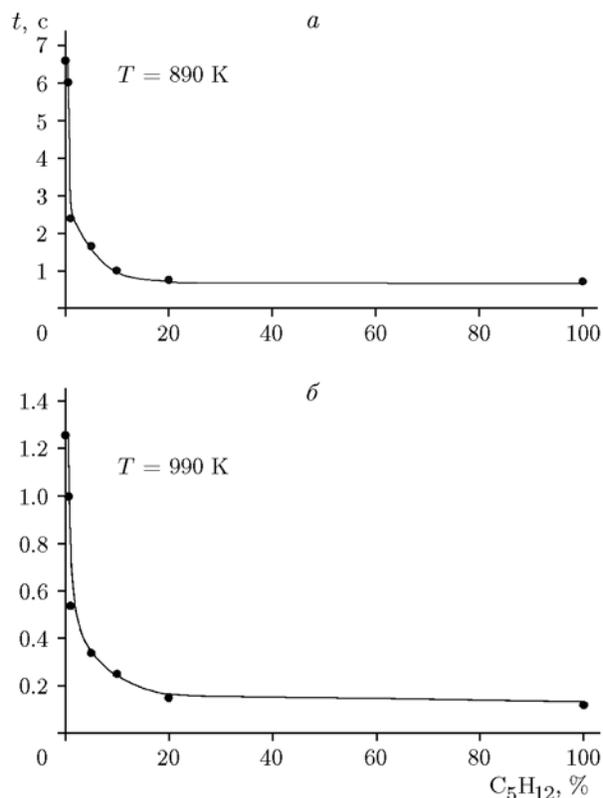


Рис. 2. Зависимость задержки самовоспламенения стехиометрической смеси метан — пентан — воздух от молярной концентрации пентана ( $p_0 = 1$  атм)

не следует ожидать значительного сокращения задержки самовоспламенения при дальнейшем увеличении содержания алканов  $C_3 \div C_5$  в бинарных смесях с метаном. Следует обратить внимание, что при низкой температуре (рис. 2, *a*) влияние добавки более тяжелого алкана на задержку самовоспламенения заметно выше, чем при высокой температуре (рис. 2, *b*).

С увеличением числа углеродных атомов в молекуле добавляемого алкана задержка самовоспламенения монотонно сокращается (рис. 3), а его промотирующая способность закономерно увеличивается. Начиная с пентана и выше она, видимо, приблизительно одинакова. Поэтому мы полагаем, что с позиции влияния на детонационную способность газовых смесей небольшое различие периодов индукции углеводородов начиная от пентана и выше позволяет при учете их влияния на задержку самовоспламенения смеси учитывать суммарную концентрацию углеводородов с одинаковой задержкой, примерно равной задержке самовос-

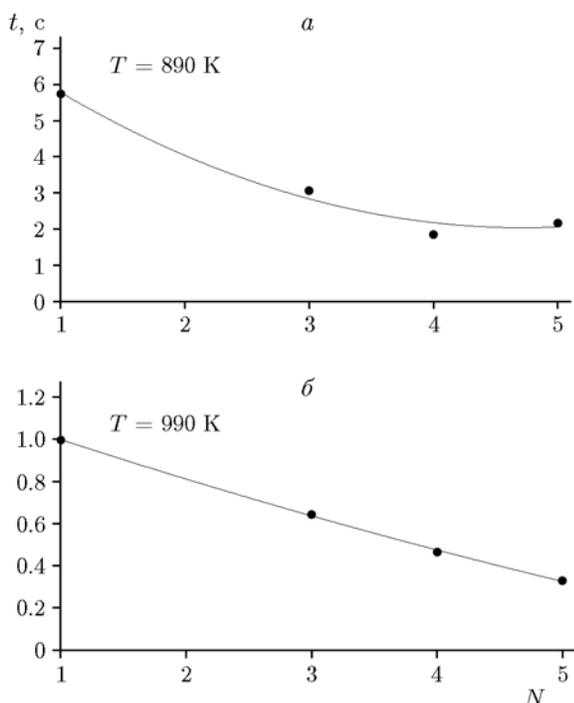


Рис. 3. Зависимость задержки самовоспламенения стехиометрической смеси метан — алкан — воздух от числа углеродных атомов в добавляемом алкане при его концентрации 5 % ( $p_0 = 1$  атм)

пламенения пентана, тем более что их концентрация в реальных газах очень быстро убывает с ростом числа углеродных атомов в молекуле алкана.

Таким образом, самовоспламенение рассматриваемых бинарных смесей описывается закономерностями протитированного цепнотеплового воспламенения, установленными при анализе основных стадий процесса [16–19]. При некоторых условиях возможно уменьшение эффективной энергии активации даже до уровня ниже собственной эффективной энергии активации воспламенения протитора.

Вопрос об энергии активации задержки низкотемпературного самовоспламенения метана, легких алканов и их смесей достаточно сложен. Согласно данным [20] при переходе в область температуры ниже 1000 К энергия активации задержки самовоспламенения метана заметно снижается, с  $\approx 50$  ккал/моль при более высокой температуре до  $\approx 20$  ккал/моль [20] при ее уменьшении, и оказывается даже ниже, чем у его более тяжелых и более реакционно-способных гомологов [10]. Это подтверждают и

результаты, полученные нами в данной работе (рис. 1, а, в). Этой проблеме предполагается посвятить отдельное исследование.

### ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЕ МЕТАНОПЕНТАНОВЫХ СМЕСЕЙ

В низкотемпературной области в бинарных смесях метана и пентана при содержании последнего 10 % были экспериментально зарегистрированы холодные пламена. На рис. 4, а представлена характерная осциллограмма давления холодного пламени, наблюдаемого в стехиометрической смеси  $0.9\text{CH}_4 + 0.1\text{C}_5\text{H}_{12}$  с воздухом при начальном давлении  $p_0 = 1$  атм и начальной температуре  $T_0 = 628$  К. Как видно из осциллограммы, повышение давления в пике составляет около 20 %, что соответствует подъему температуры в замкнутом объеме реактора примерно на 120 °С. При этих температурах даже при повышении содержания пентана в смеси до 30 % не наблюдалось развития холодного пламени в полноценное воспламенение. Для сравнения на рис. 4, б представлена характерная осциллограмма давления стадийного воспламенения стехиометрической смеси пентана с воздухом ( $p_0 = 2.9$  атм,  $T_0 = 687$  К), на которой четко виден переход холодного пламени в горячее воспламенение. Следует отметить, что в этом случае повышение давления и температуры на стадии холодного пламени практически такое же, как и при давлении 1 атм, т. е. около 20 %.

Повышение давления на 20 % на стадии холоднопламенного воспламенения, соответствующее повышению температуры по всему объему реактора приблизительно на 100 °С, наблюдается как в отсутствие горячего воспламенения, так и в его присутствии. Повышение может быть вызвано двумя процессами: (1) инициированием пламени (холодного или горячего) в очаге и его распространением по объему реактора (до конца или частично), (2) протеканием практически гомогенной реакции в объеме. Повышение средней температуры за счет горячего очагового воспламенения типа описанного в [16] должно охватывать слишком большой объем (около 7 см в диаметре), чтобы это не привело к дальнейшему распространению пламени. При очаговом зарождении холодного пламени скорость его распространения должна быть практически одинаковой при давлениях, отличающихся в три

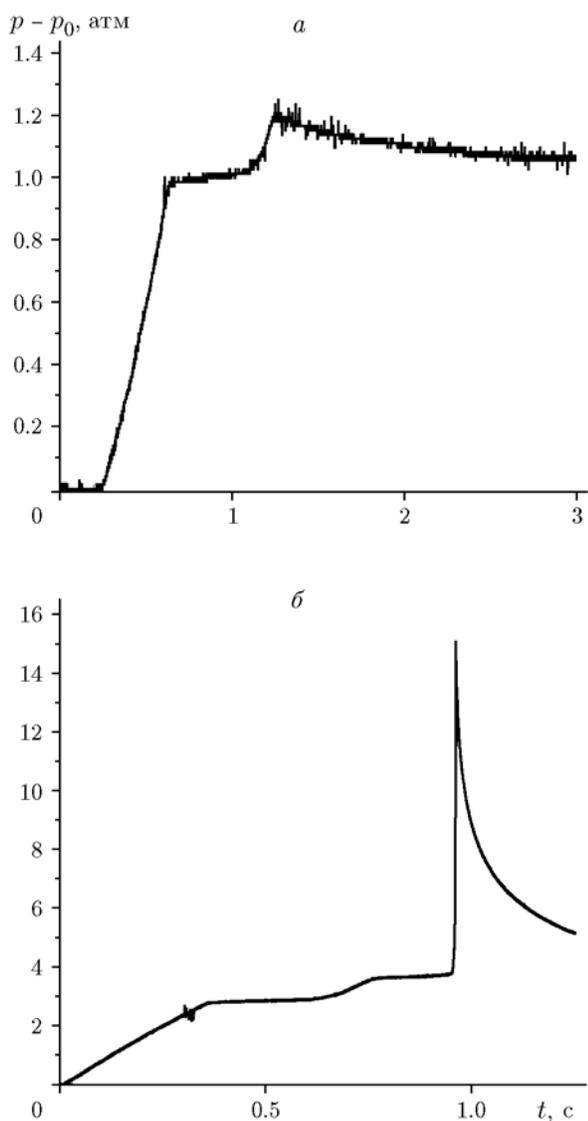


Рис. 4. Характерная осциллограмма давления холодного пламени в стехиометрической смеси топлива  $0.9\text{CH}_4 + 0.1\text{C}_5\text{H}_{12}$  с воздухом ( $p_0 = 1$  атм,  $T_0 = 628$  К) (а). Характерная осциллограмма давления стадийного воспламенения стехиометрической смеси пентана с воздухом ( $p_0 = 2.9$  атм,  $T_0 = 687$  К) (б)

раза, и иметь высокие значения, на уровне  $50 \div 60$  см/с. Для пламени с таким небольшим повышением температуры ведущим процессом должна быть диффузия активных частиц. Из соображений размерности скорость пламени по порядку величины определяется по формуле  $u \approx \sqrt{D/\tau}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии,  $\tau$  — время реакции. Таким образом, исходя из указанных выше значений скорости распространения пламени характерное время реакции

на стадии холодного пламени ожидается не выше  $10^{-4}$  с. Такие необычные параметры холодного пламени требуют детального исследования.

Предварительные расчеты с использованием детального кинетического механизма воспламенения метановоздушной смеси с добавкой пентана привели нас к одностадийному горячему воспламенению, хотя вопрос о возможности гомогенного самовоспламенения с немонотонным ростом температуры во времени остается открытым.

Тот факт, что в случае отсутствия горячего воспламенения давление уменьшается после максимума, а при горячем воспламенении такого спада нет, свидетельствует о том, что в зависимости от условий эксперимента после завершения стадии холодного пламени цепная реакция либо прекращается, либо продолжается.

Аналогичное двухстадийное воспламенение со ступенчатым повышением давления перед основным пиком наблюдалось также в метанобутановых смесях.

### ОЦЕНКА ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГАЗОМОТОРНОМ ТОПЛИВЕ

В настоящее время только начинают формироваться [11, 12] подходы к установлению количественной связи между задержкой самовоспламенения топливовоздушных смесей и их склонностью к горению в двигателе внутреннего сгорания в режиме, сопровождающемся возникновением сильных ударных волн (стуку или детонации). То, что такая связь должна существовать, не вызывает сомнения. Уменьшение задержки самовоспламенения в исследованном диапазоне температуры увеличивает вероятность возникновения очагового горячего воспламенения в сжатой смеси, а также сокращает время перехода инициированного в очаге пламени в режим быстрого горения с генерацией ударных волн (по индукционному механизму Зельдовича [21]) и даже с возникновением в отдельных случаях детонационно-подобных явлений в некоторых зарядах. Хотя идея, высказанная в [11, 12], о том, что условия для детонации в камере сгорания возникают, когда рабочая смесь самовоспламеняется, не успев створить во фронте пламени, инициированном искрой зажигания, выглядит вполне разумной,

она дает оценку критического времени задержки самовоспламенения сверху. Действительно, самовоспламенение смеси, обычно начинающееся в очагах, не означает появления сразу сильных волн давления. Это происходит после того, как пламя, зарождающееся в сжатой смеси и взаимодействующее с основным пламенем и полем потока в камере сгорания, ускорится до скоростей, сравнимых со скоростью звука в смеси и превышающих ее, что требует значительного времени. Иными словами, горение в двигателе не будет приводить к стучку также и при задержке самовоспламенения, меньшей, чем время, отведенное для сгорания смеси в цилиндре при работе двигателя. Оценить достаточно точно вероятность возникновения детонационно-подобного режима горения и интенсивность образующихся волн давления на основании задержек самовоспламенения, измеренных в широких диапазонах температуры и давления, можно, только проведя численное моделирование трехмерного процесса горения в конкретной камере. В настоящее время расчет на основе детальных кинетических механизмов не дает надежной информации такого рода вследствие неопределенности значений многих констант скорости элементарных стадий и самого набора этих стадий, особенно при низкой температуре. Однако по зависимости задержки самовоспламенения от концентрации добавки можно приближенно оценить влияние добавки на изменение склонности горючего газа (метан + добавка тяжелого углеводорода) к детонационно-подобному режиму горения.

Ниже представлена попытка такой оценки для метана с добавками пентана. Время задержки самовоспламенения в настоящей работе определяли в температурном диапазоне, соответствующем температуре смеси на конечной стадии сгорания в цилиндре двигателя, но при атмосферном давлении. Анализ литературных данных показал, что задержка самовоспламенения различных топлив примерно обратно пропорциональна давлению. По результатам настоящей работы с учетом данных [11] получены следующие зависимости задержки самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей от давления (атм) при 1000 К:

для метана  $\tau = 1.12p^{-1.3}$  с,

для смеси 90 %  $\text{CH}_4$  + 10 %  $\text{C}_2\text{H}_6$   $\tau = 0.22p^{-1.06}$  с,

для смеси 95 %  $\text{CH}_4$  + 5 %  $\text{C}_3\text{H}_8$   $\tau =$

$0.63p^{-1.35}$  с,

для смеси 95 %  $\text{CH}_4$  + 5 %  $\text{C}_4\text{H}_{10}$   $\tau = 0.63p^{-1.24}$  с.

Эти зависимости показывают, что время задержки самовоспламенения метановоздушных смесей больше, чем смесей с добавками, во всем диапазоне давления вплоть до 100 атм. Относительное уменьшение задержки самовоспламенения, вызванное введением в смесь добавки, при высоком давлении не сильно отличается от его значения, определенного при атмосферном давлении.

К сожалению, мы не располагаем необходимыми экспериментальными данными для оценки детонационной стойкости бинарных смесей метана с пентаном. Однако в [22] показано, что в зависимости  $\tau \sim p^n$  для смесей воздуха с пентаном, как и для смесей с более легкими алканами, значение  $n$  близко к единице в диапазоне давления до 5 атм. Поэтому зависимость задержки самовоспламенения для бинарных смесей метана с пентаном от давления не должна значительно отличаться от таковой для бинарных смесей метана с добавками более легких алканов.

Из приведенной на рис. 2 зависимости задержки самовоспламенения метанопентановоздушной смеси от концентрации пентана следует, что уже при содержании пентана 1 % время задержки снижается более чем вдвое, особенно сильно при низкой начальной температуре. Основное снижение задержки самовоспламенения, нелинейно зависящей от концентрации более тяжелого алкана, происходит в диапазоне объемной концентрации примеси  $0.5 \div 1$  %. Это позволяет приближенно оценить допустимое содержание тяжелых компонентов в газомоторном топливе, подаваемом для питания газопоршневых двигателей, при котором их влияние на детонационную стойкость топлива достаточно мало, чтобы потеря вырабатываемой мощности (дерейтинг) была существенной.

Из приведенной на рис. 3 зависимости задержки самовоспламенения метаноалкановоздушной смеси от числа углеродных атомов в добавляемом алкане можно сделать достаточно очевидный вывод, что влияние компонентов с числом углеродных атомов 5 и более уже не будет сильно различающимся. Поэтому их содержание, особенно с учетом обычно быстрого снижения концентрации этих компонентов по мере увеличения числа углеродных атомов в

алкане, можно просто суммировать.

Полученная оценка согласуется с предложенной в [11, 12], где критерием высокой стойкости смеси к возникновению детонации в конкретном двигателе предложено считать превышение задержкой самовоспламенения в конечном заряде времени 11 мс. Для такой оценки требуется знание точного значения показателя степени при давлении в формуле для определения задержки самовоспламенения. Воспользовавшись приведенными выше выражениями для условий, указанных в табл. 2 в [11], получаем задержку самовоспламенения 22 мс для стехиометрической смеси  $\text{CH}_4 + 0.5\% \text{C}_5\text{H}_{12}$  и 14 мс для смеси  $\text{CH}_4 + 1\% \text{C}_5\text{H}_{12}$ .

Следовательно, для обеспечения высокого октанового (метанового) числа газомоторного топлива суммарное объемное содержание углеводородов  $\text{C}_{5+}$  в нем не должно превышать 0.5 %. Это значение можно принять в качестве экспериментально обоснованного результата настоящей работы. Интересно, что эта величина совпадает с остаточным объемным содержанием  $\text{C}_{5+}$  углеводородов (менее 0.5 %), анонсируемым для мембранных систем очистки ПНГ компанией ЗАО «Грасис» [23].

Стоит отметить, что теоретическое обоснование столь сильно нелинейной зависимости между концентрацией примеси тяжелого алкана и задержкой самовоспламенения соответствующей бинарной смеси невозможно в рамках чисто термического взаимодействия двух параллельно окисляемых компонентов, как это предполагается в [24], и требует учета их взаимодействия в рамках единого кинетического радикально-цепного механизма.

## ВЫВОДЫ

Добавки тяжелых алканов  $\text{C}_3 \div \text{C}_5$  к метану улучшают его способность к воспламенению, снижая температуру и период задержки самовоспламенения.

В бедных воздушных смесях добавки более тяжелых алканов повышают способность к самовоспламенению лишь в области низких температур.

С увеличением начальной температуры эффективность промотирующих добавок уменьшается.

Влияние добавок тяжелых алканов  $\text{C}_3 \div \text{C}_5$  на снижение задержки самовоспламенения метана и, следовательно, на его детонационную стойкость имеет ярко выраженный

нелинейный характер, что обуславливает необходимость глубокой очистки газомоторного топлива от этих компонентов при его использовании в двигателе внутреннего сгорания.

В бинарных смесях, содержащих небольшие добавки к метану более тяжелых алканов, для которых характерно низкотемпературное самовоспламенение, при давлении 1 атм область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции отсутствует. Самовоспламенение в данных экспериментальных условиях перестает наблюдаться при температуре, близкой к температуре максимальной задержки самовоспламенения, соответствующей концу температурного интервала, в котором реализуется отрицательный температурный коэффициент.

При наличии небольших примесей тяжелых алканов  $\text{C}_3 \div \text{C}_5$  в природном газе можно ожидать облегчения, хотя и ненамного, условий перехода горения в детонацию по сравнению с чистым метаном.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьянов А. А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России // Нефтегазохимия. — 2015. — № 1. — С. 12–16.
2. North Dakota Flaring Reduction Policy May Impact January Production. OGJ Online, July 2, 2014. — <http://www.ogj.com/articles/2014/07/north-dakota-flaring-reduction-policy-may-impact-january-production.html>.
3. End of Routine Gas Flaring at Oil Production Sites Urged by 2030. — <http://www.ogj.com/articles/2015/04/end-of-routine-gas-flaring-at-oil-production-sites-urged-by-2030.html?cmpid=EnlDailyApril2015>.
4. Арутюнов В. С., Синев М. Ю., Шмелев В. М., Кирюшин А. А. Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики // Газохимия. — 2010. — № 1 (11). — С. 16–20.
5. Борисов А. А., Билера И. В., Колбановский Ю. А., Политенкова Г. Г., Трошин К. Я. Одностадийная конверсия попутного нефтяного и природного газа в синтез-газ в процессах горения и воспламенения // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 2010. — Т. LIV, № 5. — С. 62–69.
6. Билера И. В., Борисов А. А., Борунова А. Б., Колбановский Ю. А., Королева Ю. М., Россихин И. В., Трошин К. Я. Получение синтезгаза в процессе горения метана: образование сажи и ее физико-химические характеристики // Нефтехимия. — 2010. — Т. 50, № 5. — С. 351–355.

7. **Arutyunov V. S., Shmelev V. M., Rakhmetov A. N., Shapovalova O. V.** 3D Matrix burners: A method for small-scale syngas production // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2014. — V. 53, N 5. — P. 1754–1759.
8. **Arutyunov V. S., Magomedov R. N., Proshina A. Yu., Strekova L. N.** Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane // *Chem. Eng. J.* — 2014. — V. 238. — P. 9–16.
9. **Фролов С. М.** Ускорение перехода горения в детонацию в газах: от К. И. Щёлкина до наших дней // *Физика горения и взрыва.* — 2012. — Т. 48, № 3. — С. 13–24.
10. **Beerer D., McDonell V., Samuelsen S., Angello L.** An experimental ignition delay study of alkane mixtures in turbulent flows at elevated temperatures and intermediate temperatures // *J. Eng. Gas Turbines and Power.* — 2011. — V. 133. — P. 011502-1–011502-8.
11. **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 // *Proc. of the European Combustion Meeting 2009.* — [www.ecm2009.at](http://www.ecm2009.at).
12. **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 // *Intern. Gas Union Res. Conf. 2011.* — [http://members.igu.org/old/IGU%20Events/igrc/igrc-2011-proceedings-and-presentations/poster-papers-session-3/P3-18\\_Howard%20Levinsky.pdf](http://members.igu.org/old/IGU%20Events/igrc/igrc-2011-proceedings-and-presentations/poster-papers-session-3/P3-18_Howard%20Levinsky.pdf).
13. **Borisov A. A., Knorre V. G., Kudryashova E. L., Skachkov G. I., Troshin K. Ya.** On temperature measurements in the induction period of ignition of homogeneous gas mixtures in a static admittance apparatus // *Chem. Phys. Rep.* — 1998. — V. 17, N 7. — P. 1323–1331.
14. **Low-temperature** combustion and autoignition / M. J. Piling (Ed.). — Leeds, England, 1997. — P. 794.
15. **Healy D., Donato N. S., Aul C. J., Petersen E. L., Zinner C. M., Bourque G., Curran H. J.** *n*-Butane: Ignition delay measurements at high pressure and detailed chemical kinetic simulations // *Combust. Flame.* — 2010. — V. 157, N 7. — P. 1526–1539.
16. **Борисов А. А., Рубцов Н. М., Скачков Г. И., Трошин К. Я.** Газофазное воспламенение углеводородов // *Хим. физика.* — 1982. — Т. 31, № 8. — С. 30–36.
17. **Борисов А. А., Заманский В. М., Лисянский В. В., Скачков Г. И., Трошин К. Я.** Количественное рассмотрение механизмов promoted high-temperature reactions // *Хим. физика.* — 1987. — Т. 6, № 2. — С. 262–271.
18. **Borisov A. A., Lisyanski V. V., Skachkov G. I., Troshin K. Ya., Zamahskii V. M.** Promoted high-temperature reactions // *22nd Symp. (Intern.) on Combustion.* — 1989. — P. 903–910.
19. **Borisov A. A., Skachkov G. I., Troshin K. Ya.** Analytical studies of simple kinetic mechanisms for promoted self ignition of model fuels // *Intern. Colloquium on the Advanced Computation and Analysis of Combustion.* — Moscow: ENAS, 1997. — P. 79–89.
20. **Борисов А. А., Драгалова Е. В., Заманский В. М., Лисянский В. В., Скачков Г. И., Костеа К.** Механизм и кинетика самовоспламенения метана // *Хим. физика.* — 1982. — Т. 1, № 4. — С. 536–543.
21. **Zel'dovich Y. B., Gelfand V. E., Tsyganov S. A., Frolov S. M., Polenov A. N.** Concentration and temperature nonuniformities of combustible mixtures as reason for pressure waves generation // *Dynamics of Explosions.* — 1988. — P. 99–12. — (*Prog. Astronaut. Aeronaut.*; V. 114).
22. **Трошин К. Я.** Самовоспламенение и альтернативное сжигание традиционных топлив: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — М.: ИХФ РАН, 2008.
23. **Интернет-ресурс:** [www.grasys.ru](http://www.grasys.ru).
24. **Пушкарева Т. П., Быков В. И.** Параметрический анализ модели горения смеси двух углеводородов в проточном реакторе идеального смешения // *Физика горения и взрыва.* — 1991. — Т. 27, № 3. — С. 28–35.

*Поступила в редакцию 10/VII 2015 г.,  
в окончательном варианте — 25/IX 2015 г.*