

УДК 541. 128

<https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10401>

# Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания

**В.С. Арутюнов<sup>1,2,3</sup>, А.А. Беляев<sup>1</sup>, К.Я. Трошин<sup>1</sup>, А.В. Арутюнов<sup>1</sup>, А.А. Царенко<sup>1</sup>, А.В. Никитин<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Москва, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>, E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6715-1776>, E-mail: belyaevhf@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2205-5742>, E-mail: troshin@chph.ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2980-0186>, E-mail: aarutyunovv@gmail.com,

E-mail: aleksey.spitsin@phystech.edu

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8236-3854>, E-mail: ni\_kit\_in@rambler.ru

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, г. Черноголовка, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>, E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8236-3854>, E-mail: ni\_kit\_in@rambler.ru

<sup>3</sup> Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>, E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

**Резюме:** Показано, что влияние добавок водорода на самовоспламенение метана носит сложный характер. Оно сильно зависит от условий проведения процесса. Неоднозначное влияние концентрации водорода на самовоспламенение метан-водородных смесей ставит под сомнение практическую целесообразность использования таких смесей в качестве репера для определения детонационных характеристик газовых топлив. В связи с этим большое значение приобретает вопрос о возможности определения детонационных характеристик газовых топлив на основе кинетического моделирования их воспламенения в условиях реального двигателя.

**Ключевые слова:** метан, водород, задержка самовоспламенения, двигатель внутреннего сгорания, метановое число, октановое число.

**Для цитирования:** Арутюнов В.С., Беляев А.А., Трошин К.Я., Арутюнов А.В., Царенко А.А., Никитин А.В. Об использовании метан-водородных смесей в двигателях внутреннего сгорания // НефтеГазХимия. 2019. № 3-4. С. 5–17.

DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10401

**Благодарность:** Работа выполнена в рамках Программы ФНИ государственных академий наук ФИЦ ХФ РАН, тема 47.16, и ИПХФ РАН, тема 0089-2019-0018.

## ON THE USE OF METHANE-HYDROGEN MIXTURES IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES

**Vladimir S. Arutyunov<sup>1,2,3</sup>, Andrey A. Belyaev<sup>1</sup>, Kirill YA. Troshin<sup>1</sup>, Artem V. Arutyunov<sup>1</sup>, Aleksey A. Tsarenko<sup>1</sup>, Aleksey V. Nikitin<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>, E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6715-1776>, E-mail: belyaevhf@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2205-5742>, E-mail: troshin@chph.ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2980-0186>, E-mail: aarutyunovv@gmail.com

E-mail: aleksey.spitsin@phystech.edu

<sup>2</sup> Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 142432, Moscow region, Chernogolovka, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>,

E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8236-3854>,

E-mail: ni\_kit\_in@rambler.ru

<sup>3</sup> Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0339-0297>,

E-mail: arutyunov@chph.ras.ru

**Abstract:** It is shown that the effect of hydrogen additives on the self-ignition of methane is complex and strongly depends on the conditions of the process. The ambiguous effect of hydrogen concentration on the self-ignition of methane-hydrogen mixtures casts doubt on the practical feasibility of using such mixtures as a benchmark for determining the detonation characteristics of gas fuels. In this regard, the question of the possibility of determining the detonation characteristics of gas fuels on the basis of kinetic modeling of their ignition in a real engine is of great importance.

**Keywords:** methane, hydrogen, self-ignition delay, internal combustion engines, methane number, octane number.

**For citation:** Arutyunov V.S., Belyaev A.A., Troshin K.YA., Arutyunov A.V., Tsarenko A.A., Nikitin A.V. ON THE USE OF METHANE-HYDROGEN MIXTURES IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES. Oil & Gas Chemistry. 2018, no. 3-4, pp. 5–17.

DOI: 10.24411/2310-8266-2019-10401

**Acknowledgments:** This work was performed within the framework of the Programs of Fundamental Research of the Russian Academy of Sciences of FRCCP RAS, theme number 47.16, and of IPCP RAS, theme number 0089-2019-0018.

## Введение

Повышение топливной эффективности и снижение эмиссии экологически вредных продуктов является основным трендом развития автотранспорта. В качестве перспективного направления решения этих проблем рассматривается возможность перехода на использование водорода как экологически наиболее чистого топлива. При этом водород рассматривается не только как источник питания электрохимических генераторов (ЭХГ), но и как топливо для традиционных двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Ожидается, что благодаря прогрессу ДВС на водородном топливе гибридные автомобили, использующие такие двигатели, к 2045 году практически сравняются по топливной эффективности с автомобилями, имеющими привод на основе ЭХГ [1]. Поскольку применение водорода в ДВС технически более отработано, предполагается, что этот вариант может стать естественным переходным звеном между традиционными ДВС на жидком и газовом топливе и автотранспортом с ЭХГ [2].

Помимо экологических достоинств водорода как топлива часто отмечают возможность его получения на основе таких возобновляемых источников, как биомасса, солнечная и ветровая энергия [3]. Основными проблемами, сдерживающими более широкое использование водорода на автотранспорте и не только (концепция «водородной энергетики») считаются отсутствие инфраструктуры для транспортировки и хранения водорода и проблема хранения необходимого объема водорода на борту транспортного средства. Как правило, за рамками обсуждения остаются глобальные экономические, экологические и технологические проблемы производства огромного объема водорода, сопоставимого с объемом мирового потребления автомобильного топлива. Однако для концепции массового водородного автотранспорта именно полный спектр этих экономических, экологических и технологических проблем, охватывающих всю цепочку процессов «от нефтяной скважины до автомобильного колеса» (from well-to-wheel) или «от колыбели до могилы» (from cradle-to-grave) является определяющим. Согласно данным Департамента энергетики США, 47% потребляемой нефти перерабатывается в автомобильный бензин и еще 23% – в дизельное топливо. Это означает, что при объеме мировой добычи нефти более 4 млрд т/год объем нефтепродуктов, потребляемых транспортом, превышает 3 млрд т/год [4]. Доступность, высокая удельная плотность энергии и простота хранения, распределения и использования жидкого углеводородного топлива остаются решающими факторами, определяющими уровень мировой экономики и качество жизни населения планеты. И пока трудно даже представить практическую возможность производства и распределения сопоставимого по энергосодержанию объема водорода.

## Экономические и экологические аспекты водородного автотранспорта

Хотя водород является наиболее распространенным элементом Вселенной, на Земле нет сколько-нибудь значительных источников свободного водорода. Поэтому с точки зрения современной энергетики водород является не источником энергии, а только вторичным энергоносителем,

и речь может идти лишь о различных источниках сырья и технологиях его получения. Электролиз воды на основе энергии ископаемых источников ввиду его низкой эффективности в настоящее время не рассматривается как промышленная технология получения водорода, а затраты на его получение на основе энергии возобновляемых источников на порядок выше, чем в традиционных технологиях конверсии ископаемого сырья [5]. Но главное, глобальный потенциал возобновляемых источников энергии в принципе недостаточен, чтобы обеспечить производство водорода в объемах, необходимых даже для текущих потребностей в энергии мирового автотранспорта [6, 7].

Не менее проблематичен вопрос о глобальных экологических и энергетических преимуществах водородной энергетики, по крайней мере до практического освоения термоядерной энергетики, то есть события с весьма отдаленной перспективой. По полной энергетической эффективности «от скважины до колеса» ДВС, работающие на водороде, лишь незначительно превосходят эффективность бензиновых гибридных автомобилей. Только ЭХГ на основе водорода несколько превосходят эффективность бензиновых гибридных автомобилей (рис. 1) [8]. Однако для их питания к чистоте водорода предъявляются столь жесткие требования – особенно по содержанию монооксида углерода, второго принципиального компонента всех промышленных технологий получения водорода, – что технологические сложности и высокий уровень затрат на его получение могут перечеркнуть все выгоды его использования.

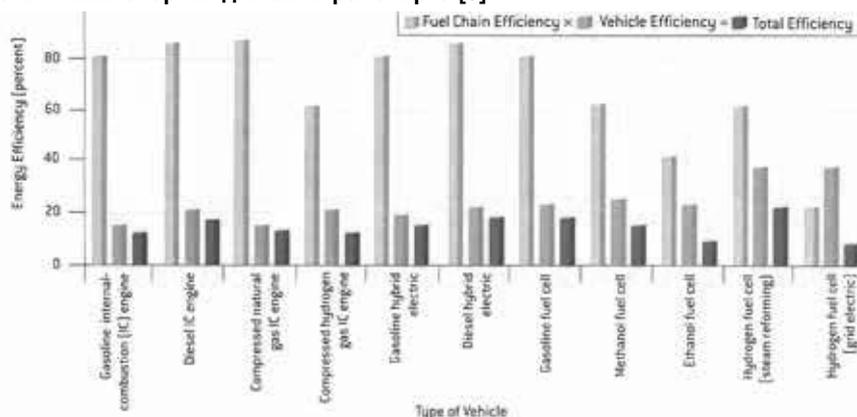
Далеко не очевидны и глобальные экологические преимущества водородного автотранспорта. При всех экологических достоинствах водородных автомобилей в густонаселенных городских агломерациях полная эмиссия экологически проблемных выбросов с учетом всей топливной цепочки водородного автомобиля практически такая же, как у традиционных автомобильных двигателей (рис. 2) [8].

Таким образом, различие в топливной эффективности и экологических характеристиках ЭХГ и водородных ДВС не столь велико, как это часто представляют, и имеет тенденцию к сокращению. Поскольку современные ДВС значительно дешевле и надежнее, чем ЭХГ, в настоящее время наряду с совершенствованием ЭХГ для автотранспорта наблюдается большой интерес к использованию водорода для питания традиционных ДВС [9], в том числе с его получением непосредственно на борту транспортного средства [10–12].

Решающее значение для будущего водородного транспорта имеет остающаяся пока нерешенной проблема хранения необходимого объема водорода на борту транс-

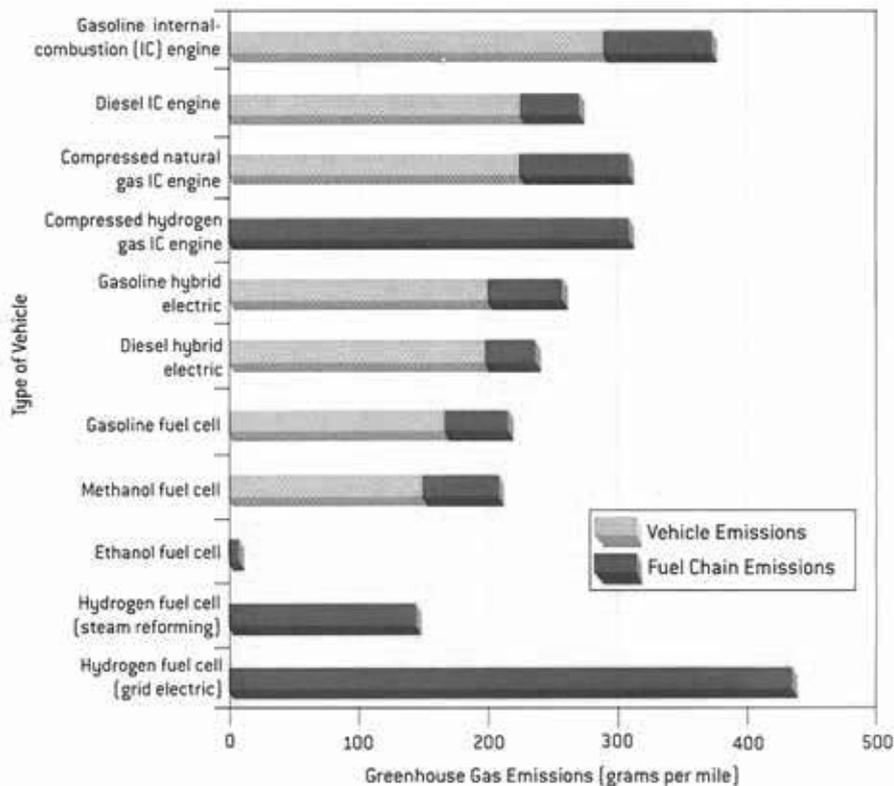
Рис. 1

Полная энергетическая эффективность различных источников энергии для автотранспорта [8]



**Рис. 2**

**Полная эмиссия при использовании различных типов автомобильных двигателей [8]**



портного средства. До сих пор все известные системы хранения компримированного, сжиженного, адсорбированного или обратимо химически связанного водорода не отвечают поставленной Департаментом энергетики США (DOE) задаче – обеспечить удельную емкость хранения водорода на борту в 1,5 кВт·ч/л или 2 кВт·ч/кг [13].

### Концепция водородных ДВС

Концепция работающих на водороде ДВС как переходного звена к будущему более широкому и разнообразному использованию водорода на транспорте делает актуальным два направления исследований:

- разработка технологий полной или частичной конверсии в водород непосредственно на борту транспортного средства более энергоемких и легко хранимых продуктов (жидких углеводородов, спиртов, эфиров, метана, сжиженных углеводородных газов);
- совершенствование работы водородных ДВС на базе исследования процессов воспламенения и горения в условиях типовых рабочих циклов ДВС как самого водорода, так и различных смесевых топлив, получаемых при частичной конверсии в водород исходного более энергоемкого топлива.

Последнее направление представляет также самостоятельный интерес как метод повышения топливной эффективности двигателя на традиционных видах топлива за счет частичной рекуперации тепла выхлопных газов и тепла, отдаваемого в систему охлаждения ДВС, доля которого составляет 35 и 30%, соответственно [12]. Кроме того, добавление водорода к исходному топливу позволяет снизить эмиссию экологически проблемных продуктов сгорания [11, 12].

Если повышение топливной эффективности двигателя за счет рекуперации тепла выхлопных газов путем частичной каталитической конверсии жидких углеводородных топлив вполне реально и возможность этого была продемонстрирована [11, 12], то в отношении ДВС, работающих на природном газе (метане) перспективы этого не столь очевидны. Паровая каталитическая конверсия метана протекает при температурах, значительно превышающих температуру выхлопных газов ДВС. Поэтому единственным способом конверсии природного газа на борту автотранспортного средства остается его конверсия воздухом, протекающая за счет окисления части природного газа с образованием водорода, оксидов углерода и воды. Это неизбежно снижает исходное энергосодержание топлива, причем на вполне ощутимую величину, примерно 10%. Энергетические и экологические выгоды полного или частичного замещения природного газа в ДВС на образующийся в результате его воздушной конверсии синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>), к тому же наполовину разбавленный азотом, неочевидны и требуют серьезного анализа. Цель

данной работы – исследование процессов воспламенения метан-водород-воздушных смесей в условиях, соответствующих возможности их нежелательного самовоспламенения перед фронтом пламени в рабочем цикле ДВС, то есть выяснение склонности таких смесей к возникновению детонационного режима работы двигателя.

### Условия возможности самовоспламенения топливно-воздушных смесей в ДВС с искровым зажиганием

Современные автомобильные топлива должны удовлетворять определенным жестким требованиям, среди которых надежное воспламенение и бездетонационное горение в ходе рабочего процесса в цилиндре двигателя. Для двигателей с искровым зажиганием одним из количественных показателей выполнения этих условий может служить достаточно большая величина задержки самовоспламенения сжатого и нагретого в цилиндре топлива, исключаяющая его самовоспламенение перед распространяющимся фронтом инициированного искрой пламени. Общепринятым показателем, отражающим детонационную стойкость жидких топлив, служит октановое число (ОЧ) [14], а газовых углеводородных топлив – метановое число (МЧ) [15–17]. Низкая детонационная стойкость топлива, которой соответствуют низкие значения ОЧ или МЧ, приводит к существенному снижению мощности двигателя и сокращению срока его службы.

Поскольку речь идет о водороде и содержащих его топливных смесях, необходимо сразу отметить, что в метановой шкале водород наряду с метаном принимается за референтное газовое топливо. В этой шкале его детонационная стойкость по определению принимается равной

нулю, в то время как детонационная стойкость метана принимается равной 100. Такой выбор не совсем очевиден, тем более что водород не только реально применяется в качестве моторного топлива [18], но и имеет, по литературным данным, ОЧИ выше 130, а ОЧМ – 60 [9]. Перспективы более широкого использования водорода и водородсодержащих смесей в качестве моторного топлива, а также его выбор в качестве референтного топлива метановой шкалы делают необходимым тщательный анализ процессов воспламенения и горения таких смесей в условиях, максимально приближенных к условиям в рабочем цикле ДВС.

Поскольку наиболее доступной для экспериментального определения физической величиной, позволяющей судить о способности топлива к самовоспламенению, является время задержки его самовоспламенения при заданных условиях, большое число экспериментальных работ было посвящено определению этого параметра различными методами, наиболее популярными среди которых остаются метод ударных волн [14, 19] и машины быстрого сжатия [20]. Однако проблема в том, что, хотя в процессе сжатия и горения топливно-воздушной смеси в цилиндре ДВС достигаются высокие температуры и давления, ее самовоспламенение может происходить при значительно более низких температурах и давлениях. Этот, в общем-то, очевидный факт был недавно количественно обоснован в работе [14] результатами компьютерного моделирования процессов воспламенения топлива в рабочем цикле ДВС. Моделирование показало, что условия воспламенения определяются химическими процессами, протекающими в диапазоне довольно умеренных температур от 500 до 900 К и при давлениях значительно ниже максимальных, достигаемых в ДВС. Это делает не совсем адекватным анализ моторных характеристик различных топлив на основе их поведения при высоких температурах и давлениях, характерных для ударных волн и машин быстрого сжатия. Кроме того, этими методами, как правило, исследуют смеси реагентов, сильно разбавленные инертным газом, что также сказывается на адекватности результатов реальным процессам в ДВС. Недостаток данных по самовоспламенению и горению смесей водорода с углеводами в условиях ДВС делает необходимым экспериментальное и теоретическое исследование важнейших количественных показателей, характеризующих протекание этих процессов в области умеренных температур и давлений – задержки самовоспламенения и нормальной скорости пламени.

### Задержка самовоспламенения природного газа в условиях ДВС

Вследствие высоких экологических характеристик (более низкая эмиссия  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  и сажевых частиц по сравнению с жидким углеводородным топливом), высокого октанового числа, более низкой стоимости и высокой доступности компримированный природный газ (метан) широко применяется в качестве автомобильного топлива. По оценкам, в настоящее время в мире эксплуатируется свыше 15 млн автомобилей на природном газе. Однако компонентный состав даже магистрального природного газа достаточно сложен, к тому же может варьироваться, не говоря о других его источниках и тем более попутных нефтяных газах.

Нами были проведены экспериментальные исследования влияния состава углеводородных газов на задержку их самовоспламенения при начальных давлениях и температурах, соответствующих диапазону возможного самовоспламенения в ДВС (600–1000 К). Исследования проводили

методом бомбы высокого давления [21–25]. Результаты оказались довольно неожиданными. Несмотря на существенные различия в реакционной способности нормальных алканов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$  [26], задержка их самовоспламенения в этих условиях оказалась практически одинаковой. Даже небольшая, на уровне одного процента, примесь к метану его более тяжелых гомологов в несколько раз сокращает задержку самовоспламенения, то есть детонационную стойкость топлива, причем влияние всех алканов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$  на самовоспламенение метана в этом диапазоне температур практически одинаково (рис. 3).

Хорошее согласие полученных экспериментальных результатов и их кинетического моделирования на базе модели [27, 28] свидетельствует о возможности достаточно полного и адекватного теоретического описания процесса воспламенения легких алканов. Сильное влияние компонентного состава природного газа на его моторные характеристики обусловлено тем, что по своим химическим свойствам метан является уникальным соединением даже в ряду алканов, и даже незначительные примеси его гомологов и других газов сильно влияют на его поведение.

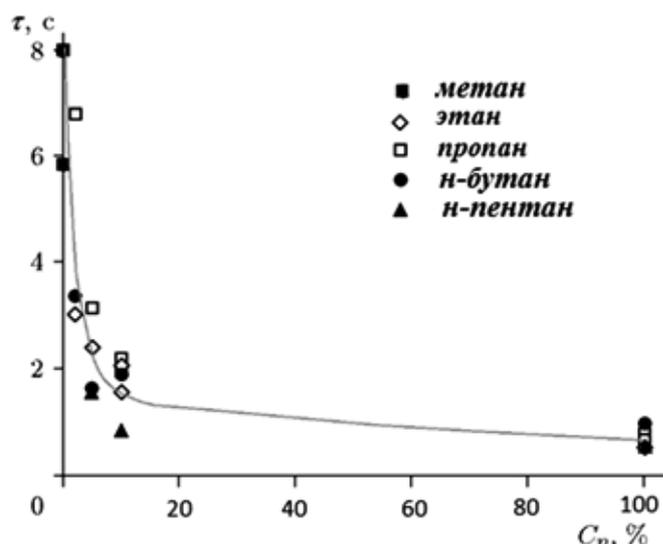
### Экспериментальное определение задержки самовоспламенения метан-водородных смесей

Широко обсуждаемая возможность повышения экологических и моторных характеристик автомобильного топлива, в том числе природного газа, за счет добавок водорода [9–12] делает необходимым систематическое исследование моторных характеристик таких топлив, в том числе метан-водородных смесей. Наряду с экспериментальными исследованиями таких определяющих параметров, как задержка самовоспламенения и скорость горения метан-водородных смесей, параллельно проводили их кинетическое моделирование на основе хорошо зарекомендовавшей себя модели [27, 28] и современных программных пакетов [29, 30].

Одним из наиболее удобных инструментов для исследования возможности самовоспламенения в области умеренных температур и давлений, соответствующих условиям в ДВС, является статическая установка перепускного типа

Рис. 3

Зависимость задержки самовоспламенения бинарных метан-алкановых смесей от концентрации добавленного алкана  $\text{C}_n$  [24]



(метод бомбы высокого давления), подробно описанная в [21–24]. Метан-водород-воздушные смеси заданного состава подавали в вакуумированный реактор, представляющий собой толстостенный цилиндр из нержавеющей стали диаметром и высотой 10 см, нагретый до заданной температуры  $T_0$ . Подача осуществлялась через электромагнитный клапан, синхронизированный с системой регистрации. Давление в реакторе регистрировали датчиком «Курант-ДИ» с собственной частотой 5–8 кГц. Задержку самовоспламенения определяли как время от момента выравнивания давления и температуры после окончания перепуска рабочей смеси в реактор до момента резкого подъема давления в результате самовоспламенения смеси.

Были экспериментально исследованы задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей в диапазоне температур 850–1000 К при начальном давлении  $P_0 = 1–3$  атм и содержании водорода в метан-водородной смеси от 0 до 50%. При более высокой концентрации водорода самовоспламенение в этом диапазоне температур происходит столь быстро, что достоверно определить время задержки не удается. Полученная температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей, представленная на рис. 4, достаточно хорошо описывается аррениусовской зависимостью

$$\tau = A \exp(E_{ef}/RT),$$

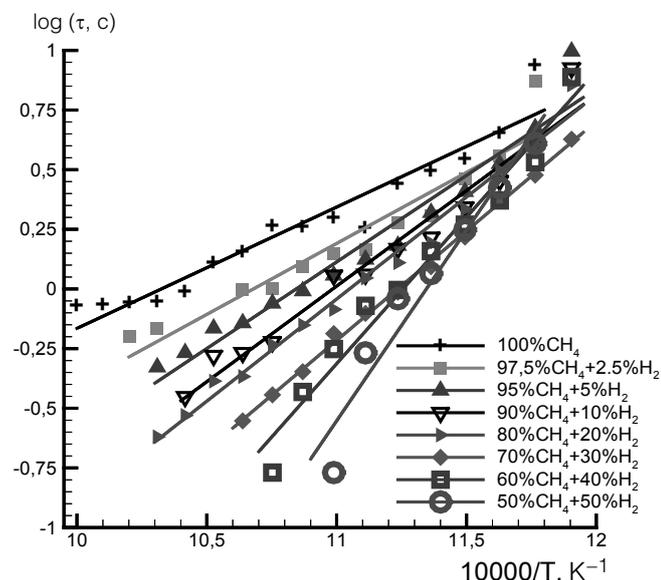
где  $E_{ef}$  – эффективная энергия активации,  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Можно отметить, что при высоких температурах с увеличением содержания водорода в смеси задержка самовоспламенения существенно снижается, то есть водород промотирует воспламенение метана. Однако при низких температурах  $T < 850$  К промотирующий эффект выражен слабо, если вообще можно говорить о его наличии (рис. 4).

С увеличением концентрации водорода эффективная энергия активации задержки самовоспламенения метан-водородных смесей увеличивается, однако это сопровождается одновременным уменьшением значения предэкспоненциального множителя  $A$  в аррениусовском

**Рис. 4**

**Температурные зависимости задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водородных смесей в воздухе.  $P_0 = 1$  атм**



выражении, описывающем температурную зависимость задержки самовоспламенения (рис. 5). Следствием роста энергии активации является повышение чувствительности смеси к изменению температуры и, следовательно, снижение ее детонационной стойкости, так как важна не только сама величина задержки воспламенения, но и чувствительность топлива к изменению таких параметров, как температура, концентрация, давление. Особенно сильно это проявляется в топливах, имеющих хорошо выраженную область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (область ОТК). Кроме того, необходимо учитывать, что в реальных условиях самовоспламенение всегда имеет очаговый характер, что отражает неравномерность распределения температуры в реакторе, являющуюся одной из причин, способствующих возникновению детонации.

### Кинетическое моделирование самовоспламенения метан-водородных смесей

Кинетическое моделирование самовоспламенения стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  с различным содержанием водорода в метан-водородной смеси  $\alpha\text{H}_2$  (% об.) проводили с использованием кинетического механизма NUI Galway [27, 28], показавшего себя наиболее адекватным для описания этих процессов [31]. Поскольку механизм окисления водорода является модельным объектом исследований и изучен достаточно детально, для водород-воздушной смеси было проведено сравнение задержек воспламенения, рассчитанных по механизму [27, 28], с расчетом по более специализированным механизмам окисления водорода [32–34]. Анализ показал, что для рассматриваемых условий модель [27, 28] адекватно описывает процесс самовоспламенения водород-воздушной смеси без заметных расхождений с моделями [32–34].

Полученная расчетная зависимость задержки самовоспламенения для атмосферного давления и температур в диапазоне 800–1000 К показывает крайне сложный и интересный характер поведения таких смесей (табл. 1, рис. 6 и 7).

При низких температурах  $T < 850$  К водород слабо промотирует самовоспламенение метана, однако с повыше-

**Рис. 5**

**Зависимость эффективной энергии активации  $E_{ef}$  и предэкспоненциального множителя  $A$  в аррениусовском выражении для задержки самовоспламенения метан-водородных смесей от концентрации в них водорода**

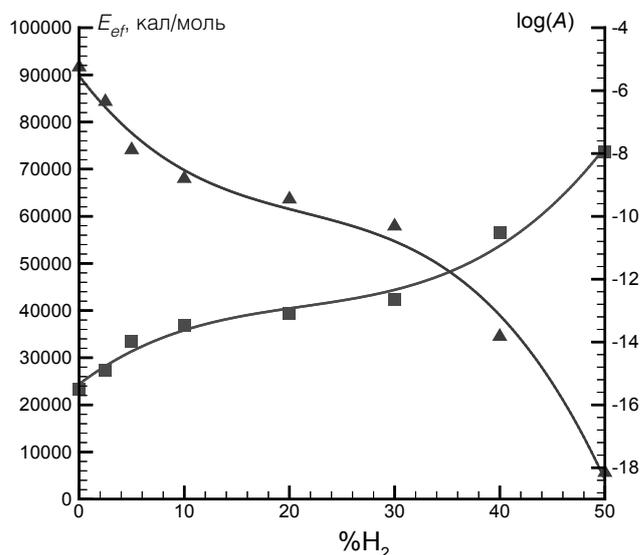


Таблица 1

Расчет задержки воспламенения  $\lg(\tau)$  стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$

$\alpha_{\text{H}_2}, \%$	Температура, К				
	1000	950	900	850	800
0	0,0899	0,459	0,852	1,276	1,755
10	-0,348	0,0086	0,401	0,866	1,440
20	-0,710	-0,338	0,10	0,648	1,319
30	-1,049	-0,654	-0,155	0,490	1,240
40	-1,378	-0,959	-0,377	0,371	1,18
50	-1,719	-1,262	-0,576	0,277	1,127
60	-2,084	-1,60	-0,767	0,197	1,076
70	-2,506	-2,013	-0,971	0,123	1,025
80	-2,971	-2,479	-1,215	0,0481	0,967
90	-3,411	-2,936	-1,425	-0,0322	0,901
100	-3,690	-3,309	-1,554	-0,1217	0,820

нием температуры его промотирующее влияние возрастает. Энергия активации задержки самовоспламенения самого метана в исследуемом при моделировании диапазоне температур от 700 до 1000 К практически постоянна и равна примерно 30 ккал/моль (см. рис. 6, кривая 1; рис. 7, кривая 1.), что хорошо согласуется с нашими экспериментальными результатами [24, 25]. Но при температурах выше 850 К для метан-водородных смесей с высокой концентрацией водорода в смеси  $[\text{H}_2] > 40\%$  об. эффективная энергия активации задержки самовоспламенения резко увеличивается как с концентрацией водорода, так и с температурой, достигая для самого водорода при 900 К почти 100 ккал/моль (см. рис. 7, кривая 5).

Таким образом, при атмосферном давлении для метан-водородных смесей с концентрацией водорода  $\alpha_{\text{H}_2} > 40\%$  зависимость эффективной энергии активации задержки самовоспламенения от температуры имеет ярко выраженный экстремальный характер с максимальным значением, достигаемым на уровне 900 К, которое в 2–3 раза превышает значения при более низких и более высоких температурах (см. рис. 7, кривые 3–5). Для смесей с концентрацией водорода до 40% об. эта энергия активации с повышением температуры монотонно снижается и при  $T > 1100$  К становится ниже, чем для метана (см. рис. 7, кривая 2). Для всех метан-водородных смесей, а также для самого водорода при  $T > 1100$  К энергия активации задержки самовоспламенения ниже, чем для метана, при этом она тем ниже, чем выше содержание водорода в смеси (см. рис. 7).

Резкое изменение характера зависимости энергии активации задержки самовоспламенения для водорода и смесей с его высоким содержанием в области  $T \approx 900$  К (см. рис. 6, 7) указывает, что эту температуру следует рассматривать как граничную между низкотемпературной и высокотемпературной частями исследуемого диапазона, вблизи которой происходят существенные изменения в механизме процесса. Это подтверждает и резко отличающийся именно для этой температуры характер зависимости энергии активации задержки самовоспламенения стехиометри-

Рис. 6

Расчетная температурная зависимость задержки воспламенения стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  от начальной температуры при разных значениях  $\alpha_{\text{H}_2}, \%$ : 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11).  $P_0 = 1$  атм

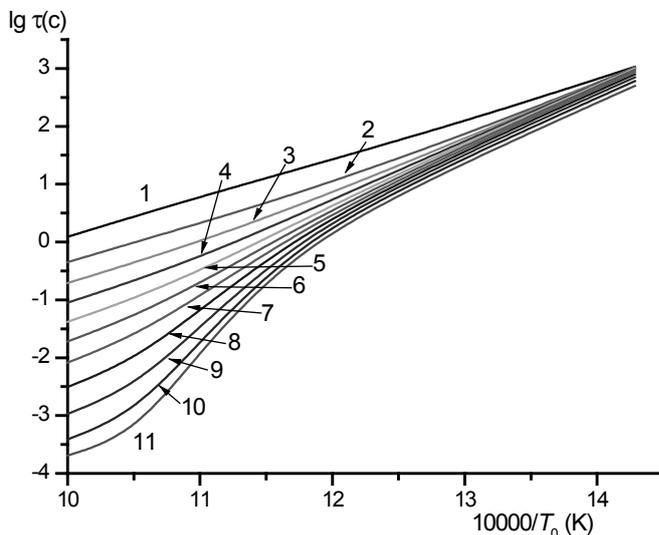
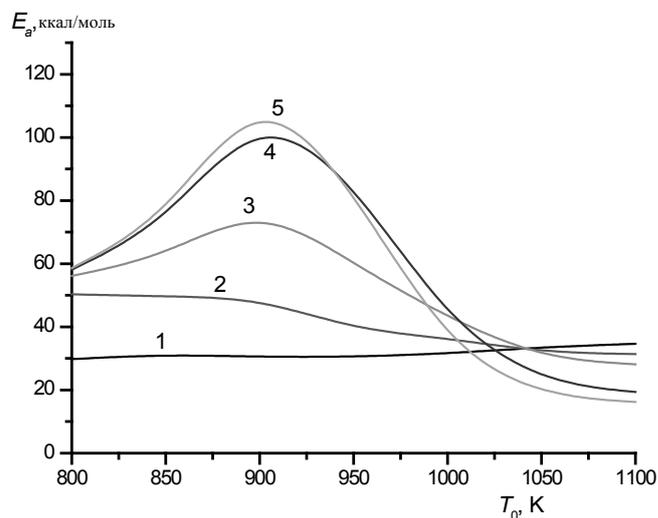


Рис. 7

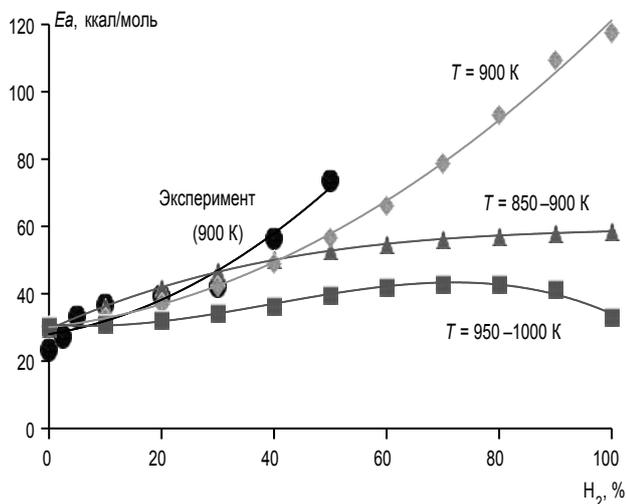
Расчетная температурная зависимость энергии активации задержки воспламенения стехиометрических смесей  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  от начальной температуры  $T_0$  при различных значениях  $\alpha_{\text{H}_2}, \%$ : 0 (1), 40 (2), 70 (3), 90 (4), 100 (5).  $P_0 = 1$  атм



ческих метан-водород-воздушных смесей от содержания в них водорода (рис. 8). Кривая для  $T_0 = 900$  К явно разделяет два различных режима с разной зависимостью от концентрации водорода. При низкотемпературном режиме  $T_0 < 900$  К энергия активации задержки самовоспламенения монотонно повышается с повышением концентрации водорода в смеси, а в высокотемпературном режиме при  $T_0 > 900$  К проходит через небольшой максимум (рис. 8). Учитывая многочисленные факторы, вносящие ошибки в экспериментальное определение температуры воспламенения [24, 25], результаты моделирования можно считать

**Рис. 8**

**Зависимость энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метан-водородных смесей от содержания в них водорода при  $P_0 = 1$  атм (●) – экспериментальные результаты ( $T_0 = 900$  К). Расчет при  $T_0$  (К) 850–900 (▲), 900 (♦) и 950–1000 (■)**

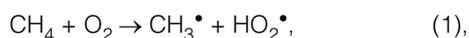


хорошо согласующимися с полученными для  $T_0 = 900$  К экспериментальными результатами (см. рис. 8).

Современные кинетические модели, в частности NUJ Galway [27, 28], вполне удовлетворительно описывают и горение стехиометрических метан-водород-воздушных пламен. Моделирование полностью подтверждает экспериментальные данные, показывающие, что при концентрации водорода в метане менее 50% его присутствие слабо сказывается на скорости ламинарного пламени  $u_n$ . Только при более значительной доле водорода в топливе начинается быстрый рост величины  $u_n$  [35].

### Обсуждение результатов

Полученные результаты требуют внятной кинетической интерпретации. То, что для стехиометрической метан-воздушной смеси энергия активации задержки самовоспламенения в исследованном температурном диапазоне практически постоянна и существенно ниже энергии активации реакции зарождения активных центров



которая равна ~57 ккал/моль, может объясняться разветвленно-цепным характером процесса в этом температурном диапазоне. Кстати, для разветвленно-цепного процесса парциального окисления очень богатых смесей метана при этих же температурах была экспериментально получена величина энергии активации ~46 ккал/моль [26, 36, 37], то есть также значительно ниже энергии активации реакции (1).

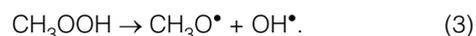
При температурах ниже 900 К эффективная энергия активации задержки самовоспламенения повышается с увеличением концентрации водорода в смеси (рис. 8), что формально можно трактовать как проявление ингибирующего влияния водорода на самовоспламенение метана в этом температурном диапазоне, что наблюдали и при самовоспламенении богатых метан-пропановых смесей [38]. Сильное различие в поведении смесей с высоким и низким содержанием водорода, видимо, является следствием

существенных различий в низкотемпературных ( $T < 900$  К) механизмах окисления метана и водорода.

При температурах ниже 900 К ведущую роль в окислении метана играют метилпероксидные радикалы  $\text{CH}_3\text{OO}^\bullet$ , образующиеся в равновесной реакции

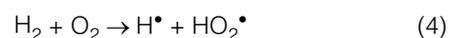


Именно их последующие реакции приводят к образованию метилпероксида  $\text{CH}_3\text{OOH}$  и последующему вырожденному разветвлению цепей при его распаде на радикалы [36, 37]:

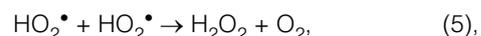


Таким образом, при температурах ниже 900 К окисление метана протекает как быстрый разветвленно-цепной процесс с эффективной энергией активации заметно ниже энергии активации реакции (1). Но при температурах выше 900 К равновесие в реакции (2) сдвигается влево, скорость образования метилпероксидных радикалов и, соответственно, метилпероксида резко падает, и процесс перестает быть разветвленным, что приводит к падению его скорости: реакция переходит в область отрицательного температурного коэффициента скорости реакции (ОТК). При еще более высоких температурах разветвленно-цепной процесс окисления метана реализуется уже по другому, высокотемпературному механизму [36, 37]. Поэтому область температур вблизи 900 К является переходной от низкотемпературного к высокотемпературному окислению метана.

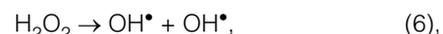
По совпадению эта же область является переходной и для механизма окисления водорода, хотя причины здесь иные. При температурах ниже 900 К аналогичная реакции (1) реакция зарождения радикалов при окислении водорода



приводит к образованию радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  и  $\text{H}^\bullet$ , а последние в реакции, аналогичной реакции (3) также приводят к гидропероксидным радикалам  $\text{HO}_2^\bullet$ . Но в отличие от метилпероксидных радикалов гидропероксидные радикалы  $\text{HO}_2^\bullet$  при температурах ниже 900 К малоактивны и преимущественно погибают в реакции рекомбинации



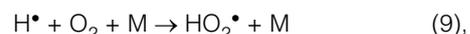
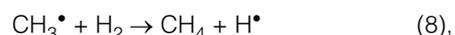
то есть приводят к обрыву цепей, поскольку молекула пероксида водорода при этих температурах, в отличие от молекулы метилпероксида, еще относительно стабильна, и ее распад не способен обеспечить достаточно быстрое разветвление цепей по реакции



аналогичной реакции (3). А скорость другой реакции разветвления в механизме окисления водорода



при этих температурах еще слишком мала. Поэтому окисление водорода при низких температурах протекает как неразветвленный процесс, и его добавление в систему может даже приводит к эффекту ингибирования из-за дополнительного увода радикалов по реакциям



и далее по реакции (5) с образованием относительно стабильного в этих условиях пероксида водорода. Видимо, именно этим можно объяснить эффект ингибирования

воспламенения в кислороде богатых метан-пропановых смесей добавками водорода, наблюдавшийся в [38], и отмеченный нами почти трехкратный рост эффективной энергии активации при увеличении концентрации водорода в метан-водород-воздушных смесях. Косвенным подтверждением этого может служить быстрое увеличение максимальной концентрации пероксида водорода с увеличением начальной концентрации водорода при окислении метан-водородных смесей в области низких температур ~800 К (рис. 9).

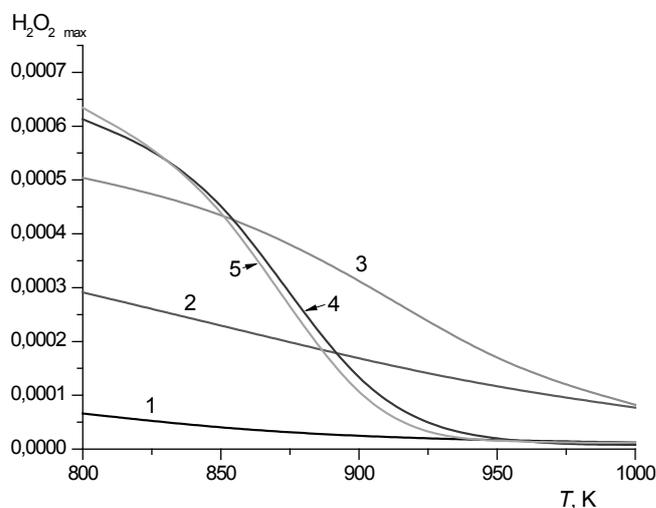
Однако по мере повышения температуры и активность гидропероксидных радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$ , и скорость распада пероксида водорода растут. В области  $T \sim 900$  К скорость распада пероксида водорода становится достаточно высокой, и его концентрация быстро падает с увеличением температуры (рис. 9). Поэтому при температурах выше 900 К рекомбинация пероксидных радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  перестает ингибировать процесс, что приводит к существенному изменению механизма и, соответственно, режима окисления водорода и смесей с его высоким содержанием. Эта температурная область принципиальной смены механизма процесса получила в литературе наименование « $\text{H}_2\text{O}_2$  turnover» [39]. Одновременно с температурой быстро растет роль реакции разветвления (7), и процесс окисления водорода становится разветвленно-цепным, что при высоком содержании водорода проявляется в быстром снижении эффективной энергии активации самовоспламенения. Результатом последовательности описанных выше изменений в механизме окисления водорода является появление максимума на температурной зависимости задержки самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием (см. рис. 7).

Уникальное свойство метана обеспечивать разветвленно-цепной характер процесса окисления при относительно низких температурах принципиально отличает его низко-температурное окисление от окисления не только водорода, но и его ближайших гомологов. Поэтому, несмотря на более высокую энергию отрыва первого атома водорода от молекулы метана и, соответственно, более высокой энергии активации зарождения радикалов, эффективная энергия активации задержки его самовоспламенения при невысоких температурах ниже, чем энергия активации задержки самовоспламенения водорода, этана, пропана и даже бутана [21–25]. Однако, поскольку при температурах выше 900 К скорость образования метилпероксидных радикалов и их роль в процессе окисления практически сходят на нет, основные черты механизмов окисления метана и водорода становятся близкими, что и отражается в близких значениях эффективной энергии активации самовоспламенения метана, водорода и их смесей при  $T > 1000$  К (см. рис. 8). И вполне естественно, что в силу более низкой энергии разрыва связи Н–Н по сравнению с энергией разрыва связи  $\text{CH}_3\text{--H}$  значение энергии активации самовоспламенения водорода и смесей с его высоким содержанием в этой области ниже, чем метана.

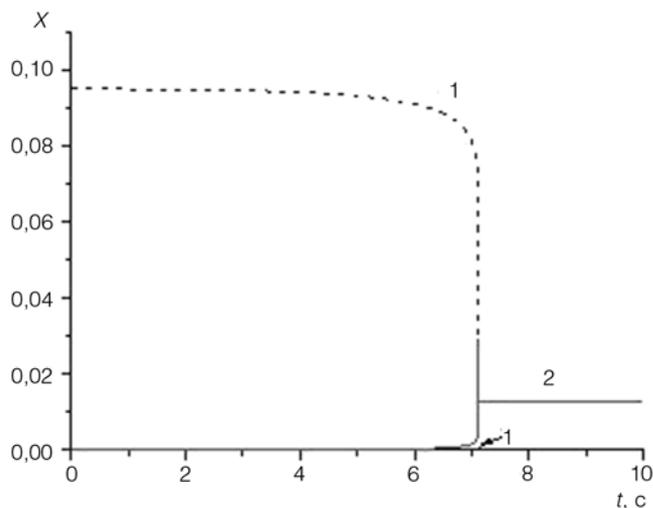
По мере изменения соотношения метана и водорода в смеси меняется роль водорода в механизме окисления. В отсутствие в начальной смеси водорода при воспламенении в результате быстрого разветвленно-цепного процесса концентрация метана быстро спадает до нуля. В то же время молярная доля водорода, являющегося в данном случае промежуточным продуктом окисления, возрастает от 0, достигая максимума, составляющего почти треть от начального содержания метана. Затем она стремительно снижается до некоторого стационарного значения, определяемого остановкой разветвленного процесса до дости-

**Рис. 9**

**Зависимость максимальной концентрации пероксида водорода от начальной температуры при разных значениях (%) : 0 (1), 40 (2), 70 (3), 90 (4), 100 (5)**


**Рис. 10**

**Зависимость молярной доли X метана (1) и водорода (2) от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси  $\text{CH}_4$  + воздух.  $T_0 = 900$  К**

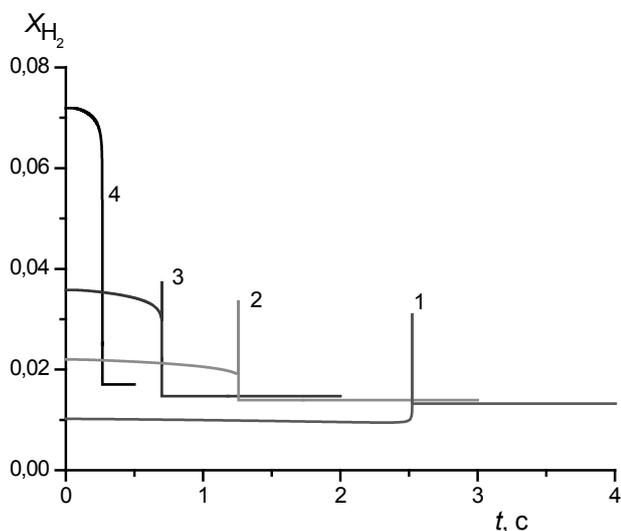


жения термодинамически равновесного состава продуктов (рис. 10).

Однако если кинетика изменения концентрации метана качественно остается такой же во всем диапазоне изменения начальных температур  $800 \leq T_0$  (К)  $\leq 1000$  и концентраций водорода в топливе  $0 \leq [\text{H}_2]_0$  (% об.)  $\leq 90$ , то поведение водорода по мере изменения его концентрации в смеси существенно меняется. На рис. 11 представлено изменение концентрации водорода при  $T_0 = 900$  К и различных значениях  $[\text{H}_2]_0$ . При  $0 \leq [\text{H}_2]_0$  (% об.)  $\leq 30$  после небольшого плавного спада перед воспламенением, аналогичного спаду концентрации метана на рис. 10, в момент воспламенения наблюдается резкий всплеск концентрации водорода, которая затем стремительно снижается до некоторого стационарного значения. С увеличением доли  $\text{H}_2$  в исходной смеси величина пиковой концентрации водорода уменьша-

**Рис. 11**

**Зависимость мольной доли  $X_{H_2}$  водорода от времени при  $T_0 = 900$  К и различных значениях  $[H_2]_0$  (% об.): 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4)**



ется, а значение стационарной конечной концентрации немного увеличивается. При  $[H_2]_0 = 10\%$  спад доли водорода перед воспламенением почти незаметен, но с увеличением  $[H_2]_0$  различие между начальным значением мольной доли водорода и тем, которое достигается в момент воспламенения, увеличивается. При  $[H_2]_0 = 40\%$  (на рис. 11 не представлен) пик на кривой  $X_{H_2}$  становится малозаметным, а при  $[H_2]_0 = 50\%$  (см. рис. 11, кривая 4) пик совсем не виден, и вид кривой изменения концентрации водорода становится аналогичным кривой изменения концентрации метана, оставаясь таковым при дальнейшем увеличении начального содержания водорода. С изменением  $T_0$  картина качественно не изменяется, но с увеличением начальной температуры пиковая концентрация водорода увеличивается.

Наличие пика концентрации водорода объясняется конкуренцией процессов его образования и расхода, причем при его отсутствии или невысоких начальных концентрациях в топливе на начальной стадии процессы образования явно преобладают. По мере того как начальная доля водорода в смеси увеличивается, а доля метана соответственно уменьшается, скорость окисления водорода начинает с самого начала преобладать над процессами его образования во вторичных реакциях, и пик на кинетической кривой изменения его концентрации исчезает.

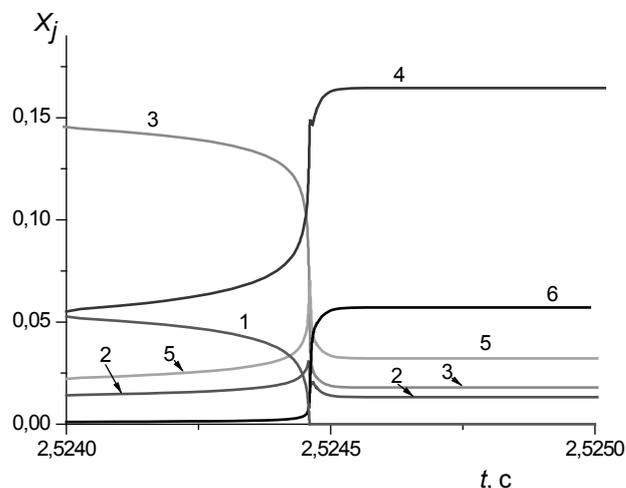
На зависимости концентрации основных реагентов и продуктов реакции для  $[H_2]_0 = 10\%$  ( $T_0 = 900$  К) непосредственно в момент воспламенения резкий максимум наблюдается также для концентрации оксида углерода (рис. 12). Малозаметный всплеск в этот момент наблюдается и на кинетической кривой образования воды. Он, видимо, связан с некоторым отставанием сопутствующих процессов паровой конверсии реагентов и продуктов от основных процессов окисления.

### **Кинетическое моделирование самовоспламенения метан-водород-воздушных смесей в условиях ДВС с искровым зажиганием**

Несмотря на большое значение исследований задержки самовоспламенения различных газовых смесей, достоверную информацию об их детонационной стойкости

**Рис. 12**

**Зависимость концентрации (мольн. доли  $X_j$ ) основных реагентов и продуктов от времени в момент воспламенения стехиометрической смеси  $CH_4 + H_2 + \text{воздух}$  ( $\alpha_{H_2} = 10\%$ ) при  $T_0 = 900$  К. 1 –  $CH_4$ , 2 –  $H_2$ , 3 –  $O_2$ , 4 –  $H_2O$ , 5 –  $CO$ , 6 –  $CO_2$**



могут дать только испытания на реальном двигателе либо адекватное моделирование их поведения в условиях ДВС. В связи со сложностью проведения реальных испытаний в двигателе кинетическое моделирование становится важным инструментом оценки моторных свойств газовых смесей и их поведения в условиях ДВС [14]. Для понимания моторных свойств метан-водородных смесей необходимо оценить, как влияют добавки водорода к метану на склонность топливно-воздушной смеси к самовоспламенению при нагреве и сжатии в условиях ДВС.

При компьютерном моделировании за начальный момент принимали начало сжатия гомогенной топливно-воздушной смеси при положении поршня в нижней мертвой точке (НМТ,  $-180$  градусов угла поворота коленчатого вала), когда объем цилиндра достигает своего максимального значения. Процесс сжатия заканчивается в верхней мертвой точке (ВМТ,  $0$  градусов угла поворота коленчатого вала), когда объем цилиндра достигает минимального значения. Далее происходит процесс расширения. Процесс считали адиабатическим, полагая, что в условиях быстрого сжатия пренебрежение теплообменом через стенки цилиндра не может внести качественных изменений в результаты расчетов. Скорость вращения вала двигателя принимали равной  $600$  об/мин, при которой время сжатия составляет  $0,05$  с. Степень сжатия (отношение максимального объема цилиндра к минимальному) принимали равной  $12$ . Начальное давление во всех расчетах было атмосферным, а начальная температура варьировалась. Расчеты проводили на основе кинетического механизма NUI Galway [27, 28] используя пакет CHEMKIN [29].

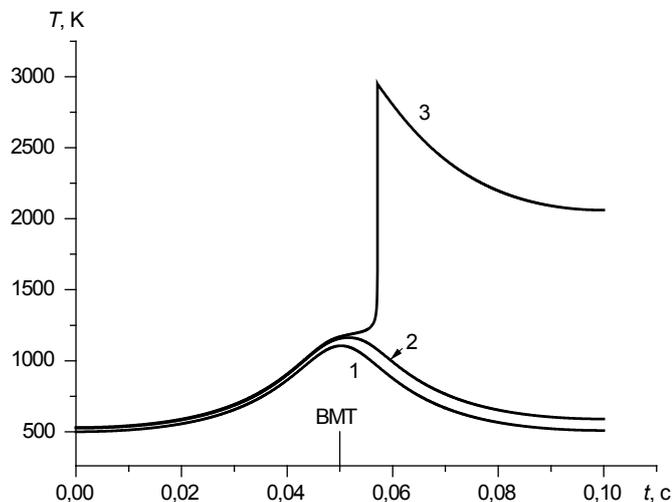
На рис. 13 представлены результаты расчетов, соответствующих сжатию в ДВС стехиометрической метан-воздушной смеси при начальных температурах  $500$ ,  $525$  и  $530$  К. На горизонтальной оси отмечено положение ВМТ.

Рис. 13. Зависимость температуры от времени при сжатии стехиометрической смеси  $CH_4$ -воздух в условиях ДВС при  $T_0$  (К):  $500$  (1),  $525$  (2) и  $530$  (3)

Видно, что зависимость  $T(t)$  при  $T_0 = 530$  К качественно отличается от зависимости при более низких температурах не только значением максимума температуры, но прежде

Рис. 13

Зависимость температуры от времени при сжати стехиометрической смеси  $\text{CH}_4$ -воздух в условиях ДВС при  $T_0$  (K): 500 (1), 525 (2) и 530 (3)



всего формой. При этом при начальных температурах 500 и 525 К расходуется лишь небольшая часть исходных реагентов. Например, при  $T_0 = 525$  К мольная доля метана сокращается приблизительно на 11% от исходного состава, а кислорода – на 5% (состав продуктов представлен в табл. 2). В то же время при  $T_0 = 530$  К метан и кислород расходуются фактически полностью. Зависимость  $T(t)$  представленную кривыми 1 и 2 на рис. 13, будем условно называть «умеренным» пламенем, а представленную кривой 3 – «горячим» пламенем. Заметим, что аналогичное исследование воспламенения бедной метано-воздушной смеси при несколько иных условиях было проведено в [40], но там использовали терминологию «холодно-голубые» и «горячие» пламена.

Границу начальной температуры перехода к горячему пламени (воспламенению) для стехиометрической смеси  $\text{CH}_4$ -воздух при расчетах определяли с точностью до одного градуса. Для метан-воздушной смеси она лежит в интервале  $529 < T_0 < 530$  К. Аналогичные расчеты были проведены для стехиометрической смеси  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ -воздух, в которой мольная доля водорода в топливе составляла 10%. Здесь также можно наблюдать «умеренные» и «горячие» пламена, однако граница между ними по начальной температуре примерно на 30 К ниже, чем в отсутствие водорода, что подтверждает наличие промотирующего эффекта. Нужно отметить, что в случае «умеренных» пламен наличие водорода слабо влияет на функцию  $T(t)$ , что согласуется с известными наблюдениями слабого влияния относительно небольших, до 40% добавок водорода на температуру метанового пламени [41]. Но на максимальную температуру «горячего» пламени добавки водорода влияют достаточно заметно (рис. 14). Помимо влияния на задержку самовоспламенения (см. рис. 14, табл. 3), момент которого сдвигается в положение

Рис. 14

Зависимость температуры от времени при сжати стехиометрической смеси  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2$ -воздух в условиях ДВС при  $T_0 = 530$  К и  $\alpha_{\text{H}_2}$  (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) и 100 (5)

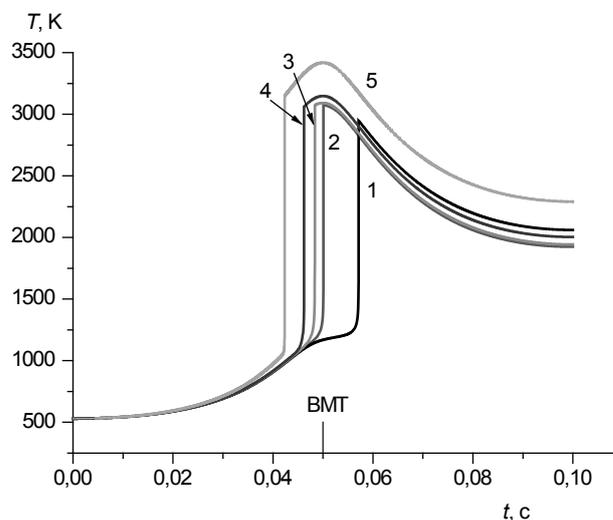


Таблица 2

Расчетный состав реагентов и продуктов неполного окисления метано-воздушной смеси при сжати в условиях ДВС ( $T_0 = 525$  К), %

	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}$	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_6$
Реагенты	9,5	19	71,5	0	0	0	0
Продукты*	8,46	18	71,37	1,3	0,45	0,14	0,14

\*Менее одного процента приходится на другие компоненты

Таблица 3

Задержки воспламенения при различной концентрации водорода в метан-водородной смеси при  $T_0 = 530$  К

$\alpha_{\text{H}_2}$	0	10	20	40	100
$\tau$ , с	0,057	0,050	0,048	0,046	0,042

Таблица 4

Температурная граница между «умеренными» и «горячими» пламенами при различной концентрации водорода в метан-водородной смеси

$\alpha_{\text{H}_2}$	0	10	20	40	100
$T_0$ (K)	529–530	498–499	474–475	444–445	384–385

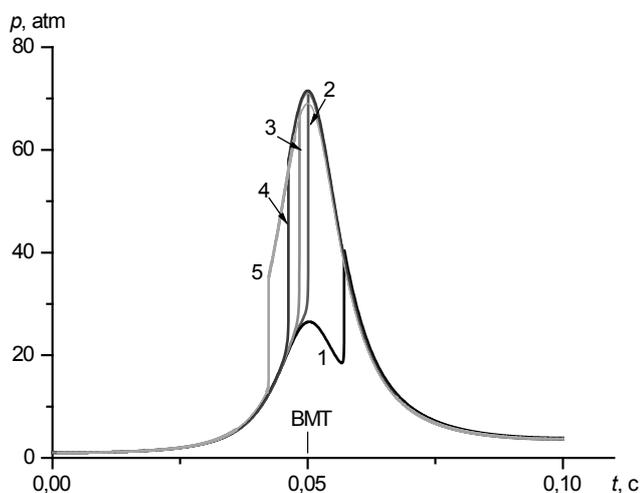
до ВМТ, добавки водорода заметно влияют на температуру воспламенения (табл. 4).

Добавление уже 10% водорода снижает температуру воспламенения на 30 К, а при переходе с метана на водород она снижается на 145 К. В то же время сама задержка воспламенения при переходе с метана на водород снижается всего лишь на ~25%, что вряд ли достаточно, чтобы считать различие детонационной стойкости этих газов столь значительным, чтобы использовать их в качестве полюсов шкалы детонационной стойкости.

Зависимость изменения давления в цилиндре двигателя при самовоспламенении метан-водород-воздушных смесей при  $T_0 = 530$  К и различном содержании водорода в топливе (рис. 15) показывает, что присутствие водорода

Рис. 15

**Зависимость давления от времени при воспламенении стехиометрической смеси  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-воздух}$  в условиях ДВС при  $T_0 = 530 \text{ K}$  и  $\alpha_{\text{H}_2}$  (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 40 (4) и 100 (5)**



качественно изменяет характер воспламенения, убирая характерную для метана из-за большей продолжительности задержки его воспламенения двухстадийность процесса.

Таким образом, присутствие водорода в метан-воздушной смеси действительно влияет на величину задержки самовоспламенения, сокращая ее длительность и тем самым снижая детонационную стойкость смеси, а также меняет характер воспламенения, убирая наблюдаемую в метан-воздушных смесях двухстадийность воспламенения.

## Заключение

Сложный характер влияния водорода на самовоспламенение метан-водородных смесей ставит под сомнение целесообразность практического использования таких смесей в качестве репера для определения детонационной стойкости газовых топлив. Характер их поведения будет сильно зависеть от режима работы двигателя и вряд ли будет аналогичен поведению в соответствующих условиях метан-алкановых смесей. Поэтому большое значение приобретает возможность оценки стойкости к детонации сложных газовых топлив на основе кинетического моделирования их склонности к самовоспламенению в условиях реального двигателя.

Возможность заменить сложную и дорогостоящую процедуру определения детонационной стойкости газовых топлив, являющихся сложными смесями углеводородов различных классов, моделированием процесса их самовоспламенения обсуждается уже давно. Имеющиеся в настоящее время кинетические модели и программное

обеспечение позволяют вполне удовлетворительно моделировать воспламенение и горение топлива в ДВС, что позволило авторам [14] утверждать, что уже достигнутый уровень точности моделирования вполне сопоставим с достигаемым при экспериментальном определении ОЧ по протоколу ASTM. Важно отметить, что, согласно полученным в [14] данным, основной вклад в задержку воспламенения вносят процессы, протекающие в диапазоне температур от 500 до 900 K, поэтому для определения детонационной стойкости топлива особенно важен адекватный учет процессов именно в этом диапазоне.

Хотя состав газообразных топлив менее сложен, чем жидких топлив, техническая процедура экспериментального определения их детонационной стойкости значительно сложнее, поэтому вопрос о ее замене кинетическим моделированием еще более актуален. Барьером для практического внедрения расчетного подхода к оценке характеристик газовых топлив до недавнего времени оставалась недостаточно высокая надежность моделирования процессов среднетемпературного окисления газообразных алканов  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , определяющего процессы их самовоспламенения [31, 42]. Результаты данной работы показывают, что в настоящее время этот барьер можно считать практически преодоленным.

Необходимо также обратить внимание на то, что моделирование задержки самовоспламенения в условиях, отличных от условий в ДВС, может дать только общие представления о детонационной стойкости смесевых топлив. Например, задержки самовоспламенения, экспериментально полученные нами в замкнутом реакторе постоянного объема при  $T = 900 \text{ K}$  [21–25] и хорошо описываемые кинетическими моделями, заметно выше задержек самовоспламенения, полученных при моделировании процесса в условиях ДВС при  $T_0 = 530 \text{ K}$ .

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что в условиях ДВС добавка водорода слабо влияет на задержку самовоспламенения метана. Да и само различие в задержке самовоспламенения, которая всегда считалась одной из наиболее показательных характеристик детонационной стойкости топлива, между метаном и водородом (~25%) совсем невелико при громадной разнице (100 пунктов!) в их метановых числах. С одной стороны, такая небольшая разница в задержке воспламенения вполне соответствует относительно небольшому различию в октановых числах этих топлив (110 и 95 соответственно), то есть ~15%, что объясняет вполне успешное использование водорода в качестве моторного топлива. С другой стороны, это показывает, что такой популярный критерий, как метановое число MN, вряд ли пригоден для характеристики детонационной стойкости, по крайней мере, самих метан-водородных смесей. Видимо, этот критерий целесообразно применять исключительно для смесей метана с его гомологами. Если же в топливной смеси присутствует заметная доля водорода или соединений других классов [24, 43, 44], то вряд ли можно рассчитывать на адекватные результаты при использовании MN для их характеристики.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Delorme A., Rousseau A., Sharer P., Pagerit S., Wallner T. Evolution of hydrogen fueled vehicles compared to conventional vehicles from 2010 to 2045. SAE Paper No. 2009-01-1008 (2009).
- U.S. Department of Energy, FreedomCAR and Vehicle Technologies Multi-Year Program Plan 2006–2011.
- Yilancı A., Dincer I., Öztürk H.K. A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. Prog. Energy Combust. Sci. 2009; 35:231–44.
- BP Statistical Review of World Energy 2018. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/investors/bp-annual-report-and-form-20f-2018.pdf> (дата обращения 20.08.2019).
- Rostrup-Nielsen J.R. Fuels and energy for future: The role of catalysis. Catalysis reviews. 2004. V. 46. No. 3–4. pp. 247–270.
- Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В. Энергетические ресурсы XXI столетия: проблемы и прогнозы. Могут ли возобновляемые источники энергии заменить ископаемое топливо? // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 8. С. 777–804.

7. Арутюнов В.С., Лисичкин Г.В., Стрекова Л.Н. Реальная энергетика: проблемы и прогнозы // *Горение и взрыв*. 2018. Т. 11. № 1. С. 4–18.
8. Wald M.L. Question about Hydrogen Economy. *Scientific American*. 2004. N. 5. P. 40–47.
9. Verhelst S., Wallner T. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*. 35 (2009) 490–527.
10. Houseman J., Cerini D.J. On-board hydrogen generator for a partial hydrogen injection internal combustion engine. Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Contract No. NAS7\_100, 74600.
11. Кириллов В.А., Кузин Н.А., Киреев В.В. и др. Применение синтез-газа в качестве добавки к основному топливу в транспортных средствах: состояние и перспективы // *Теоретические основы химической технологии*. 2011. Т. 45. № 2. С. 139–154.
12. Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Кузин Н.А. и др. Термохимическое преобразование топлив в водородсодержащий газ за счет рекуперированного тепла двигателей внутреннего сгорания // *Теоретические основы химической технологии*. 2013. Т. 47. № 5. С. 503–517.
13. U.S. Department of Energy. Freedomcar and fuel partnership 'hydrogen storage technologies roadmap'.
14. Westbrook C.K., Sjöberg M., Cernansky N.P. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels. *Comb. Fl.* 2018. V. 195. P. 50–62.
15. Gupta S.B., Biruduganti M., Bihari B., Sekar R. Natural Gas Fired Reciprocating Engines for Power Generation: Concerns and Recent Advances, Chapter 10. *InTech*. 2012. P. 211.
16. Natural gas as fuel. Fuel Quality Calculator. URL: <http://www.cumminswestport.com/fuel-quality-calculator> (дата обращения 20.08. 2019).
17. Wärtsilä Calculator. Интернет-ресурс: <https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/gas-solutions/methane-number-calculator> (дата обращения 20.08. 2019).
18. Хачиян А.С., Водейко В.Ф. Использование водорода в качестве моторного топлива для автомобильных двигателей внутреннего сгорания // *Транспорт на альтернативном топливе*. 2008. № 3. С. 57–61.
19. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. Shock-Tube Investigation of Comparative Ignition Delay Times for C1-C5 Alkanes. *Comb. Fl.* 16 (1971) 29–33.
20. Goldsborough S.S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M.S., Curran H.J., Chih-Jen Sung. Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*. 63 (2017) 1–78.
21. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Экспериментальное исследование воспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов C3-C5 в воздухе // *Горение и взрыв*. 2015. Т. 8. № 1. С. 42–49.
22. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов C2-C5 // *Горение и взрыв*. 2016. Т. 9. № 2. С. 23–30.
23. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Низкотемпературное воспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> // *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 4. С. 15–23.
24. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А., Арутюнов А.В. и др. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами // *Физика горения и взрыва*. 2019. Т. 55. № 5. С. 17–24.
25. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chem. Eng. J.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
26. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
27. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C1-C5 alkane quinary natural gas mixtures at high pressures. *Energy Fuels*. 2010. Vol. 24. No 3. P. 1521–1528.
28. Combustion Chemistry Center at NUI Galway: Database Mechanism of Natural Gas (including C5) Oxidation. URL: [http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5\\_49\\_mech.dat](http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5_49_mech.dat) (дата обращения 20.08. 2019).
29. ANSYS Chemkin Enterprise. URL: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-enterprise> (дата обращения 20.08. 2019)
30. Kintech Lab Chemical WorkBench URL: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench> (дата обращения 20.08. 2019)
31. Беляев А.А., Никитин А.В., Токталиев П.Д. и др. Анализ литературных моделей окисления метана в области умеренных температур // *Горение и взрыв*. 2018. Т.11. № 1. С. 19–26.
32. Connaire M.O., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *Int. Journal of Chemical Kinetics*. 2004. V. 36. P. 603–622.
33. Frassoldati A, Faravelli T., Ranzi E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds, *Int. Journal of Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 3471–3485.
34. Konnov A.A. On the role of excited species in hydrogen combustion. *Comb. Fl.* 2015. V. 162. P. 3755–3772.
35. Трошин К.Я., Борисов А.А., Рахметов А.Н., Арутюнов В.С. и др. // *Скорость горения метан-водородных смесей при повышенных давлениях и температурах* // *Химическая физика*. 2013. Т. 32. № 5. С. 76–87.
36. Арутюнов В.С., Рудаков В.М., Савченко В.И. и др. Кинетика парциального окисления алканов при высоких давлениях. Окисление метана в реакторах с поверхностью из нержавеющей стали и кварца // *Теоретические основы химической технологии*. 2002. Т. 36. № 5. С. 518–523.
37. V. Arutyunov. Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process. 2014, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.
38. Борисов А.А., Трошин К.Я., Скачков Г.И. и др. Влияние добавок водорода на самовоспламенение богатых кислородных метан-пропановых смесей // *Химическая физика*. 2014. Т. 33. № 12. С. 45–48.
39. Sarathy S.M., Westbrook C.K., Pitz W.J., Mehl M., Togbe C., Dagaut P., Wang H., Oehlschlaeger M., Nlemann U., Seshadri K., Veloo P.S., Ji C., Egolfopoulos F., Lu T. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of C8 and larger n-alkanes and 2-methylalkanes. Lawrence Livermore National Laboratory. 2011. LLNL-JRNL-474853.
40. Басевич В.Я., Беляев А.А., Посвянский В.С., Фролов С.М. Кинетическая природа голубых пламен при самовоспламенении метана // *Химическая физика*. 2014. Т. 33. № 5. С. 40–46.
41. Wang J., Huang Z., Tang C., Miao H., Wang X. Numerical study of the effect of hydrogen addition on methane-air mixtures combustion. *Int. J. Hydr. En.* 2009. V. 34. P. 1084–1096.
42. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C1-C4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments. *Advances in Chemical Engineering*. Ed.: G.B. Marin. Elsevier. 2007. V. 32. P.171–263.
43. Никитин А.В., Трошин К.Я., Беляев А.А. и др. Газомоторное топливо из попутного нефтяного газа. Селективный окискрекинг тяжелых компонентов ПНГ // *НефтегазоХимия*. 2018. № 3. С. 23–34. DOI: 10.24411/2310–8266-2018–10301.
44. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyaev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chem. Eng. J.* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>

## REFERENCES

1. Delorme A., Rousseau A., Sharer P., Pagerit S., Wallner T. Evolution of hydrogen fueled vehicles compared to conventional vehicles from 2010 to 2045. *SAE*, 2009, no. 2009-01-1008.
2. U.S. Department of Energy. *FreedomCAR and Vehicle Technologies Multi-Year Program Plan 2006–2011*.
3. Yilancı A., Dincer I., Ozturk H. A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2009, no. 35:231–44.
4. *BP Statistical review of world energy 2018* Available at: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/investors/bp-annual-report-and-form-20f-2018.pdf> (accessed 20 August 2019).
5. Rostrup-Nielsen J.R. Fuels and energy for future: The role of catalysis. *Catalysis reviews*, 2004, vol. 46, no. 3-4, pp. 247-270.
6. Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. 21st century energy resources: problems and forecasts. Can renewable energy replace fossil fuels? *Uspekhi khimii*, 2017, vol. 86, no. 8, pp. 777-804 (In Russian).
7. Arutyunov V.S., Lisichkin G.V., Strekova L.N. Real energetics: problems and forecasts. *Goreniye i vzryv*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 4-18 (In Russian).
8. Wald M.L. Question about Hydrogen Economy. *Scientific American*, 2004, no. 5, pp. 40-47.
9. Verhelst S., Wallner T. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, no. 35, pp. 490–527.
10. Houseman J., Cerini D.J. On-board hydrogen generator for a partial hydrogen injection internal combustion engine. Jet Propulsion Laboratory, California Institute

of Technology, Contract No. NAS7\_100, 74600.

11. Kirillov V.A., Kuzin N.A., Kireyev V.V. The use of synthesis gas as an additive to the main fuel in vehicles: state and prospects. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2011, vol. 45, no. 2, pp. 139-154 (In Russian).
12. Kirillov V.A., Shigarov A.B., Kuzin N.A. Thermochemical conversion of fuels to hydrogen-containing gas due to the recovered heat of internal combustion engines. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2013, vol. 47, no. 5, pp. 503-517 (In Russian).
13. U.S. Department of Energy. *Freedomcar and fuel partnership 'hydrogen storage technologies roadmap'*.
14. Westbrook C.K., Sjöberg M., Cernansky N.P. A new chemical kinetic method of determining RON and MON values for single component and multicomponent mixtures of engine fuels. *Comb. Fl.*, 2018, vol. 195, pp. 50-62.
15. Gupta S.B., Biruduganti M., Bihari B., Sekar R. Natural gas fired reciprocating engines for power generation: concerns and recent advances, chapter 10. *InTech*, 2012, p. 211.
16. *Natural gas as fuel. Fuel quality calculator* Available at: <http://www.cumminswestport.com/fuel-Quality-calculator> (accessed 20 August 2019).
17. *Wärtsilä Calculator* Available at: <https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas-solutions/methane-number-calculator> (accessed 20 August 2019).
18. Khachiyan A.S., Vodevko V.F. The use of hydrogen as a motor fuel for automotive internal combustion engines. *Transport na al'ternativnom toplive*, 2008, no. 3, pp. 57-61 (In Russian).
19. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. Shock-Tube investigation of comparative ignition delay times for C1-C5 Alkanes. *Comb. Fl.*, 1971, no. 16, pp. 29-33.
20. Goldsborough S.S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M.S., Curran H.J., Chih-Jen Sung. Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, no. 63, pp. 1-78.
21. Troshin K.YA., Nikitin A.V., Borisov A.A., Arutyunov V.S. An experimental study of the ignition of binary mixtures of methane with the addition of C3-C5 alkanes in air. *Goreniye i vzryv*, 2015, vol. 8, no. 1, pp. 42-49 (In Russian).
22. Troshin K.YA., Nikitin A.V., Borisov A.A., Arutyunov V.S. Determination of delays in self-ignition of methane-air mixtures with additives of C2-C5 alkanes. *Goreniye i vzryv*, 2016, vol. 9, no. 2, pp. 23-30 (In Russian).
23. Troshin K.YA., Nikitin A.V., Borisov A.A., Low-temperature ignition of binary mixtures of methane with C3-C5 alkanes in air. *Fizika goreniya i vzryva*, 2016, vol. 52, no. 4, pp. 15-23 (In Russian).
24. Troshin K.YA., Nikitin A.V., Belyayev A.A., Arutyunov A.V. Experimental determination of the self-ignition delay of mixtures of methane with light alkanes. *Fizika goreniya i vzryva*, 2019, vol. 55, no. 5, pp. 17-24 (In Russian).
25. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyayev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxy cracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chem. Eng. J.*, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>
26. Arutyunov V.S. *Okislitel'naya konversiya prirodnogo gaza* [Oxidative conversion of natural gas]. Moscow, KRASAND Publ., 2011. 640 p.
27. Healy D., Kalitan D.M., Aul C.J., Petersen E.L., Bourque G., Curran H.J. Oxidation of C1-C5 alkane quaternary natural gas mixtures at high pressures. *Energy Fuel*, 2010, vol. 24, no 3, pp. 1521 - 1528.
28. *Combustion Chemistry Center at NUI Galway: database mechanism of natural gas (including c5) oxidation* Available at: [http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5\\_49\\_mech.dat](http://c3.nuigalway.ie/media/researchcentres/combustionchemistrycentre/files/mechanismdownloads/nc5_49_mech.dat) (accessed 20 August 2019).
29. *ANSYS Chemkin Enterprise* Available at: <https://www.ansys.com/products/fluids/ansys-chemkin-enterprise> (accessed 20 August 2019)
30. *Kintech lab chemical work bench* Available at: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench> (accessed 20 August 2019)
31. Belyayev A.A., Nikitin A.V., Toktaliyev P.D. Analysis of literary models of methane oxidation at moderate temperatures. *Goreniye i vzryv*, 2018, vol. 11, no. 1, pp. 19-26 (In Russian).
32. Connaire M.O., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J., Westbrook C.K. A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation. *Int. Journal of Chemical Kinetics*, 2004, vol. 36, pp. 603-622.
33. Frassoldati A., Faravelli T., Ranzi E. The ignition, combustion and flame structure of carbon monoxide/hydrogen mixtures. Note 1: Detailed kinetic modeling of syngas combustion also in presence of nitrogen compounds. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 2007, vol. 32, pp. 3471-3485.
34. Konnov A.A. On the role of excited species in hydrogen combustion. *Comb. Fl.*, 2015, vol. 162, pp. 3755-3772.
35. Troshin K.YA., Borisov A.A., Rakhmetov A.N., Arutyunov V.S. The burning rate of methane-hydrogen mixtures at elevated pressures and high temperatures. *Khimicheskaya fizika*, 2013, vol. 32, no. 5, pp. 76-87 (In Russian).
36. Arutyunov V.S., Rudakov V.M., Savchenko V.I. Kinetics of the partial oxidation of alkanes at high pressures. Oxidation of methane in reactors with a surface of stainless steel and quartz. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*, 2002, vol. 36, no. 5, pp. 518-523 (In Russian).
37. Arutyunov V. *Direct methane to methanol: foundations and prospects of the process*. Amsterdam, Elsevier B.V. Publ., 2014.
38. Borisov A.A., Troshin K.YA., Skachkov G.I. The effect of hydrogen additives on the self-ignition of rich oxygen methane-propane mixtures. *Khimicheskaya fizika*, 2014, vol. 33, no. 12, pp. 45-48 (In Russian).
39. Sarathy S.M., Westbrook C.K., Pitz W.J., Mehl M., Togbe C., Dagaut P., Wang H., Oehlschlaeger M., Nlemann U., Seshadri K., Veloo P.S., Ji C., Egolfopoulos F., Lu T. Comprehensive chemical kinetic modeling of the oxidation of C8 and larger n-alkanes and 2-methylalkanes. *Lawrence Livermore National Laboratory*, 2011, no. LLNL-JRNL-474853.
40. Basevich V.YA., Belyayev A.A., Posvyanskiy V.S., Frolov S.M. Kinetic nature of blue flames with self-ignition of methane. *Khimicheskaya fizika*, 2014, vol. 33, no. 5, pp. 40-46 (In Russian).
41. Wang J., Huang Z., Tang C., Miao H., Wang X. Numerical study of the effect of hydrogen addition on methane-air mixtures combustion. *Int. J. Hydr. En.*, 2009, vol. 34, pp. 1084 - 1096.
42. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of C1-C4 alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments. *Advances in Chemical Engineering*, 2007, vol. 32, pp.171-263.
43. Nikitin A.V., Troshin K.YA., Belyayev A.A. Gas engine fuel of associated petroleum gas. Selective oxy cracking of heavy APG components. *NefteGazoKhimiya*, 2018, no. 3, pp. 23-34 (In Russian).
44. Arutyunov V., Troshin K., Nikitin A., Belyayev A., Arutyunov A., Kiryushin A., Strekova L. Selective oxy cracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chem. Eng. J.*, 2019. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ / INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Арутюнов Владимир Сергеевич**, д.х.н., проф., завлабораторией окисления углеводородов, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. Иностраный член Национальной академии наук Республики Армения.

**Беляев Андрей Александрович**, к.ф.-м.н., в.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**Трошин Кирилл Яковлевич**, д.ф.-м.н., г.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**Арутюнов Артем Владимирович**, н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**Царенко Алексей Александрович**, магистрант МФТИ, инженер-исследователь, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**Никитин Алексей Витальевич**, к.х.н., с.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

**Vladimir S. Arutyunov**, Dr. Sci. (Chem.), Prof., Head of Laboratory of Hydrocarbon Oxidation, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS). Foreign member of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia.

**Andrey A. Belyayev**, Cand. Sci., (Ph.-m.), Leading Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS).

**Kirill YA. Troshin**, Dr. Sci. (Ph.-m.), Chief Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS).

**Artem V. Arutyunov**, Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS).

**Aleksey A. Tsarenko**, Undergraduate, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS).

**Aleksey V. Nikitin**, Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of Russian Academy of Sciences (RAS).