Предисловие

15 апреля 2021 года научная общественность России и мира будет отмечать 125-летие со дня рождения лауреата Нобелевской премии, академика, дважды Героя Социалистического Труда Николая Николаевича Семёнова – создателя Института химической физики и основателя научного центра в г. Черноголовке, одного из руководителей советского Атомного проекта.

Юбилей лауреата Нобелевской премии академика Н.Н. Семенова, великого естествоиспытателя XX века – знаменательное событие для всего мирового научного сообщества. Своими открытиями и неутомимой научно-организационной, педагогической и общественной деятельностью академик Н.Н. Семенов, один из признанных создателей химической физики, внес неоценимый вклад в развитие физики, химии и биологии.

Николай Николаевич Семёнов является создателем уникальной, не имеющей мировых аналогов научной школы, из которой вышли сотни выдающихся ученых, среди которых около 50 только членов Академии наук. При его непосредственном участии создан ряд крупных научных и учебных центров в России и странах СНГ. Он является одним из основателей Московского физико-технического института, создателем кафедр химической физики в МГУ и МИФИ.

Огромную роль академик Н.Н. Семенов сыграл в создании кафедры «Химической кинетики и горения» Казахского национального университета им. аль-Фараби и Института проблем горения. Тесные и плодотворные научные контакты с руководимым им Институтом химической физики дали возможность многим научным сотрудникам Института проблем горения проводить обсуждение своих научных работ на семинарах Института химической физики. При поддержке Н.Н. Семенова и его учеников и коллег академиков Я.Б. Зельдовича и А.Г. Мержанова в Алма-Ате были проведены Всесоюзные симпозиумы по горению и взрыву (1980 г.) и по структурной макрокинетике (1984 г.).

В связи с предстоящим Юбилеем журнал «Горение и Плазмохимия» начинает публикацию серии обзоров членов Редколлегии по направлениям, связанным с современным развитием идей академика Н.Н. Семенова. Серию открывает обзор сотрудников Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук под руководством заведующего лабораторией, профессора Владимира Сергеевича Арутюнова «Влияние состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени».

Влияние состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени

В.С. Арутюнов, К.Я. Трошин, А.А. Беляев, А.В. Арутюнов, А.В. Никитин, Л.Н. Стрекова

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991, Россия, г. Москва, Косыгина, 4

Дата поступления:
4 мая 2020

Принято на печать:
8 июня 2020

Доступно онлайн:
30 июня 2020

УДК: 546.05+661.183.2

АННОТАЦИЯ

Представлен обзор результатов экспериментальных исследований и кинетического анализа самовоспламенения смесей метана с алканами C_2–C_6, водородом и рядом других газов в диапазоне температур 700–1000 К и давлений 1–15 атм, при которых возможно их нежелательное самовоспламенение в ДВС с искровым зажиганием. Показано, что, несмотря на большое различие в реакционной способности алканов C_2–C_6 влияние их добавок на задержку воспламенения метана практически одинаково. Для многокомпонентных метан-алкановых смесей задержка самовоспламенения определяется суммарной концентрацией алканов и практически не зависит от ее детального состава. Это позволило получить аналитические зависимости для расчета задержки самовоспламенения сложных метан-алкановых смесей. Показано существенное различие в температурной зависимости задержки самовоспламенения метана, водорода и их смесей, связанное с принципиальными отличиями в механизмах их окисления.

Ключевые слова: газомоторное топливо, задержка воспламенения, нормальная скорость горения, природный газ, попутный газ, сложные газовые смеси, алканы, водород.

Введение

Природный газ входит в тройку основных первичных источников, на которых базируется мировая энергетика, с очевидной перспективой уже в недалеком будущем стать явным лидером [1]. Эта уверенность базируется на его огромных нетрадиционных ресурсах, таких как сланцевый газ, газы трудно проницаемых пород, газовые гидраты, угольный метан и другие [2, 3]. Нужно также учитывать возможность получения углеводородных газов из возобновляемых источников, например, биогаза.

Возможность более широкого использования углеводородных газов различного состава и происхождения в энергетике, в том числе все более популярной локальной энергетике малых мощностей [4], а также в качестве топлива для различных видов транспорта, требует четкого представления о зависимости основных параметров, определяющих воспламенение и горение разнообразных углеводородных газов, от их состава.

Основными типами энергоустановок в современной энергетике малых мощностей являются установки с газопоршневыми приводами, а в энергетике средних мощностей – газовые турбины. Эти же типы двигателей доминируют и на транспорте. Уже в 2016 году в мире насчитывалось почти 25 млн автомобилей, работающих на компримированном природном газе (КПГ), что составляло ~1,4 % мирового автопарка. В настоящее время производители газопоршневых и газотурбинных электростанций и двигателей для транспорта ориентируются на использование сухого природного газа, поставляемого магистральными трубопроводами или в виде сжиженного природного газа (СПГ). Это практически исключает возможность использовать в локальной энергетике и на транспорте местные газовые ресурсы, такие как сырой природный газ, попутный нефтяной газ (ПНГ), нефтезаводские газы, биогаз и другие, состав которых может значительно отличаться от состава магистрального газа [5].

Если не рассматривать механические примеси, влагу и серосодержащие соединения, очистка любого газа от которых обязательна, то основными

компонентами природных газов, помимо метана, являются его гомологи C^{2+}, азот и CO_2 [6]. В ПНГ содержание гомологов метана C^{2+} может достигать десятки процентов. В биогазе значительна концентрация CO_2 и азота. Нефтезаводские газы могут содержать большие концентрации H_2, CO, этилена и других непредельных углеводородов. Кроме того, сейчас широко обсуждается возможность повышения экологических и энергетических характеристик газового топлива за счет добавления водорода или синтез-газа (смесь CO и H_2). Рассматриваются и такие, кажущиеся пока экзотическими, возможности, как применение в качестве экологически чистого транспортного топлива метан-аммиачных смесей [7]. Поскольку естественные примеси и специальные добавки этих соединений в различных углеводородных газах могут варьироваться в очень широких пределах и в самых разнообразных сочетаниях, необходимо ясное представление об их влиянии, в том числе взаимном, при одновременном присутствии нескольких компонентов, на характеристики газового топлива.

Особенно эта проблема актуальна для газомоторного топлива, используемого в газопоршневых двигателях, и выработки соответствующих требований к его подготовке. Примесь тяжелых алканов с низкими октановыми числами (ОЧ) или метановыми числами (МЧ, MN) и высокой низшей теплотой сгорания $Q_н$ делает углеводородные газы склонными к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности газопоршневого двигателя (ГПД), вынуждая работать со снижением нагрузки (дерейтингом) на 20–30% и более. Для компенсации дерейтинга на электростанциях приходится устанавливать дополнительные мощности, существенно повышая тем самым капитальные затраты. Кроме того, присутствие тяжелых алканов в газовом топливе повышает смоло- и сажеобразование в двигателе, снижая ресурс его работы [8, 9].

Для обеспечения возможности работы энергетического оборудования в номинальном режиме и достижения заявленных характеристик производители ГПД предъявляют определенные требования к качеству топливного газа: содержание метана более 70 % об., низшая теплота сгорания $Q_н$ = 30–36 МДж/м^3, плотность 0,7–1,2 кг/м^3 [10]. Среди прочих требований важнейшей характеристикой газомоторного топлива считается метановое число [11], характеризующее его антидетонационные свойства. Низкие значения MN существенно снижают мощность ГПД [12] и сокращают срок его службы вследствие повышенного износа. Например, компания Cummins Westport гарантирует штатную работу своих двигателей лишь при использовании газового топлива с MN более 65, а для некоторых типов – и более 75 [13]. Только при выполнении этих условий производитель гарантирует достижение номинальных значений мощности и КПД. В то же время, например попутный газ, обычно имеет MN заметно ниже 52 и низшую теплоту сгорания выше 40 МДж/м^3.

Важнейшими количественными характеристиками, определяющими склонность топлива к воспламенению и режим его горения, являются задержка самовоспламенения τ и нормальная скорость горения U_n. К сожалению, до сих пор в литературе крайне малочисленны работы по влиянию на эти параметры состава газового топлива, например, примеси даже ближайших гомологов метана, всегда присутствующих в реальном газе. В обзоре рассмотрены результаты экспериментальных исследований и компьютерного моделирования влияния наиболее важных примесей, таких как алканы C^{2+}, водород, инертные компоненты N_2, CO_2, H_2O, а также непредельные соединения (C_2H_4) на самовоспламенение и горение метана, основного компонента природных газов.

Влияние алканов C^{2+} на самовоспламенение метана

Наиболее существенное влияние на топливные характеристики углеводородных газов большинства природных источников оказывает присутствие в них гомологов метана. При наличии значительного числа работ, посвященных задержке самовоспламенения индивидуальных легких алканов C_2–C_4 и отдельных конкретных составов природного газа, сколько-нибудь систематических исследований влияния примеси алканов на задержку самовоспламенения метана нам обнаружить не удалось. Помимо того, что имеющаяся в литературе информация о задержках самовоспламенения углеводородных газов относится в основном к индивидуальным алканам, она получена преимущественно методом ударных волн [14–16], либо с использованием машин быстрого сжатия [16–18], т.е. при высоких температурах и давлениях в сильно разбавленных инертными газами смесях. Отмечается монотонное сокращение задержки воспламенения алканов с ростом температуры, т.е. достаточно высокая энергия активации этого процесса, а также высокая чувствительность к случайным неопределенностям в экспериментальных условиях, особенно при низких температурах. Например, в [19] сообщается, что вблизи 880 K разброс измеряемых величин задержки воспламенения достигал ±50 %.

В то же время проведенное недавно кинетическое моделирование показало, что самовоспламенение многокомпонентных смесей алканов в условиях двигателя внутреннего сгорания (ДВС) происходит в диапазоне температур примерно от 500 до 900 K

*Ответственный автор
E-mail: v_arutyunov@mail.ru (В.С. Арутюнов).

© 2020 Институт проблем горения.
Издательство «Қазақ университеті»

и при давлениях, значительно ниже достигаемых в верхней мертвой точке (ВМТ) рабочего цикла ДВС [20]. Поэтому с практической точки зрения больший интерес представляют результаты, полученные для диапазона до 1000 К и при относительно невысоких давлениях. Для этих условий удобен экспериментальный метод статического реактора (метод бомбы высокого давления), который был использован нами в работах [21–24].

Для восполнения пробела в информации о самовоспламенении метан-алкановых смесей была выполнена серия работ [21–23], посвященных самовоспламенению бинарных смесей метана с алканами C_3–C_5 в области умеренных, менее 1000 К, температур. А в работе [24] были представлены результаты исследования задержки самовоспламенения газовых смесей, содержащих до 10% примеси одного, двух и более нормальных алканов C_2–C_6. Среди других исследований на эту тему можно также отметить работы [25–27].

Учитывая большой разброс между результатами, полученными различными авторами в пределах даже одной методики и близких экспериментальных параметров, количественное сопоставление результатов, полученных различными методами и в различных условиях, малопродуктивно. Поэтому в данном обзоре сделан упор на выявление основных закономерностей, связанных с влиянием различных членов ряда легких алканов на задержку воспламенения метана.

В [21–24] были проведены систематические исследования самовоспламенения бинарных, тройных и более сложных смесей метана с небольшими добавками этана, пропана, бутана, н-пентана и н-гексана в области относительно низких температур T = 523–1000 K при начальном давлении P_0 = 1 атм и коэффициенте избытка топлива φ = 1,0. В указанном диапазоне температур были определены концентрационные и температурные зависимости задержки самовоспламенения метана и его бинарных смесей с алканами C_2–C_6. В качестве характерного примера на рис. 1 представлена зависимость задержки самовоспламенения метан-этановых смесей от концентрации этана в топливе при температурах 900 и 950 К.

Аналогичные зависимости были получены для бинарных смесей метана со всеми алканами C_2–C_6. Поскольку для всех алканов C_2–C_6 уже при их добавке к метану в 10% значение задержки самовоспламенения практически совпадает с этой величиной для самого алкана (рис. 1), исследования были ограничены смесями, содержащими до 10% добавок более тяжелых алканов к метану. Для смесей метана с гексаном по техническим причинам этот диапазон был ограничен 2,5%. На рис. 2 представлен сводный график, показывающий, что зависимость задержки самовоспламенения τ всех бинарных метан-алкан-воздушных смесей от концентрации углеводородной добавки имеет практически идентичный вид. Более того, несмотря на существенные различия в длине углеродного скелета указанных алканов и их реакционной способности [28, 29], получены достаточно близкие значения. Для всех C_2–C_6 алканов их добавка уже на уровне 1% в два-три раза снижает задержку воспламенения метана. А добавка в 10%, как уже отмечалось, делает задержку воспламенения смеси практически неотличимой от задержки воспламенения самого добавляемого углеводорода.

Что касается температурной зависимости задержки воспламенения, то в ряду C_1–C_5 углеводородов, вопреки естественным ожиданиям, основанным на известных данных об относительной реакционной способности этих углеводородов [28, 29], энергия активации задержки воспламенения индивидуальных алканов C_1–C_4 меняется немонотонно, демонстрируя

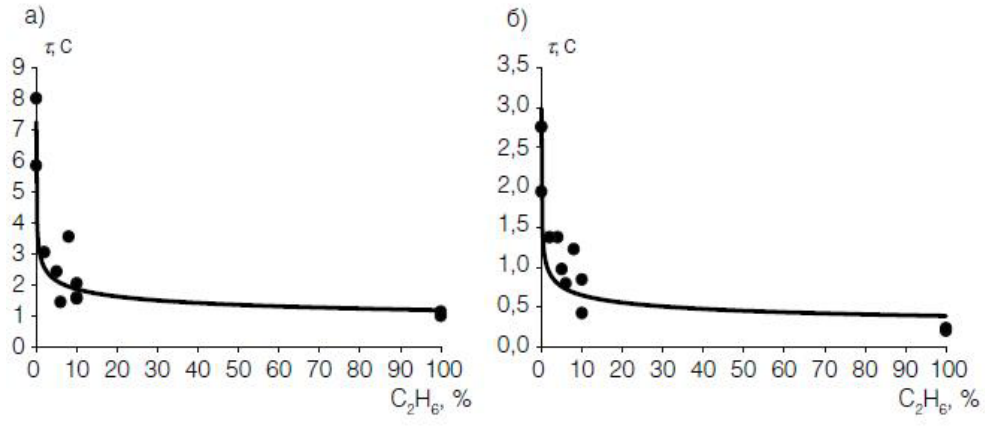


Рис. 1. Зависимость задержки самовоспламенения τ метан-этановых смесей от концентрации этана при температурах 900 К (а) и 950 К (б), P0 = 1 атм, φ = 1 [9, 24]

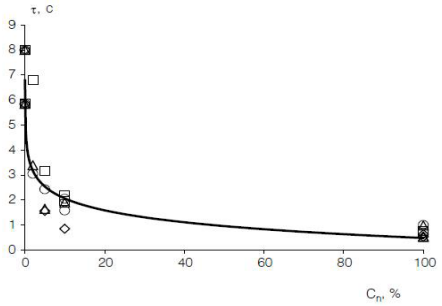


Рис. 2. Зависимость задержки самовоспламенения τ бинарных метан-алкановых смесей от концентрации добавленного алкана Cn: ◊– этан, □ – пропан, ● – н-бутан, ▲ – н-пентан. T = 900 К, P_0 = 1 атм, φ = 1 [9, 24]

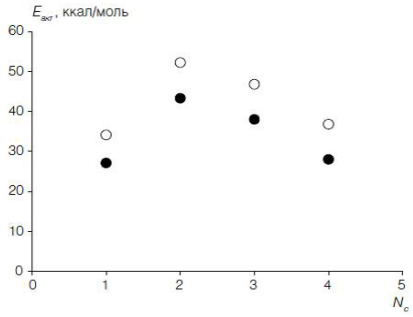


Рис. 3. Зависимость энергии активации задержки воспламенения индивидуальных алканов C_1–C_4 от числа углеродных атомов N_c в молекуле алкана. Приведены результаты двух различных серий экспериментов [9, 24]

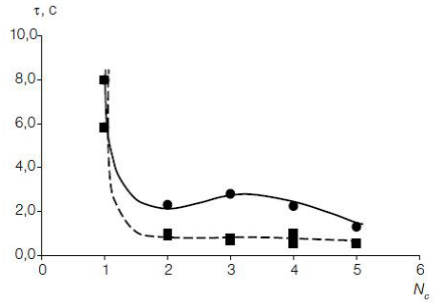


Рис. 4. Зависимость задержки воспламенения смесей алканов C_1–C_5 с воздухом (■, пунктирная линия) и бинарных метан-алкановых смесей с воздухом при концентрации добавленного к метану углеводорода C_n = 10% (●, сплошная линия) от числа углеродных атомов N_c в молекуле добавленного алкана. T = 900 К, P_0 = 1 атм, φ = 1. Точки представляют усредненные значения 2-х отдельных экспериментов [9, 24] T = 900 К, P_0 = 1 атм [9, 24]

явный экстремум для этана (рис. 3). Хотя по существующим представлениям более естественно было бы ожидать, что энергия активации задержки воспламенения этана будет ниже, чем метана.

Как видно из представленных на рис. 3 данных, даже для пропана энергия активации задержки воспламенения выше энергии активации задержки воспламенения метана. И только энергия активации задержки воспламенения н-бутана примерно сравнивается с энергией активации задержки воспламенения метана. О такой экстремальной зависимости энергии активации задержки воспламенения легких алканов в литературе до сих пор не сообщалось. Представленные на рис. 3 данные отражают естественный разброс в определении задержки воспламенения, получаемой в разных сериях экспериментов, и связанной как со стохастическим характером процесса воспламенения, так и наличием трудноучитываемых изменений поверхности реактора. Отсутствие на рис. 3 данных для пентана и гексана связано с явным влиянием явления отрицательного температурного коэффициента (ОТК) скорости реакции [29] на температурную зависимость окисления этих алканов в исследуемом температурном диапазоне, что делает выбор значения $E_{акт}$ для них фактически произвольным.

Несмотря на идентичный характер влияния добавок различных легких алканов на задержку самовоспламенения метана, можно отметить определенные индивидуальные отличия. Вопреки естественным ожиданиям и определенному выше порядку изменения энергии активации задержки самовоспламенения в ряду C_2–C_4 углеводородов (рис. 3), наибольшее снижение задержки воспламенения в бинарных смесях вызывали добавки этана (рис. 4, сплошная линия). Снижение задержки самовоспламенения при добавлении такого же количества пропана и бутана заметно ниже. И только добавки пентана вызывают задержку воспламенения немного ниже, чем этана. Такое поведение было характерно во всем диапазоне концентраций добавляемых углеводородов от 1 до 10%. Полученная немонотонная зависимость влияния добавок C_2–C_5 углеводородов на задержку воспламенения метан-воздушных смесей от числа атомов углерода в молекуле добавляемого алкана нетривиальна и требует дополнительного кинетического анализа. Это тем более удивительно, что для индивидуальных алканов C_2–C_5 в тех же условиях наблюдаемая задержка самовоспламенения была практически одинакова (рис. 4, пунктирная кривая).

Следует отметить, что аномальное поведение этана в ряду алканов отмечено и при высоких температурах. Определенные в [14] методом ударных волн задержки воспламенения этана оказались значительно короче, чем других алканов, включая метан и пропан. Эксперименты проводили в смесях, разбавленных примерно на 80 % аргоном, в диапазоне температур 1200–1900 К. При этом энергия активации воспламенения метана (около 50 ккал/моль) была заметно выше, чем для этана,

пропана и бутана (≈40 ккал/моль) и тем более пентана (≈37 ккал/моль). В [15] сообщалось, что при одинаковом эквивалентном соотношении, температуре и давлении измеренные задержки воспламенения смесей $CH_4/O_2/Ar$ примерно в 15 раз больше, чем для смесей $C_3H_8/O_2/Ar$, и в 100 раз больше, чем для смесей $C_2H_6/O_2/Ar$. То есть задержка воспламенения разбавленных смесей этана с кислородом и аргоном в несколько раз ниже, чем таких же смесей более реакционноспособного пропана.

Тем не менее, как следует из данных, представленных на рис. 4, в первом приближении влияние добавок всех легких алканов C_2–C_5 на величину задержки самовоспламенения метан-алкан-воздушных смесей очень близко, что позволяет описывать его в рамках единой аналитической зависимости

$$\tau = A\ exp\left(\frac{B}{T_0}\right)\gamma X^{\upsilon},$$

где A=3.46*10^{-7} с и B=1.52*10^4 К, а значения коэффициентов γ и υ зависят от числа атомов углерода n в молекуле алкана и за исключением пропана от начальной температуры T_0 [30].

Для выяснения совместного влияния алканов на задержку самовоспламенения сложных газовоздушных смесей были исследованы задержки самовоспламенения тройных и более сложных метан-алкановых смесей при одинаковой суммарной концентрации добавляемых алканов 10%, но различном соотношении между ними (рис. 5).

Как можно видеть, для всех смесей, содержащих в метане примесь около 10% более тяжелых алканов, задержки самовоспламенения различаются незначительно, в пределах, не превышающих экспериментальной ошибки их определения. То

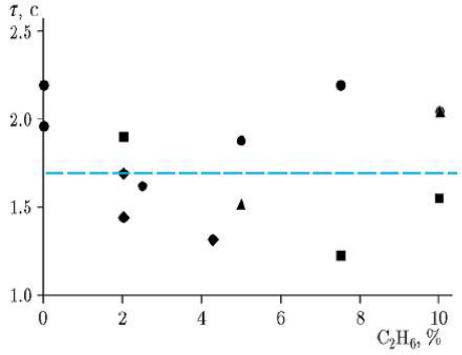


Рис. 5. Зависимость задержки самовоспламенения метан-этан-пропановых (●), метан-этан-бутановых (■), метан-этан-пентановых (▲) смесей и многокомпонентных смесей (◆) от концентрации в них этана: [CH4] = 90 %, Σ[CnH2n+2] = 10 %; T = 900 K, P0 = 1 атм, φ = 1 [24]

есть влияние длины углеродного скелета (числа атомов С в добавляемых углеводородах) в первом приближении, можно считать незначительным. С учетом большого различия в реакционной способности легких алканов это неожиданно и тоже требует более подробного кинетического анализа.

Полученные значения энергии активации задержки самовоспламенения всех таких смесей, содержащих добавку около 10% более тяжелых алканов к метану, также несильно различаются и лежат в диапазоне 40 ± 10 ккал/моль [9, 24], характерном для энергии активации задержки воспламенения этана, пропана и бутана [14]. При этом какой-либо регулярной зависимости энергии активации задержки самовоспламенения таких сложных смесей от соотношения концентраций добавляемых к метану алканов (при постоянстве их суммарной концентрации) выявлено не было.

Необходимо специально отметить, что проведенное в [9, 24, 31] кинетическое моделирование самовоспламенения в воздухе в указанном диапазоне температур и давлений как индивидуальных алканов C_1–C_5, так и их бинарных и сложных смесей показало вполне удовлетворительное согласие с полученными в этих работах экспериментальными результатами. Моделирование было выполнено с использованием детального механизма [32], зарекомендовавшего себя как один из наиболее адекватных на сегодня механизмов для описания процессов окисления углеводородов C_1–C_5 при умеренных температурах и давлениях. Таким образом, учитывая сложность практического определения моторных характеристик газовых топлив, в настоящее время можно говорить о возможности достаточно надежной расчетной оценки моторных характеристик сложных углеводородных смесей и реальных природных газов на основе аналитических расчетов [30] или более точного детального кинетического моделирования [9, 24].

Необходимо обратить внимание на возможность изменения относительного влияния различных алканов в разных температурных интервалах [9]. Это показывает, что относительное влияние различных алканов на моторные характеристики газового топлива может зависеть от конкретного типа двигателя и режима его работы.

Задержка самовоспламенения метан-водородных смесей

Использование водорода в качестве топлива, не вызывающего проблем с загрязнением окружающей среды, обсуждается уже давно. Однако, несмотря на очевидные экологические достоинства водорода, его использование в энергетике и на транспорте

пока не выходит за рамки экспериментальных работ. Основными проблемами, сдерживающими более широкое использование водорода на автотранспорте и не только (реализацию концепции «водородной энергетики») считаются отсутствие инфраструктуры для транспортировки и хранения больших объемов водорода и проблема хранения необходимого объема водорода на борту транспортного средства. Кроме того, принципиальной проблемой является возможность производства огромного объема водорода, сопоставимого с объемом мирового потребления автомобильного топлива, превышающего 3 млрд т/год [33].

Учитывая все еще остающиеся нерешенными некоторые проблемы использования электрохимических генераторов тока (ЭХГ), в ближайший период, видимо, более реальна концепция работающих на водороде ДВС как переходного звена к будущему более широкому и разнообразному использованию водорода на транспорте. Основой реализации данной концепции может быть полная или частичная конверсия в водород непосредственно на борту транспортного средства более энергоемких и легко хранимых продуктов (жидких углеводородов, спиртов, эфиров, метана, сжиженных углеводородных газов). Это делает актуальным исследование процессов воспламенения метан-водород-воздушных смесей в условиях, соответствующих возможности их нежелательного самовоспламенения перед фронтом пламени в рабочем цикле ДВС, то есть выявление склонности таких смесей к возникновению детонационного режима работы двигателя.

Необходимо сразу отметить, что в метановой шкале, принятой для определения детонационной стойкости газовых топлив, водород, наряду с метаном, принимается за референтное газовое топливо, причем 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 [34], но и имеет, по литературным данным, ОЧИ выше 130, а ОЧМ – 60 [34]. Перспективы более широкого использования водорода и водородсодержащих смесей в качестве моторного топлива делают необходимым тщательный анализ процессов воспламенения и горения таких смесей в условиях, максимально приближенных к условиям в рабочем цикле ДВС.

Задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей были экспериментально исследованы нами методом бомбы высокого давления 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% [30, 35, 36]. 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. 6, достаточно хорошо описывается аррениусовской зависимостью

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

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

При высоких температурах с увеличением содержания водорода в смеси задержка

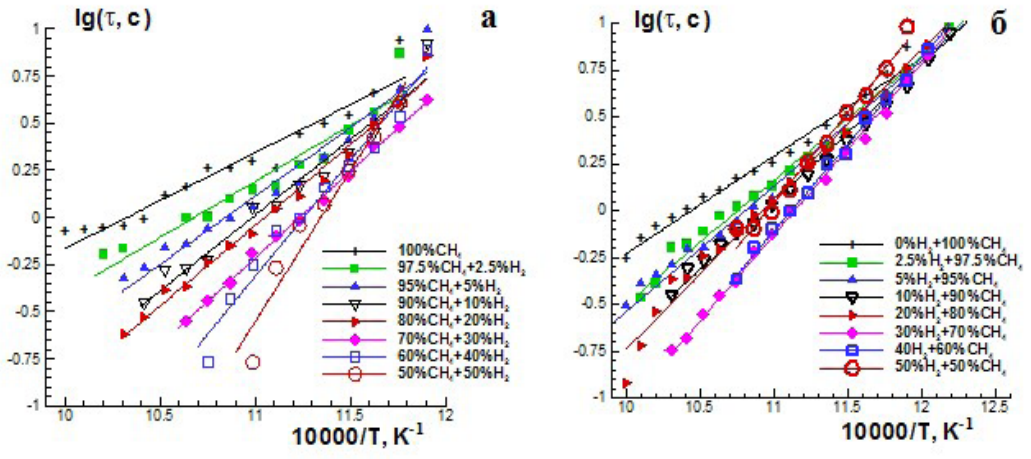


Рис. 6. Температурная зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей. а) P_0 = 1.0–1.1 атм; б) P_0 = 3.0–3.2 атм.

самовоспламенения существенно снижается, то есть водород промотирует воспламенение метана. Однако при низких температурах Т <850 К промотирующий эффект выражен слабо, если вообще можно говорить о его наличии (рис. 6). С увеличением концентрации водорода эффективная энергия активации задержки самовоспламенения метан-водородных смесей увеличивается, однако это сопровождается одновременным уменьшением значения предэкспоненциального множителя А в аррениусовском выражении, описывающем температурную зависимость задержки самовоспламенения (рис. 7). Следствием роста энергии активации является повышение чувствительности смеси к изменению температуры и, следовательно, снижение ее детонационной стойкости.

Кинетическое моделирование хорошо описывает воспламенение метан-водородных смесей [30,35,36]. Расчеты для атмосферного давления и температур в диапазоне 800–1000 К показывают крайне сложный и интересный характер поведения таких смесей (рис. 8 и 9). При низких температурах Т <850 К водород слабо промотирует самовоспламенение метана, однако с повышением 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 (рис. 8, кривая 1; рис. 9, кривая 1), что хорошо согласуется с экспериментальными результатами [15, 36]. Но при температурах выше 850 К для метан-водородных смесей с высокой концентрацией водорода в смеси [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 (рис. 9, кривая 5).

Таким образом, при атмосферном давлении для метан-водородных смесей с концентрацией водорода [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 (рис. 9, кривые 3–5). Для смесей с концентрацией водорода до 40% об. эта энергия активации с повышением температуры монотонно снижается и при

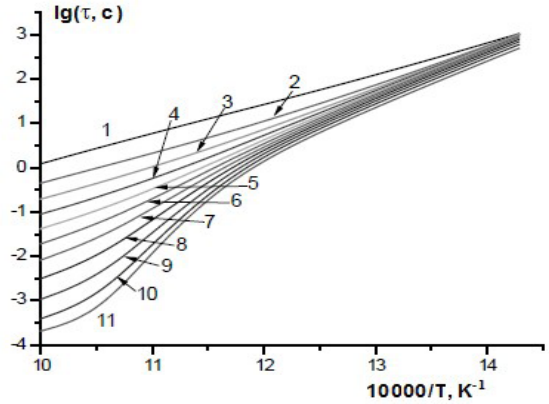


Рис. 8. Расчетная температурная зависимость задержки воспламенения стехиометрических смесей CH_4–H_2–воздух от начальной температуры при разных концентрациях H_2 (%): 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 40 (5), 50 (6), 60 (7), 70 (8), 80 (9), 90 (10), 100 (11). P0 = 1 атм

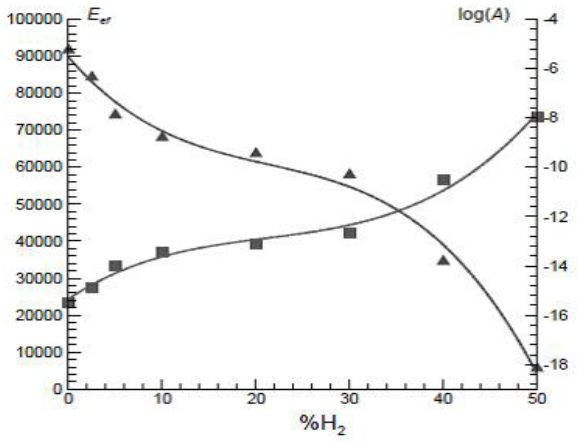


Рис. 7. Зависимость эффективной энергии активации Eef и предэкспоненциального множителя А в аррениусовском выражении для задержки самовоспламенения метан-водородных смесей от концентрации в них водорода

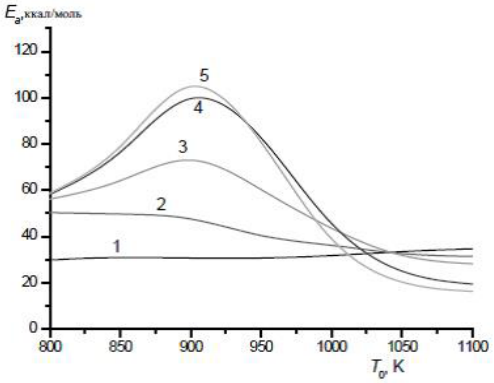


Рис. 9. Расчетная температурная зависимость энергии активации задержки воспламенения стехиометрических смесей CH_4–H_2–воздух E_a от начальной температуры Т0 при различных концентрациях H_2 (%): 0 (1), 40 (2), 70 (3), 90 (4), 100 (5). P_0 = 1 атм.

Т > 1100 К становится ниже, чем для метана (рис. 9, кривая 2). Для всех метан-водородных смесей, а также для самого водорода при Т > 1100 К энергия активации задержки самовоспламенения ниже, чем для метана, при этом она тем ниже, чем выше содержание водорода в смеси (рис. 9).

Резкое изменение характера зависимости энергии активации задержки самовоспламенения для водорода и смесей с его высоким содержанием в области Т > 900 К (рис. 8, 9) 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 стехиометрических метан-водород-воздушных смесей от содержания в них водорода (рис. 10). 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. 10). Учитывая многочисленные факторы, вносящие ошибки в экспериментальное определение температуры воспламенения, результаты моделирования можно считать хорошо согласующимися с полученные для T_0 = 900 К экспериментальными результатами (рис. 10). Таким образом, моделирование полностью подтверждает экспериментальные данные, показывающие, что при концентрации водорода в метане менее 50% его присутствие слабо сказывается на воспламенении

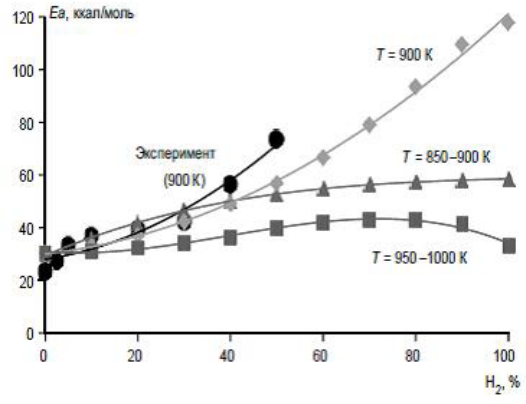


Рис. 10. Зависимость энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метан-водородных смесей от содержания в них водорода при P_0 = 1 атм. (●) – экспериментальные результаты (T_0 = 900 К). Расчет при Т0 (К) 850–900 (▲), 900 (♦) и 950–1000 (■)

смеси.

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

$CH_4 + O_2 \leftrightarrow CH_3^\bullet + HO_2^\bullet$ (1),

которая равна ~57 ккал/моль, может объясняться разветвленно-цепным характером процесса в этом температурном диапазоне. При температурах ниже 900 К эффективная энергия активации задержки самовоспламенения повышается с увеличением концентрации водорода в смеси (рис. 10), что формально можно трактовать как проявление ингибирующего влияния водорода на самовоспламенение метана в этом диапазоне температур. Сильное различие в поведении смесей с высоким и низким содержанием водорода, видимо, является следствием существенных различий в низкотемпературных (Т < 900 К) механизмах окисления метана и водорода.

При температурах ниже 900 К ведущую роль в окислении метана играют метилпероксидные радикалы $CH_3OO^\bullet$, образующиеся в равновесной реакции

$CH_3^\bullet + O_2 \rightarrow CH_3OO^\bullet$ (2)

Именно их последующие реакции приводят к образованию метилпероксида CH3OOH и последующему вырожденному разветвлению цепей при его распаде на радикалы [36, 38]:

$CH_3OOH \rightarrow CH_3O^\bullet + OH^\bullet$ (3)

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 [37, 38]. 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

$H_2 + O_2 \leftrightarrow H^\bullet + HO_2^\bullet$ (4)

приводит к образованию радикалов $HO_2^\bullet$ и

атомов $H^{\bullet}$, а последние в реакции, аналогичной реакции (3), также приводят к гидропероксидным радикалам $HO_2^{\bullet}$. Но в отличие от метилпероксидных радикалов гидропероксидные радикалы $HO_2^{\bullet}$ при температурах ниже 900 К малоактивны и преимущественно погибают при рекомбинации

$$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (5),$$

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

$$H_2O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad (6),$$

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

$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + O^{\bullet\bullet} \quad (7),$$

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

$$CH_3^{\bullet} + H_2 \rightarrow CH_4 + H^{\bullet} \quad (8),$$

$$H^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\bullet} + M \quad (9),$$

и далее по реакции (5) с образованием относительностабильноговэтихусловияхпероксида водорода. Видимо, именно этим объясняется отмеченный нами почти трехкратный рост эффективной энергии активации при увеличении концентрации водорода в метан-водород-воздушных смесях. Косвенным подтверждением этого является быстрое увеличение максимальной концентрации пероксида водорода с увеличением начальной концентрации водорода при окислении метан-водородных смесей в области низких температур ~800 К.

Однако по мере повышения температуры и активность гидропероксидных радикалов $HO_2^{\bullet}$, и скорость распада пероксида водорода растут. В области Т ~900 К скорость распада пероксида водорода становится достаточно высокой, и его концентрация быстро падает с увеличением температуры. Поэтому при температурах выше 900 К рекомбинация пероксидных радикалов $HO_2^{\bullet}$ перестает ингибировать процесс, что приводит к существенному изменению механизма и, соответственно, режима окисления водорода и смесей с его высоким содержанием. Эта температурная область принципиального изменения механизма процесса получила в литературе наименование «H_2O_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 (рис. 8).

Уникальное свойство метана обеспечивать разветвленно-цепной характер процесса окисления при относительно низких температурах принципиально отличает его низкотемпературное 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 высокую энергию активации зарождения радикалов, эффективная энергия активации задержки его самовоспламенения при невысоких температурах ниже, чем энергия активации задержки самовоспламенения водорода, этана, пропана и даже бутана [21–24]. 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 (рис. 9). И вполне естественно, что в силу более низкой энергии разрыва связи H–H по сравнению с энергией разрыва связи CH_3–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 мольная 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 достижения термодинамически равновесного состава продуктов.

В отличие от метана, кинетика изменения концентрации которого остается качественно одинаковой во всем диапазоне изменения начальных температур $800 \leq T_0$ (К) ≤ 1000 и концентраций водорода в топливе $0 \leq [H_2]0$ (% об.) ≤ 90, поведение водорода по мере изменения его концентрации в смеси существенно меняется. На рис. 11 представлено изменение концентрации водорода

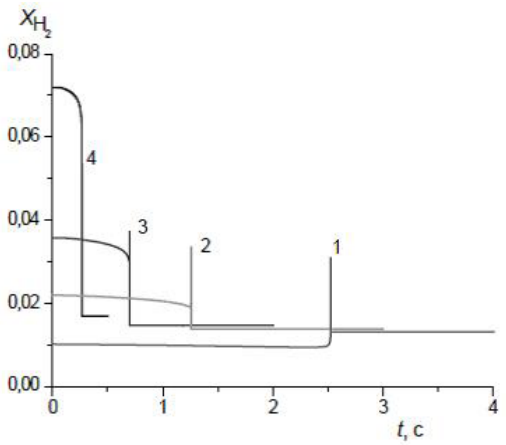


Рис. 11. Зависимость энергии активации задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических метан-водородных смесей от содержания в них водорода при $P_0 = 1$ атм. (●) – экспериментальные результаты ($T_0 = 900$ K). Расчет при T_0 (K) 850–900 (▲), 900 (♦) и 950–1000 (■)

при $T_0 = 900$ K и различных значениях $[H_2]0$. При $0 \leq [H_2]_0$ (% об.) ≤ 30 после небольшого плавного спада перед воспламенением в момент воспламенения наблюдается резкий всплеск концентрации водорода, которая затем стремительно снижается до некоторого стационарного значения. С увеличением доли H_2 в исходной смеси величина пиковой концентрации водорода уменьшается, 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 XH_2 становится малозаметным, а при $[H_2]0 = 50\%$ (рис. 11, кривая 4) пик совсем не виден, и кривая изменения концентрации водорода становится подобной кривой изменения концентрации метана, оставаясь таковой при дальнейшем увеличении начального содержания водорода. С изменением T_0 картина качественно не изменяется, но с увеличением начальной температуры пиковая концентрация водорода увеличивается.

Появление пика концентрации водорода объясняется конкуренцией процессов его образования и расхода, причем при его отсутствии или невысокой начальной концентрации 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.

Экспериментальные исследования методом сферической бомбы и кинетическое моделирование задержки самовоспламенения стехиометрических смесей метан–водород–воздух в диапазонах $T_0 = 700$–1000 K и $P_0 = 1$–15 атм показало, что для смесей с содержанием водорода менее 50% увеличение давления монотонно снижает задержку воспламенения. Для смесей с высоким содержанием водорода эта зависимость становится немонотонной с максимумом при $P_0 \approx 3$ атм: увеличение давления до 3 атм приводит к увеличению задержки самовоспламенения, а при дальнейшем повышении давления задержка самовоспламенения монотонно снижается [40].

Нормальная скорость горения метан-водородных смесей

Стремление снизить эмиссию в атмосферу основного парникового газа – диоксида углерода, и, соответственно, «углеродный след» энергетики инициирует интерес к использованию при производстве энергии и в коммунальном секторе метан-водородных смесей с возможностью их поставки по существующим газотранспортным сетям. Но высокая скорость горения водорода делает необходимым тщательный анализ условий безопасности работы с такими смесями и определение предельно допустимой в них концентрации водорода, которая не слишком сильно изменяла бы существующие нормы и правила эксплуатации газотранспортного оборудования, а также условия работы с такими смесями для конечного потребителя.

Важнейшим параметром, характеризующим процесс горения газообразного топлива, является нормальная скорость ламинарного пламени $U_н$. Величина нормальной скорости определяет устойчивость процесса горения, а также скорость подачи газовой смеси, при которой возможен «отрыв пламени» или наоборот, его обратный проскок навстречу потоку. Изучению нормальной скорости пламени метана посвящено большое число исследований. Экспериментальные результаты по зависимости $U_н$ метан-воздушных смесей от коэффициента избытка горючего при нормальных условиях представлены на рис. 12.

Для стехиометрических метан-воздушных смесей при нормальных условиях $U_н = 36 \pm 1$ см/с. При снижении давления нормальная скорость пламени повышается (рис. 13).

Для водород-воздушных смесей (рис. 14) разброс экспериментальных результатов выше, чем для метан-воздушных смесей: для максимальной

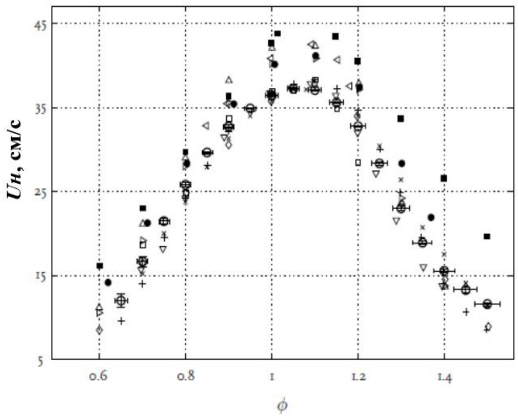


Рис. 12. Зависимость эффективной энергии активации E_{ef} и предэкспоненциального множителя A в аррениусовском выражении для задержки самовоспламенения метан-водородных смесей от концентрации в них водорода

скорости полученные значения лежат в диапазоне от 260 до 350 см/с.

Различие в скорости горения метана и водорода связывают с различием в концентрации и кинетике образования радикалов $H^{\bullet}$, $O^{\bullet\bullet}$, и $OH^{\bullet}$, определяющих протекание процесса (рис. 15).

Данные о скорости горения метан-водород-воздушных смесей немногочисленны, а для высоких давлений, реализуемых в газовых турбинах, практически отсутствуют. В [44] отмечено, что правильно экспериментально определить влияния давления на нормальную скорость горения в смесях, содержащих водород, удается не всегда, и в литературе встречаются противоречащие друг другу утверждения о зависимости нормальной скорости пламени от давления.

Добавление водорода к метан-воздушной смеси приводит к повышению скорости горения,

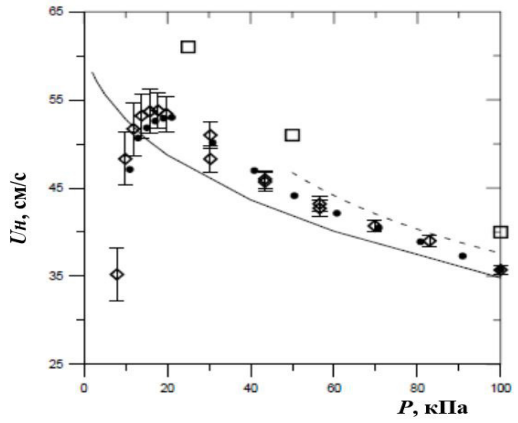


Рис. 13. Зависимость от давления нормальной скорости пламени Uн стехиометрической метан-воздушной смеси [42]

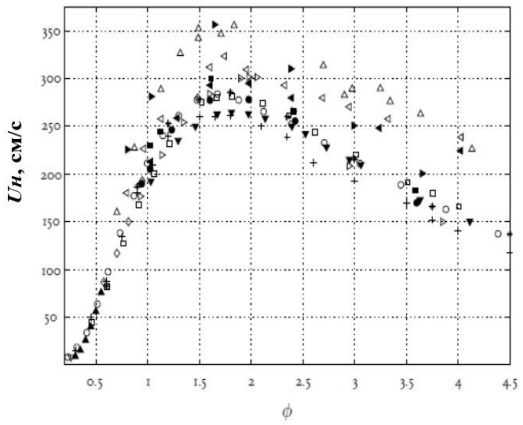
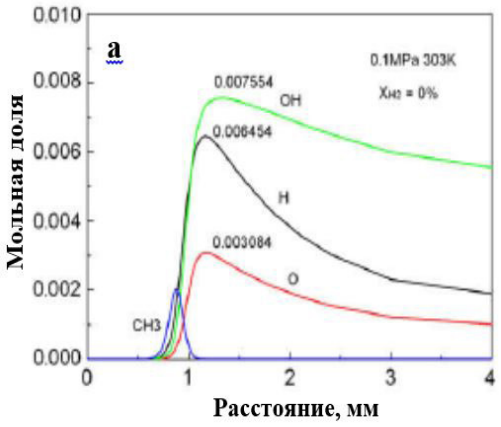
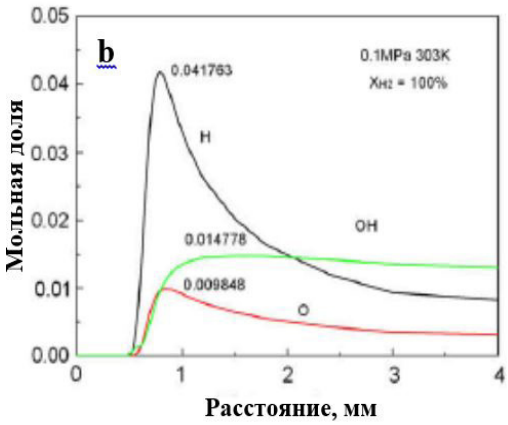


Рис. 14. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ водород-воздушных смесей от величины при нормальных условиях по результатам различных работ [41]



а



б

Рис. 15. Рассчитанный профиль концентраций радикалов при горении метан-воздушной (a) и водород-воздушной (b) смесей [43]

сокращению размера пламени и расширению пределов воспламенения, особенно в области богатых смесей. В [41] изучали горение метан-воздушных смесей при нормальных условиях и коэффициенте избытка горючего φ от 0,6 до 1,5 с добавками до 40% водорода (рис. 16). Скорость ламинарного пламени определяли методом теплового потока (heat flux method). Все смеси демонстрируют одинаковое поведение, причем отчетливо видно, что добавление водорода повышает нормальную скорость горения. Для стехиометрических смесей нормальная скорость увеличивается с 36,4 см/с ($H_2 = 0$) до 39,2 см/с ($H_2 = 10\%$), 42,3 см/с ($H_2 = 20\%$), 47,0 см/с ($H_2 = 30\%$) и 53,5 см/с ($H_2 = 40\%$).

Таким образом, увеличение концентрации водорода в диапазоне до 40% приводит почти к линейному росту нормальной скорости горения (рис. 17).

В [45] зависимость скорости ламинарного пламени метан-водород-воздушных смесей от величины коэффициента избытка горючего получена при изучении стационарного пламени в сферической бомбе (spherical bomb method) для атмосферного давления и начальной температуры смеси $T_0 = 360$ К при концентрации водорода 10, 20 и 50% (рис. 18).

Зависимость нормальной скорости ламинарного пламени метан-водород-воздушной смеси от при нормальных условиях в диапазоне концентраций водорода от 0 до 100% определена в [43] (рис. 19). Отчетливо видно, что существенное ускорение роста $U_н$ и ее приближение к величинам, характерным для горения водорода, наблюдается лишь при концентрации водорода в смеси выше 70%.

Кинетическое моделирование воспламенения метан-водород-воздушных смесей подтверждает эти экспериментальные результаты [46]. Во всем исследованном диапазоне начальных температур (рис. 20) при концентрации водорода в метане менее 50% его присутствие не очень сильно сказывается на скорости ламинарного пламени. Только при более значительной доле водорода в топливе начинается быстрый рост величины U_n. По мере увеличения начальной температуры смеси рост скорости горения начинается при более низких концентрациях водорода.

Рис. 16, 18 и 19 отчетливо показывают не только рост нормальной скорости U_n, но и смещение по мере увеличения содержания водорода ее максимальной величины в область более богатых смесей, хотя даже при добавлении 50% H_2 максимум был в районе =1,15, что соответствует значительно менее богатой смеси, чем та, при которой достигается максимальная скорость горения в чистом водороде (φ =1,8). Кроме того, расширяются пределы горения. Если в условиях экспериментов [45] для

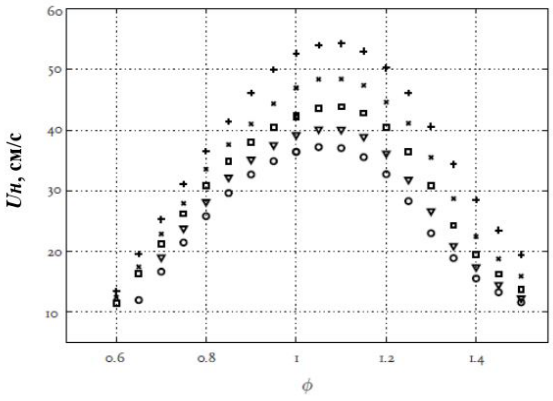


Рис. 16. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей от величины коэффициента избытка горючего φ при нормальных условиях. Концентрация водорода: о – 0%; ▽ – 10%; □ – 20%; х – 30%; + – 40% [41]

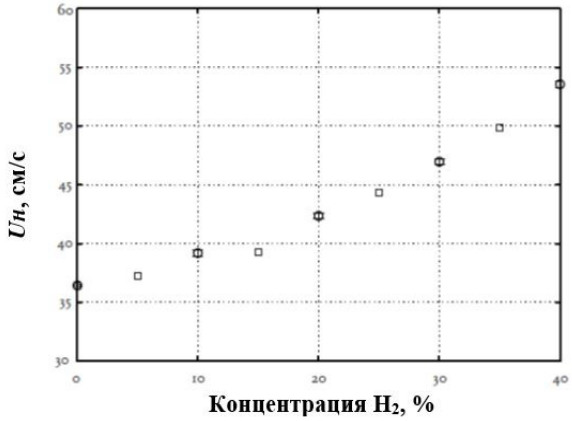


Рис. 17. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей от концентрации водорода при нормальных условиях [41]

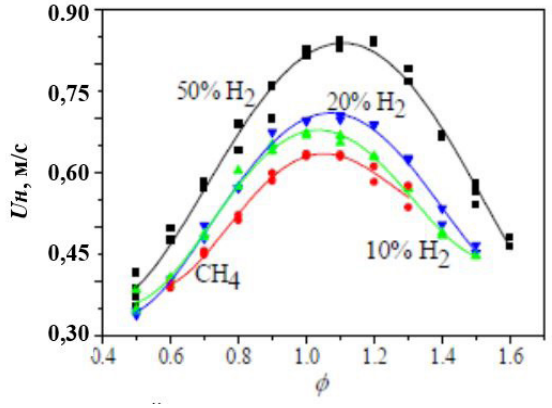


Рис. 18. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей от величины коэффициента избытка горючего φ при атмосферном давлении и $T_0 = 360$ К [45]

чистого метана не наблюдалось воспламенение смесей с φ >1,2, то при добавке всего 10% H_2 предел горения богатых смесей расширялся до φ = 1,4, а при добавке 50% H_2 – до φ = 1,6. Менее существенные изменения наблюдались для бедных смесей. Предел понижался с φ = 0,6 для чистого метана до φ = 0,5 при добавлении 10% H_2 и далее с увеличением концентрации водорода не менялся.

Экспериментальные данные о нормальной скорости горения смесей метан-водород-воздух при концентрации водорода в метане от 0 до 20 об. % и повышенных начальных давлениях P_0 = 1–10 атм и начальных температурах T_0 = 22–300°C, полученные методом сферической бомбы, показали [47], что начальная температура смеси является наиболее существенным фактором, влияющим на скорость горения. Увеличение скорости с ростом температуры наиболее заметно в смесях без добавок водорода, при этом во всех исследованных смесях оно становится существенным при температурах не ниже 100 °C. Хотя добавление к метану 10 и 20% водорода слабо влияло на нормальную скорость его горения, это заметно расширяло бедный предел горения. Увеличение начального давления приводило к снижению скорости горения как в метан-воздушных, так и в метан-водород-воздушных смесях, причем в смесях без водорода это снижение более заметно. Бедный предел распространения пламени расширяется с ростом начального давления [47].

Сравнение экспериментальных значений нормальной скорости ламинарного горения метан-водород-воздушных смесей со значениями, полученными кинетическим расчетом, было проведено также в [45]. Моделирование проводили с использованием известных кинетических механизмов GRI-Mech 3.0 [48] и Konnov [49], показавших хорошее, особенно для механизма [49], согласие с экспериментальными результатами (рис. 21).

Расчет ламинарной скорости горения метан-водород-воздушных смесей при нормальных условиях [50], проведенный на базе детального механизма GRI-Mech, показал, что эта скорость всегда ниже полученной простым усреднением величин для метана и водорода с учетом их молярной доли. В зависимости от содержания водорода в метан-водород-воздушных смесях можно выделить три области: (1) с преобладанием метана ($0<X_{H_2}<0,5$); (2) переходную ($0,5<X_{H_2}<0,9$); и область (3), в которой метан ингибирует горение водорода ($0,9<X_{H_2}<1$). В областях (1) и (3) скорость ламинарного горения растет линейно с увеличением содержания водорода. В области (1) увеличение скорости ламинарного горения метана с добавлением водорода незначительно, особенно для бедных смесей. В области (3) замещение

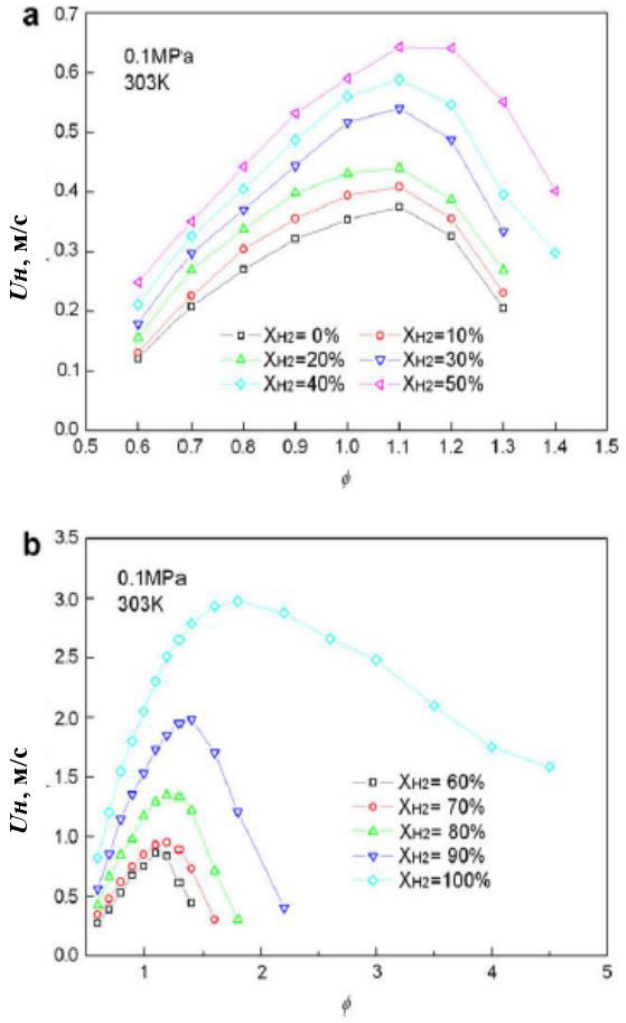


Рис. 19. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей от величины коэффициента избытка горючего φ при нормальных условиях для различных концентраций водорода [43]

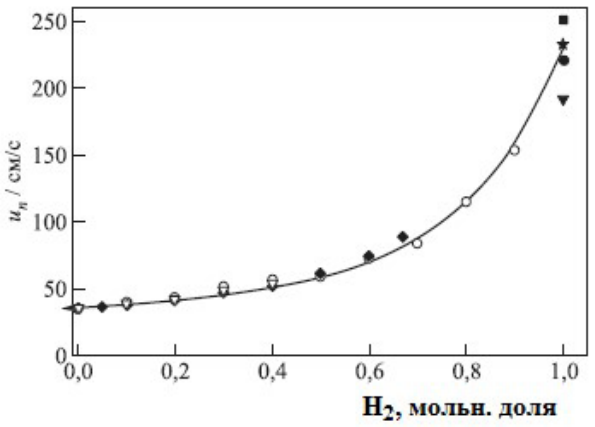


Рис. 20. Зависимость скорости ламинарного пламени в стехиометрических смесях метан-водород-воздух от добавок водорода при T_0 = 293 К. Линия — расчет, символы — экспериментальные значения (по [46])

водорода метаном существенно снижает скорость горения (рис. 22). Эти эффекты более значительны для богатых смесей. Все эти явления связаны с концентрацией радикалов $H^{\bullet}$ и их ролью в реакциях разветвления и обрыва цепей.

Эти выводы подтверждаются и работой [43]. Но с той лишь разницей, что границы области преобладания метана в механизме горения расширены до концентрации водорода 60%, переходной считается область концентраций водорода от 60 до 80%, а область концентраций водорода выше 80% считается областью, в которой добавки метана ингибируют горение водорода (рис. 23). Авторы этой работы также связывают высокую скорость горения при высокой концентрации водорода с высокой концентрацией радикалов $H^{\bullet}$, $O^{\bullet\bullet}$ и $OH^{\bullet}$. При разбавлении метан-воздушной смеси азотом абсолютные значения прироста скорости горения при добавлении водорода снижаются [51].

Почти линейный рост нормальной скорости горения стехиометрических метан-водород-воздушных смесей от начальной температуры при различном содержании водорода получен в [41] (рис. 24).

На рис. 25 представлены аналогичные зависимости для бедных ($\varphi = 0{,}8$) и богатых ($\varphi = 1{,}2$) метан-водород-воздушных смесей. Как и следовало ожидать на основании данных рис. 14 и 16, нормальные скорости стехиометрической смеси и богатой смеси с $\varphi = 1{,}2$ близки, в то время как бедных – заметно ниже.

Влияние давления на скорость горения метан-водород-воздушных смесей при давлениях ниже атмосферного, исследованное экспериментально методом теплового потока (heat flux method) и

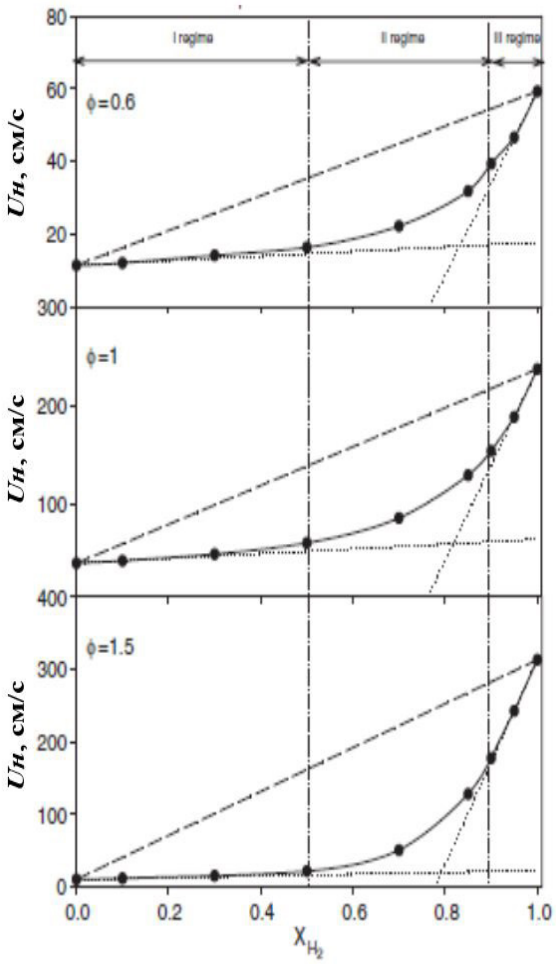


Рис. 22. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей при нормальных условиях и различных значениях φ от концентрации водорода (--- линейная интерполяция) [50]

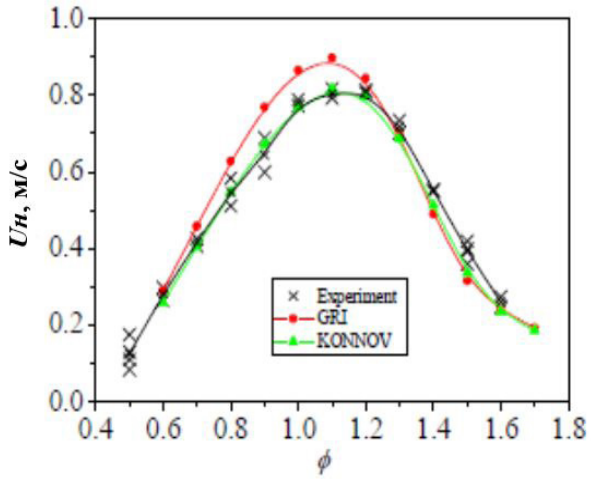


Рис. 21. Сравнение экспериментальной (x) и расчетной (• – [48]; ▲ – [49]) зависимости нормальной скорости пламени метан-водород-воздушной смеси (50% H_2) от коэффициента избытка горючего φ при атмосферном давлении и T_0 = 360 K [45]

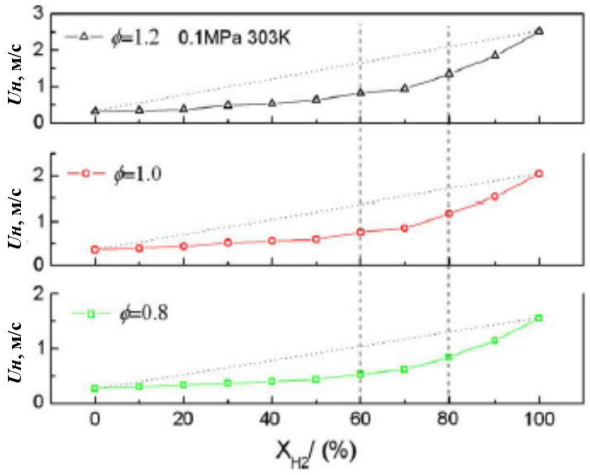


Рис. 23. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ метан-водород-воздушных смесей при нормальных условиях и различных значениях φ от концентрации водорода (… – линейная интерполяция) [43]

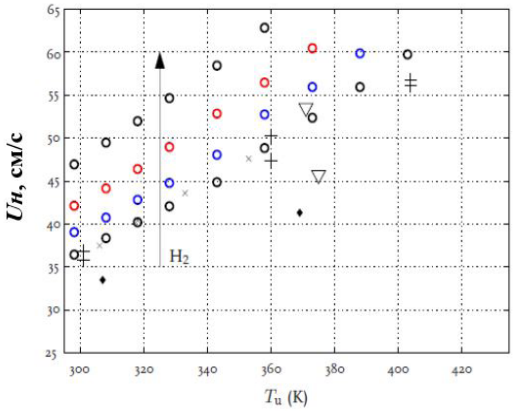


Рис. 24. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ стехиометрических метан-водород-воздушных смесей от начальной температуры при концентрации водорода 0, 10, 20 и 30% [41]

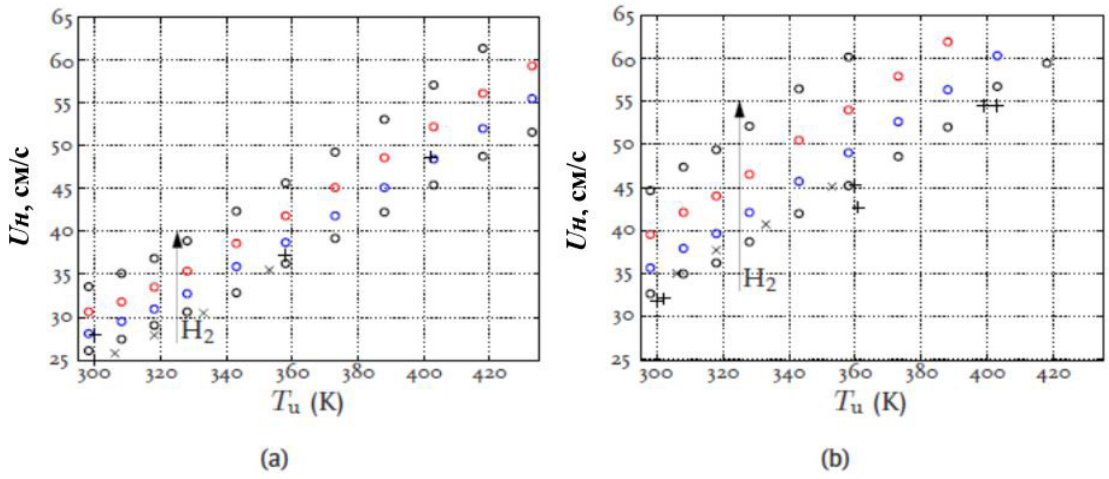


Рис. 25. Зависимость нормальной скорости пламени $U_н$ для бедных (a) (φ = 0,8) и богатых (b) (φ = 1,2) метан-водород-воздушных смесей от начальной температуры при концентрации водорода 0, 10, 20 и 30% [41]

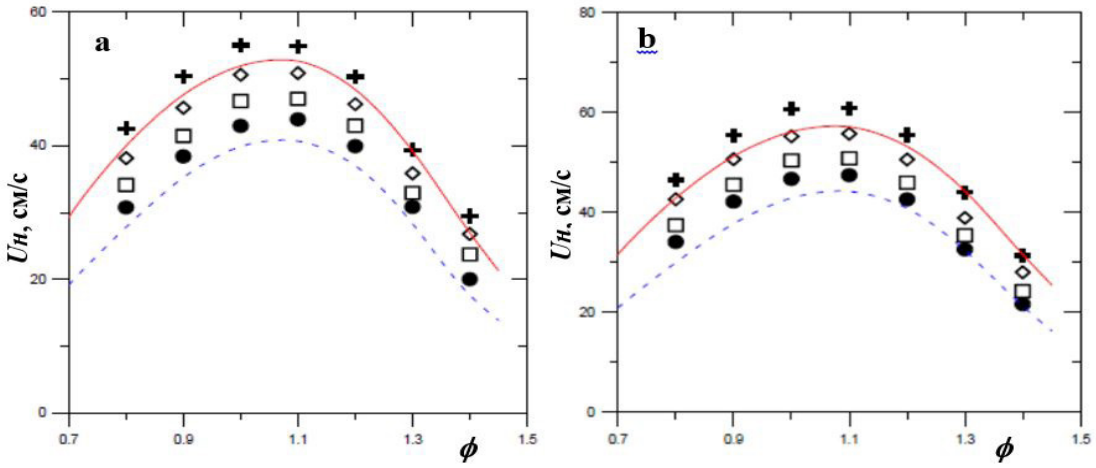


Рис. 26. Зависимость нормальной скорости пламени Uн метан-водород-воздушных смесей с концентрацией водорода 10% (a) и 20% (b) от φ при давлениях 20 кПа (+ и __); 40 кПа (◇); 60 кПа (□) и 80 кПа (• и ---). Линии – моделирование, символы – эксперимент [52]

путем кинетического моделирования представлено на рис. 26.

Влияние этилена на задержку самовоспламенения метана

Большой объем образующихся при переработке нефти нефтезаводских газов, содержащих высокие концентрации водорода и непредельных углеводородов, делает необходимым анализ возможных путей их утилизации, в том числе при использовании в качестве энергетического топлива. Поэтому важно знать влияние на воспламенение метана непредельных углеводородов, прежде всего этилена. В [53] были проведены экспериментальные исследования задержки самовоспламенения стехиометрических метан-этилен-воздушных смесей методом сферической бомбы и кинетическое моделирование этого процесса в диапазоне начальных температур T_0 = 800–1000 К при давлении P_0 = 1 атм.

Экспериментально установлено, что задержка самовоспламенения стехиометрических метан-этилен-воздушных смесей монотонно снижается по мере увеличения в них концентрации этилена, но менее резко по сравнению со снижением задержки самовоспламенения стехиометрических метан-воздушных смесей при добавлении к ним алканов C_2–C_6. Если в метан-алкан-воздушных смесях добавка всего 10% любого из алканов C_2–C_6 приводит к сокращению времени задержки до величины, соответствующей задержке самовоспламенения самого добавляемого алкана (рис. 2), то для метан-этилен-воздушных смесей выход на значение задержки самовоспламенения, характерное для самого этилена, наблюдается только при концентрации этилена более 60% (рис. 27). Однако общий характер зависимости задержки самовоспламенения стехиометрических метан-воздушных смесей от концентрации добавляемого углеводорода достаточно близок и для метан-этилен-воздушных, и для метан-этан-воздушных смесей. Эффективная энергия активации задержки самовоспламенения по мере увеличения концентрации этилена в смеси увеличивается.

На основе сопоставления с задержкой самовоспламенения метан-этан-воздушных смесей в [53] сделан вывод о том, что детонационная стойкость C_2–C_3 алкенов, в том числе в составе их смесей с метаном, не превышает детонационную стойкость соответствующих алканов. Это важное заключение, поскольку в литературе по детонационной стойкости компонентов моторных топлив обычно отмечается, что алкены, также как и циклоалканы, имеют более высокие моторные характеристики по сравнению

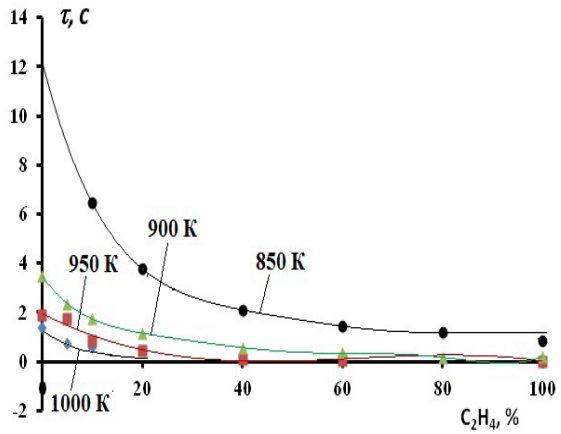


Рис. 27. Зависимость задержки самовоспламенения стехиометрических метан-этилен-воздушных смесей от концентрации этилена при P_0 = 1 атм и температурах: (●) – 850 К; (▲) – 900 К; (■) – 950 К; (♦) – 1000 К.

Кесте 1
НЦ/термит әртүрлі концентрацияларындағы заттардың қатынасы

Углеводород	ОЧМ	ОЧИ
Этан	99,0	114,9
Этилен	75,6	97,3
Пропан	96,6	111,0
Пропилен	84,9	101,8
Бутан	89,1	94,1
1-Бутен	79,9	98,8
2-Бутен	99,9	101,6
Пентан	63,2	61,8
1-Пентен	77,1	87,9
2-Пентен	87,8	87,8

с алканами с таким же числом углеродных атомов [54]. Алкены входят в состав продуктов каталитического крекинга, являющегося одни из основных процессов нефтепереработки, который используется для получения высокооктановых компонентов моторных топлив. Бензины с высоким октановым числом 92 и выше содержат наряду с ароматическими углеводородами до 25–35% алкенов. Однако сравнение моторных характеристик легких алканов и алкенов (табл. 1) показывает, что более высокие по сравнению с алканами моторные характеристики наблюдаются только у алкенов с числом углеродных атомов от 4-х и более. В случае же углеводородов C_2–C_3 октановые числа предельных углеводородов даже выше, чем соответствующих алкенов и, соответственно, влияние их добавок на самовоспламенение метана не должно быть менее негативным.

Этот вывод подтверждают и расчеты с использованием популярного калькулятора

Wärtsilä Calculator [55] таких характеристик детонационной стойкости газовых смесей, как их метановое число (Methane number – MN) и пропановый индекс (Propane Knock Index – PKI). Для обоих показателей сравнение с характеристиками соответствующих алканов явно не в пользу этилена и пропилена. Таким образом, заключение о высокой детонационной стойкости алкенов по сравнению с алканами может относиться исключительно к более тяжелым жидким углеводородам C^{5+}.

Влияние инертных газов

Присутствие любых инертных примесей, повышающих теплоемкость топлива, увеличивает задержку его воспламенения, то есть его детонационную стойкость, и сужает концентрационные пределы его горения. Для метан-воздушной смеси эффективность такого влияния возрастает в ряду: аргон, гелий, азот, CO_2 (рис. 28). Одним из наиболее эффективных ингибиторов являются пары воды – наличие 29% паров воды предотвращает воспламенение метан-воздушной смеси любого состава [56].

Сильное ингибирующее влияние на процесс горения оказывает и диоксид углерода [56, 57]. При нормальных условиях уже при концентрации в смеси CO_2 30% полностью ингибируется горение углеводород-воздушных смесей (рис. 29).

Однако можно было ожидать, что более высокое давление и более высокие начальные температуры топливо-воздушной смеси, характерные для камер сгорания современных ГТУ, позволят расширить концентрационные пределы горения в присутствии даже столь сильных ингибиторов. С использованием методики, основанной на анализе динамики изменения давления при распространении пламени в топливо-воздушной смеси в сосуде постоянного объема (бомбе высокого давления) и подробно описанной в [47], нами было исследовано влияние трехатомных газов на горение метан-водород-воздушных смесей при повышенных давлениях и температурах. Попытки провести измерение нормальной скорости горения смеси метана с водородом в воздухе с добавками водяного пара показали существенную невоспроизводимость результатов измерений, связанную с быстрой конденсацией части паров воды в холодных частях установки, в которых была размещена аналитическая аппаратура. Конденсация паров воды протекала быстрее, чем выравнивание температуры и состава напускаемой в реактор газовой смеси, причем ее скорость существенно зависела от способа и начального давления ввода газа в реактор, а установившееся значение концентрации паров воды всегда было значительно ниже расчетного значения.

Замена H_2O на CO_2 позволила готовить гомогенные заранее перемешанные топливо-воздушные смеси с точно определенными концентрациями инертной

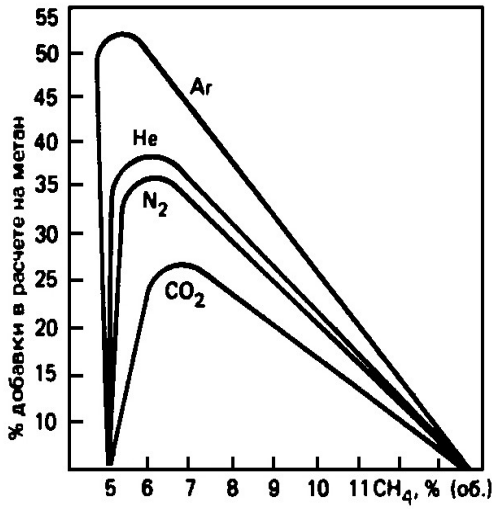


Рис. 28. Смещение концентрационных пределов метан-воздушной смеси при введении различных инертных добавок [56]

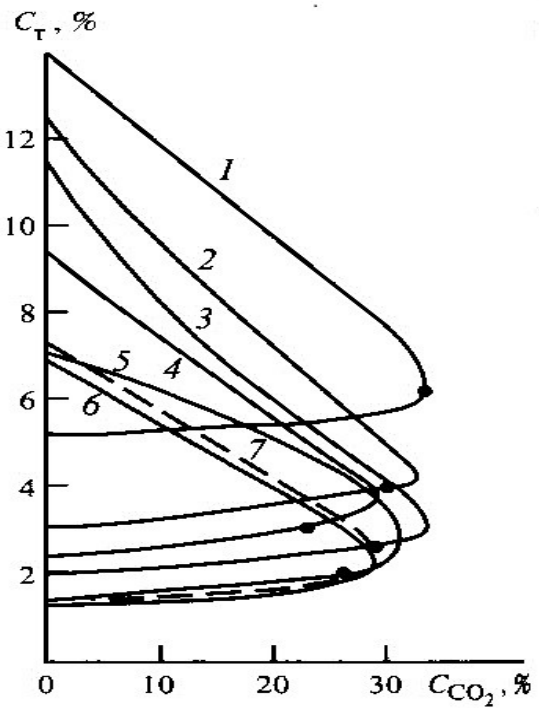


Рис. 29. Зависимость концентрации топлива Cr на пределе распространения пламени в углеводородо-воздушных смесях от дополнительного CO в окислителе при T = 20 °C и P = 0,101 МПа. 1 - метан; 1 – этан; 3 – бутадиен; 4 – пропан; 5 – бензол; 6 – гексан; 7 – бензин (● – смесь стехиометрического состава) [56]

добавки. Изменение среднего молекулярного веса смеси при замене воды на CO_2 не сказывается на процессе горения, поскольку, во-первых, оно невелико, а во-вторых, процесс горения в данных условиях протекает со скоростью, много ниже звуковой. Эксперименты были проведены при концентрациях диоксида углерода в смеси 20%, 30% и 40%. Экспериментально измеренные нормальные скорости горения метан-водородных смесей состава $80\%CH_4 + 20\%H_2$ при давлении $P_0 = 10$ атм и $T_0 = 300^oC$ и различных значениях коэффициента избытка горючего φ представлены в табл. 2 и на рис. 30.

Введение трехатомного газа – диоксида углерода, как и любого инертного газа, резко сужает пределы горения. Это полностью согласуется с литературными данными (рис. 28, 29) о том, что при нормальных условиях предельная концентрация трехатомного газа, при которой еще возможно горение, не превышает 30%. Но даже повышение начальной температуры до 300 °С и давления до 10 атм, как показывают полученные результаты, не позволяет превысить эту предельную концентрацию. Полученные значения нормальной скорости горения свидетельствуют о том, что концентрация $[CO_2] = 30\%$ в метан-водородной смеси является предельной для широкого диапазона начальных температур и давлений горючей смеси. Эти результаты, а также известные литературные данные о влиянии на процесс горения молекул CO_2 и H_2O, не дают оснований предполагать более широкие концентрационные пределы в процессах горения с участием паров воды, например, в условиях камер сгорания современных ГТУ. Таким образом, можно сделать вывод, что в широком диапазоне начальных условий даже при повышенных значениях P_0 и T_0 гомогенные смеси метан-водород-воздух-вода при концентрациях воды выше 30% остаются негорючими. Введения боле высоких концентраций воды в метан-водородные смеси с сохранением их горючести можно добиться при переходе к капельно-газовым смесям. При этом пределы горения и нормальные скорости горения будут существенно зависеть от размера капель и свойств паровой фазы.

Заключение

Поиск новых видов топлива, более привлекательных с экологической точки зрения, а также необходимость активного использования в качестве энергетических ресурсов различных нетрадиционных источников углеводородных газов требует тщательного анализа процессов воспламенения и горения сложных смесей, содержащих самые разнообразные углеводороды и не только. Например, метан, являющийся базовым компонентом газовых топлив, воспламенение которого может промотироваться или ингибироваться различными добавками, сам рассматривается в качестве промотора воспламенения такого перспективного экологически чистого топлива, как аммиак [7].

Представленная информация о влиянии состава газовых смесей на задержку их самовоспламенения и нормальную скорость пламени необходима для прогнозирования возможности практического использования в энергетике разнообразного газового сырья и необходимых мер по его приведению в соответствие с существующими требованиями к газомоторному топливу. Она позволит существенно облегчить оценку моторных свойств газовых топлив, сократить необходимый объем их дорогостоящих испытаний, и может стать основой для разработки режимов работы энергетического оборудования, оптимальных с точки зрения снижения эмиссии экологически проблемных выбросов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ФИЦ ХФ РАН № 47.16, номер госрегистрации АААА-А20-120020590084-9).

Список литературы

[1]. Statistical Review of World Energy 2020.| 69th edition. https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf
[2]. Kvenvolden K.A. Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? Chem. Geol., 1988, v.71, p.41–51.
[3]. Макогон Ю.Ф. Природные газогидраты: открытие и перспективы. Газовая промышленность. 2001, №5, с.10–16.
[4]. Арутюнов В.С., Лапидус А.Л. Роль газохимии в мировой энергетике. Вестник РАН. 2005. Т. 75. № 8. С. 683-693.
[5]. ГОСТ 5542-2014. Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения.
[6]. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Учебник для вузов. М.: Юрайт. 2020. -723 с. ISBN 978-5-534-12398-2
[7]. Xiao H., Lai S., Valera-Medina A., Li J., Liu J., Fu H. Experimental and modeling study on ignition delay of Experimental and modeling study on ignition delay of ammonia/methane fuels ammonia/methane fuels. Int J Energy Res. 2020. DOI: 10.1002/er.5460
[8]. В.С.Арутюнов, М.Ю.Синев, В.М.Шмелев, А.А.Кирюшин.

Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики. Газохимия. 2010. №1 (11). С.16–20.
[9]. Никитин А.В., Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Кирюшин А.А., Арутюнов В.С. Газомоторное топливо из попутного нефтяного газа. Селективный оксикрекинг тяжелых компонентов ПНГ. НефтеГазоХимия. 2018. № 3. С. 23–34. DOI: 10.24411/2310-8266-2018-10301.
[10]. Иванов С.С., Тарасов М.Ю. Требования к подготовке растворенного газа для питания газопоршневых двигателей. Нефтяное хозяйство. 2011. № 1. С. 102.
[11]. 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.
[12]. Meher-Homji C.B., Zachary J., Bromley A.F. Proceedings of the Thirty-Nine Turbomachinery Symposium. 2010. P. 155.
[13]. Natural gas as fuel. Fuel Quality Calculator. URL: http://www.cumminswestport.com/fuel-Quality-calculator.
[14]. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. Shocktube investigation of comparative ignition delay times for C1–C5 alkanes. Combust. Flame. 1971. V. 16. P. 29–33.
[15]. Lamoureux N., Paillard C.-E., Vaslier V. Low hydrocarbon mixtures ignition delay times investigation behind reflected shockwaves. Shock Waves. 2002. V. 11. P. 309–322.
[16]. Baigmohammadi M., Patel V., Nagaraja S., Martinez S., Panigrahy S., Ramalingam A., Burke U., Somers K.A., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J. A comprehensive experimental and simulation study of ignition delay time characteristics of single fuel C_1—C_2 hydrocarbons over a wide range of temperatures, pressures, equivalence ratios, and dilutions. Energy Fuels, 2020, V. 34, P. 3755–3771. https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04139
[17]. Gersen S, Darmeveil H, Levinsky H. The effects of CO addition on the autoignition of H_2, CH_4 and CH_4/H_2 fuels at high pressure in an RCM. Comb Fl 2012; 159:3472–3475.
[18]. Goldsborough SS, Hochgreb S, Vanhove G, Wooldridge MS, Curran HJ, Chih-Jen Sung. Advances in rapid compression machine studies of low- and intermediate-temperature autoignition phenomena. Progr. Energy Combust. Sci. 2017. V. 63. P. 1–78.
[19]. Healy D., Curran H. J., Dooley S., Simmie J., Kalitan D., Petersen E., et al. Methane/propane mixture oxidation at high pressures and at high, intermediate and low temperatures. Combust. Flame. 2008. V. 155. P. 441–448.
[20]. 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.
[21]. Трошин К.Я., Никитин А.В., Борисов А.А., Арутюнов В.С. Экспериментальное исследование воспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов С3–С5 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 С2–С5. 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 С3–С5. Физика горения и взрыва. 2016. Т.52. №4. С. 15–23.
[24]. Трошин К.Я., Никитин А.В., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Кирюшин А.А., Арутюнов В.С. Экспериментальное определение задержки самовоспламенения смесей метана с легкими алканами. Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. №5. С. 17–24. DOI 10.15372/FGV20190502
[25]. Scott Goldsborough S., Hochgreb S., Vanhove G., Wooldridge M. S., Curran H. J., Sung C.-J. Advances in rapid compression machine studies of low-and intermediate-temperature autoignition phenomena. Prog. Energy and Combust. Sci. 2017. V. 63. P. 1–78.
[26]. Zhang P., Ran J., Qin C., Du X., Niu J., Yang L. Effects of methane addition on exhaust gas emissions and combustion efficiency of the premixed n-heptane/air combustion. Energy Fuels. 2018. V. 32. P. 3900–3907.
[27]. Baigmohammadi M., Patel V., Nagaraja S., Ramalingam A., Martinez S., Panigrahy S., El-Sabor Mohamed A.A., Somers K.P., Burke U., Heufer K.A., Pekalski A., Curran H.J. Comprehensive experimental and simulation study of the ignition delay time characteristics of binary blended methane, ethane, and ethylene over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution. Energy Fuels, 2020, V. 34, P. 8808—882. https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00960
[28]. 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.
[29]. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД, 2011.
[30]. Арутюнов А.В. Дисс. на соиск. уч. ст. к.ф.-м.н. Москва, ФИЦ ХФ РАН, 2020 г.
[31]. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Никитин А.В., Трошин К.Я., Арутюнов В.С. Моделирование задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками легких алканов. Горение и взрыв. 2019. Т. 12. №3. С. 14-20. DOI: 10.30826/CE19120302
[32]. NUI Galway. Combustion Chemistry Center. Natural Gas III Mechanism. URL:http://c3.nuigalway.ie/naturalgas3.html.
[33]. BP Statistical Review of World Energy 2018. URL: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/investors/bp-annualreport-and-form-20f-2018.pdf
[34]. 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.
[35]. Verhelst S., Wallner T. Hydrogen-fueled internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science. 35 (2009) 490–527.
[36]. 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
[37]. 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.
[38]. V. Arutyunov. Direct Methane to Methanol:

Foundations and Prospects of the Process. 2014, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands.
[39]. Sarathy S.M., Westbrook C.K., Pitz W.J., Mehl M., Togbe C., Dagaut P., Wang H., Oehlschlaeger M., NIemann 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]. Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Царенко А.А., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Влияние давления на самовоспламенение метан-водородных смесей. Горение и взрыв. 2020. Т. 13. №1. С. 18-32. DOI: 10.30826/CE20130102
[41]. Hermanns R.T.E. Laminar Burning Velocities of Methane-Hydrogen-Air Mixtures. Proefschrift. Technische Universiteit Eindhoven. 2007. (A catalogue record is available from the Eindhoven University of Technology Library. ISBN: 978-90-386-1127-3).
[42]. Konnov A.A., Riemeijer R., de Goey L.P.H. Adiabatic laminar burning velocities of CH_4 + H_2 + air flames at low pressures. Proceedings of the European Combustion Meeting 2009.
[43]. Hu E., Huang Z., He J., Jin C., Zheng J. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane–hydrogen–air flames. Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V.34. P.4876–4888.
[44]. Гельфанд Б.Е., Попов О.Е., Чайванов Б.Б. Водород: параметры горения и взрыва. Москва: Физматлит. 2008.
[45]. Burluka A.A., Fairweather M., Ormsby M.P., Sheppard C.G.W. and Woolley R. The Laminar Burning Properties of Premixed Methane-Hydrogen Flames Determined Using a Novel Analysis Method. Proceedings of the Third European Combustion Meeting (ECM), 2007. 6-4 (p.1-5).
[46]. Арутюнов А.В., Беляев А.А., Иновенков И.Н., Арутюнов В.С. Влияние водорода на нормальную скорость горения метан-воздушных смесей при повышенных температурах. Горение и взрыв. 2019. Т. 12. №4. С. 4-10. DOI: 10.30826/CE19120401
[47]. Трошин К.Я., Борисов А.А., Рахметов А.Н., Арутюнов В.С., Политенкова Г.Г. Скорость горения метан-водородных смесей при повышенных давлениях и температурах. Химическая физика. 2013. Т.32. №5. С.76-87.
[48]. Smith P.G., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song S., Gardiner W.C., Jr., Lissianski V.V., Oin Z., from http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
[49]. Konnov A., from http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/
[50]. Di Sarli V., Di Benedettob A. Laminar burning velocity of hydrogen–methane/air premixed flames. International Journal of Hydrogen Energy. 2007. V.32. P.637–646.
[51]. Tatouh T., Halter F., Mounaim-Rousselle C. The Effect of Hydrogen Enrichment on CH_4-Air Combustion in Strong Dilution. 31st Meeting on Combustion, Italian Section of the Combustion Institute. Firenze – ITALY. 2008. XII-13.
[52]. Konnov A.A., Riemeijer R., de Goey L.P.H. Adiabatic laminar burning velocities of CH_4 + H_2 + air flames at low pressures. Proceedings of the European Combustion Meeting 2009.
[53]. Трошин К.Я., Беляев А.А., Арутюнов А.В., Царенко А.А., Никитин А.В., Арутюнов В.С. Определение задержки самовоспламенения метан-этилен-воздушных смесей. Горение и взрыв. 2020.
[54]. Balaban A.T., Kier L.B., Joshi N. Structure-property analysis of octanenumbers for hydrocarbons (alkanes, cycloalkanes, alkenes). MATCH Commun. Math. Comput. Chem. 1992. V. 28, P. 13-27. http://match.pmf.kg.ac.rs/electronic_versions/Match28/match28_13-27.pdf
[55]. Wärtsilä Calculator. https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/gas-solutions/methane-number-calculator
[56]. Ксандопуло Г.И., Дубинин В.В. Химия газофазного горения. М. Химия. 1987. -241с.
[57]. Coward H.F., Jones Y.W. Washington. U.S. Bur. Mines Bull. 1952. P.503.

Influence of the composition of gas mixtures on their self-ignition delay and normal flame

V.S. Arutyunov, K. Ya. Troshin, A.A. Belyaev, A.V. Arutyunov, A.V. Nikitin, L.N. Strekova

Federal Research Center of Chemical Physics N.N. Semenov Russian Academy of Sciences, 119991, Russia, Moscow, Kosygina, 4

ABSTRACT

A review of the results of experimental studies and kinetic analysis of the autoignition of mixtures of methane with alkanes C_2 – C_6, hydrogen and a number of other gases in the temperature range 700–1000 K and pressures 1–15 atm, at which their undesirable spontaneous ignition in ICEs with spark ignition is possible, is presented. It is shown that, despite the large difference in the reactivity of C_2 – C_6 alkanes, the effect of their additives on the ignition delay of methane is practically the same. For multicomponent methane-alkane mixtures, the autoignition delay is determined by the total concentration of alkanes and practically does not depend on its detailed composition. This made it possible to obtain analytical dependences for calculating the autoignition delay of complex methane-alkane mixtures. The obtained experimental results are well described in the computer simulation of ignition. Along with the almost identical effect of the impurity of all C_2 – C_6 alkanes, this makes it possible to replace the complex procedure of motor tests of gas fuels with their computerized assessment. A significant difference in the temperature dependence of the autoignition delay of methane, hydrogen, and their mixtures, associated with fundamental differences in the mechanisms of their oxidation, is shown.

Keywords: gas engine fuel, ignition delay, normal combustion rate, natural gas, associated gas, complex gas mixtures, alkanes, hydrogen.