

УДК 541.126

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАДЕРЖКИ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ МЕТАНА С ЛЕГКИМИ АЛКАНАМИ

К. Я. Трошин^{1,2}, А. В. Никитин^{1,2}, А. А. Беляев¹, А. В. Арутюнов¹,
А. А. Кирюшин³, В. С. Арутюнов^{1,3}

¹Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991 Москва, troshin@chph.ras.ru

²Центр импульсного детонационного горения, 119991 Москва

³ООО «ОНКЛЕН», 143026 Москва

Определены задержки самовоспламенения в воздухе стехиометрических бинарных, тройных и многокомпонентных смесей метана с добавкой до 10 % нормальных алканов $C_2 \div C_6$ при температурах $523 \div 1000$ К и давлении 1 атм. Установлено, что добавки всех алканов $C_2 \div C_6$ уже на уровне 1 % в два-три раза снижают задержку воспламенения метана. А при добавке 10 % задержка воспламенения смеси практически становится равной задержке воспламенения самого добавляемого алкана. В бинарных смесях с метаном добавки этана оказывают, по крайней мере, не меньшее промотирующее влияние, чем добавки пропана и бутана. В тройных и более сложных смесях задержка самовоспламенения определяется общей суммой добавляемых алканов и в пределах ошибки определения практически не зависит от их конкретного соотношения.

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

DOI 10.15372/FGV20190502

ВВЕДЕНИЕ

Утилизация попутного нефтяного газа (ПНГ), несмотря на все предпринимаемые усилия и законодательные меры, остается одной из острейших проблем не только отечественного, но и мирового нефтегазового комплекса [1]. На удаленных промыслах и морских нефтяных платформах значительную часть извлекаемого ПНГ можно было бы использовать в качестве топлива для удовлетворения собственных потребностей в энергии и тепле. Однако предварительно необходимо тем или иным способом извлечь или преобразовать значительную часть содержащихся в ПНГ более тяжелых гомологов метана, концентрация которых может достигать десятков процентов. Примесь более тяжелых алканов с низкими октановыми (метановыми) числами и высокой низшей теплотой сгорания делает ПНГ склонным к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности двигателя. Кроме того, использование таких газов приводит к повышенному смоло-

сажеобразованию в двигателе, т. е. к снижению ресурса его работы [2].

Существующие методы удаления тяжелых компонентов из углеводородных газов требуют сложного оборудования и высоких энергозатрат. Они не окупаются в масштабах энергоустановок малой и средней (менее 10 МВт) мощности. Одним из экономичных и относительно простых в технологическом отношении методов снижения содержания тяжелых гомологов метана в ПНГ может стать их селективная окислительная конверсия в более легкие и высокооктановые соединения [2–4]. При этом одновременно достигаются и повышение метанового числа газа, и снижение его низшей теплоты сгорания [4]. Однако для создания таких эффективных технологий необходимы данные о детонационных характеристиках сложных смесей углеводородных газов, каковыми являются реальные природные и попутные газы.

К сожалению, систематических исследований влияния состава газовой смеси на ее детонационные характеристики в литературных источниках нам обнаружить не удалось. Помимо наших работ [5–7], посвященных низкотемпературному самовоспламенению бинарных смесей метана с алканами $C_3 \div C_5$, мож-

Работа выполнена при поддержке фонда Сколково (проект № МГ35/17).

© Трошин К. Я., Никитин А. В., Беляев А. А.,
Арутюнов А. В., Кирюшин А. А., Арутюнов В. С.,
2019.

но отметить еще две недавние работы [8, 9] и некоторые содержащиеся в них литературные ссылки. Отсутствие данных по такому практически важному вопросу удивительно. Настоящая работа призвана восполнить этот пробел и представляет экспериментальные результаты по определению задержки самовоспламенения газовых смесей, содержащих до 10 % примеси к метану одного, двух и больше нормальных алканов $C_2 \div C_6$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Задержку самовоспламенения определяли в замкнутом объеме статической установки перепускного типа (метод бомбы высокого давления), подробно описанной в [7, 10]. Реактор статической установки представлял собой толстостенный нагреваемый цилиндрический сосуд из нержавеющей стали диаметром и высотой по 10 см. Метан-алкан-воздушные смеси заданного состава готовили в стальных баллонах высокого давления емкостью 5 л по парциальным давлениям компонентов. Готовые смеси выдерживали не менее 48 ч для достижения необходимой степени перемешивания газов, которая проверялась хроматографическим анализом. Перемешанные смеси при атмосферном давлении подавали в откачанный реактор, нагретый до заданной начальной температуры, через электромагнитный клапан, синхронизированный с системой регистрации и обеспечивающий время напуска смеси не более 0.2 с. Время открытия клапана подбиралось таким образом, чтобы после перепуска топливовоздушной смеси и ее прогрева до температуры стенок (о чем свидетельствует выход давления на стационарное значение) давление в реакторе равнялось бы 1 атм.

В ходе экспериментов с помощью датчика давления «Курант-ДИ», имеющего собственную частоту $5 \div 8$ кГц, регистрировали осциллограммы давления в реакторе, по которым определяли задержку самовоспламенения как время от момента выравнивания давления после окончания перепуска рабочей смеси в реактор до момента резкого подъема давления — самовоспламенения смеси. Использовали АЦП L-1250 фирмы «L-Card». Измерения проводили с частотой оцифровки 1000 Гц на канал при времени регистрации до 20 с.

В работе проведено систематическое исследование самовоспламенения бинарных, тройных и более сложных смесей метана

с небольшими добавками этана, пропана, бутана, *n*-пентана и *n*-гексана в области относительно низких температур $T = 523 \div 1000$ К при начальном давлении $p_0 = 1$ атм и коэффициенте избытка топлива $\phi = 1.0$. Для высокоэффективной жидкостной хроматографии использовали *n*-пентан и *n*-гексан чистотой 95 % производства фирмы «Lab-scan», а также баллонные газы: метан чистый (99.99 %), этан чистый (99.99 %), пропан чистый (99.98 %), *n*-бутан чистый (99.97 %), поставляемые компаниями «НИИ КМ» и «Линде Газ Рус».

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Прежде всего, следует отметить, что определение задержки воспламенения и скорости ламинарного горения методом замкнутой бомбы сопряжено с некоторым неустранимым стохастическим разбросом, обусловленным невозможностью полного и однозначного учета всех факторов, влияющих на сложную газодинамику протекающих при этом процессов, и неконтролируемым изменением состояния поверхности реактора [7, 11]. Кроме того, имеется некоторая неопределенность в регистрации температурных полей внутри реактора. Наконец, для алканов C_4 и тяжелее, даже при их концентрации в смесях с метаном на уровне нескольких процентов, в области температуры выше 800 К наблюдаются явно выраженные холоднопламенные явления, связанные с существованием области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Поэтому даже для полностью идентичных экспериментальных условий невозможно добиться полной воспроизводимости, и разброс получаемых результатов может достигать $30 \div 40$ %. Тем не менее, полученные результаты позволили выявить ряд интересных закономерностей, связанных с влиянием более тяжелых алканов на задержку самовоспламенения метана. Эти закономерности непосредственно отражаются на самовоспламенении сложных газовых смесей, к которым относятся все попутные и сырые природные газы.

В указанном выше температурном диапазоне были определены концентрационные и температурные зависимости задержки самовоспламенения метана и его бинарных смесей с алканами $C_2 \div C_6$. В качестве характерного примера на рис. 1 представлена зависимость задержки самовоспламенения τ метаноэтанов

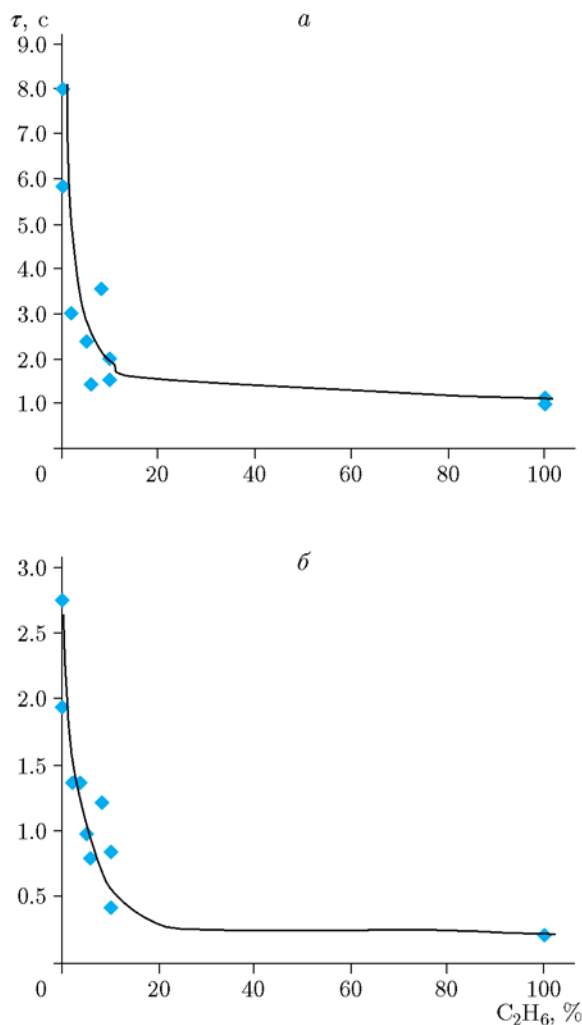


Рис. 1. Зависимость задержки самовоспламенения метаноэтановых смесей от концентрации этана при температурах 900 (а) и 950 К (б), $p = 1$ атм, $\phi = 1$

вых смесей от концентрации этана при температурах 900 и 950 К.

Аналогичные зависимости были получены для бинарных смесей метана с алканами $C_2 \div C_6$. Поскольку для всех алканов $C_2 \div C_6$ уже при их добавке к метану в количестве 10 % задержка самовоспламенения практически совпадает с такой же величиной для самого алкана, подробные исследования были ограничены смесями, содержащими до 10 % добавок более тяжелых алканов в метане. Для смесей метана с гексаном этот диапазон по техническим причинам ограничен 2.5 %. Сводный график на рис. 2 показывает, что зависимости задержки самовоспламенения всех бинарных метан-алкан-воздушных смесей от концен-

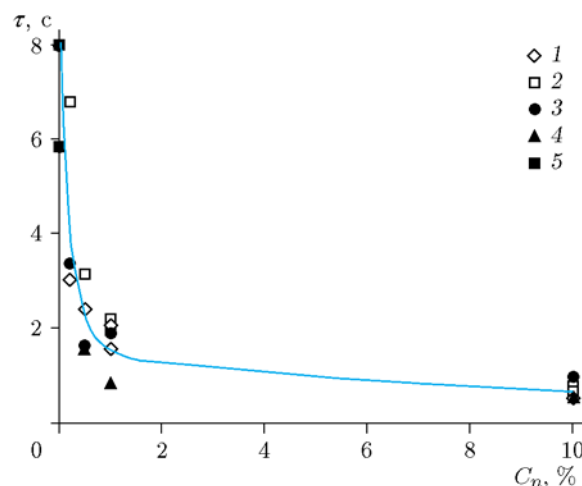


Рис. 2. Зависимость задержки самовоспламенения бинарных метаноалкановых смесей от концентрации добавленного алкана:

1 — этан, 2 — пропан, 3 — *n*-бутан, 4 — *n*-пентан, 5 — *n*-гексан; $T = 900$ К, $p = 1$ атм, $\phi = 1$

трации углеводородной добавки имеют практически идентичный вид. Более того, для этих алканов, несмотря на существенные различия в длине их углеродного скелета и реакционной способности [3, 12], получены достаточно близкие значения. Можно отметить, что добавка алканов $C_2 \div C_6$ уже на уровне 1 % в два-три раза снижает задержку воспламенения метана, а добавка 10 % делает задержку воспламенения смеси практически неотличимой от задержки воспламенения самого добавляемого углеводорода.

Что касается температурной зависимости задержки воспламенения, то в ряду углеводородов $C_1 \div C_5$ энергия активации E_a задержки воспламенения индивидуальных алканов $C_1 \div C_4$ меняется немонотонно, демонстрируя явный экстремум для этана (рис. 3), хотя по известным данным об относительной реакционной способности этих углеводородов [3, 12] естественнее было бы ожидать, что энергия активации задержки воспламенения этана будет ниже, чем метана. Как видно из рис. 3, даже для пропана энергия активации задержки воспламенения выше, чем для метана, и только для *n*-бутана она примерно сравнивается с энергией активации для метана. О такой экстремальной зависимости энергии активации задержки воспламенения легких алканов в литературе до сих пор не сообщалось. Представленные на рис. 3 данные отражают

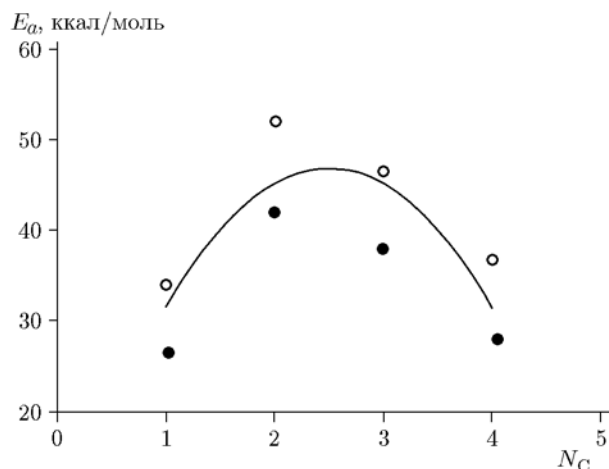


Рис. 3. Зависимость энергии активации задержки воспламенения индивидуальных алканов $C_1 \div C_4$ от числа атомов углерода N_C в молекуле алкана (● и ○ — две серии экспериментов)

естественный разброс в определении энергии активации, получаемой в разных сериях идентичных экспериментов с достаточно большим временным интервалом между сериями. Отсутствие на рис. 3 данных для пентана и гексана связано с явным влиянием области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции на зависимость процессов окисления этих алканов от температуры в исследуемом ее диапазоне (рис. 4), что делает выбор значения E_a для них фактически произвольным.

Несмотря на идентичный характер влияния добавок различных легких алканов на задержку самовоспламенения метана, наблюдаются явные и очень интересные индивидуальные отличия. Вопреки естественным ожиданиям и определенному выше порядку изменения энергии активации задержки самовоспламенения в ряду углеводородов $C_2 \div C_4$ (см. рис. 3), наибольшее снижение задержки воспламенения в бинарных смесях вызывали добавки этана (рис. 5, сплошная линия). Снижение задержки самовоспламенения при добавлении такого же количества пропана и бутана заметно ниже. И только добавление пентана позволяет получить задержку воспламенения немного ниже, чем при добавлении этана. Такое поведение характерно во всем диапазоне концентраций добавляемых углеводородов 1 ÷ 10 %. Полученная немонотонная зависимость влияния добавок углеводородов $C_2 \div C_5$ на задержку воспламе-

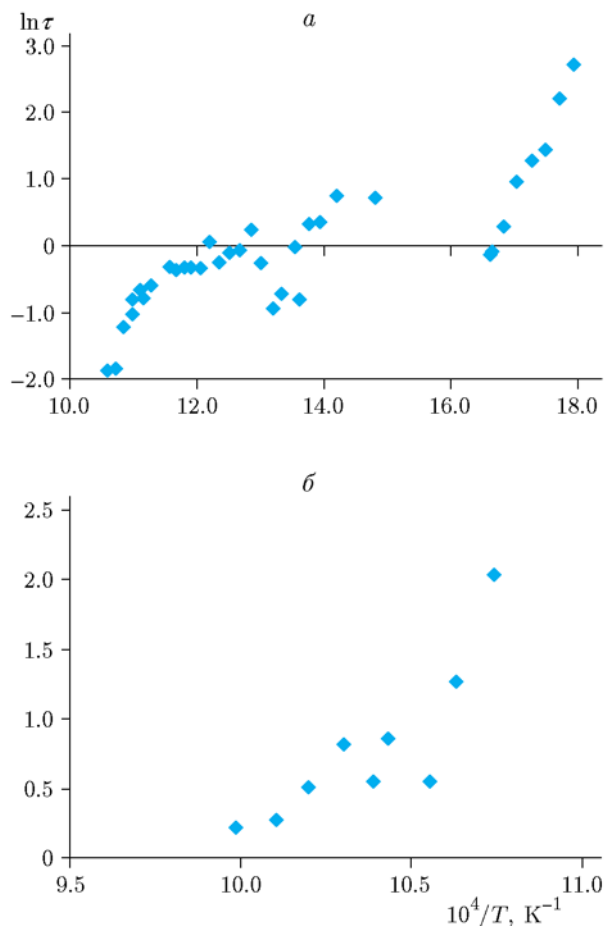


Рис. 4. Зависимость задержки самовоспламенения n -пентана (а) и смеси метана с добавкой 0.2 % n -гексана (б) от температуры, $p = 1$ атм, $\phi = 1$

ния бинарных метан-алкан-воздушных смесей от числа атомов углерода в молекуле добавляемого углеводорода нетривиальна и требует серьезного кинетического анализа. Это тем более удивительно, что для индивидуальных алканов $C_2 \div C_5$ в тех же условиях наблюдаемая задержка самовоспламенения была практически одинаковой (штриховая линия на рис. 5).

Тем не менее, как следует из данных на рис. 5, в первом приближении влияние добавок всех легких алканов $C_2 \div C_5$ на задержку самовоспламенения метан-алкан-воздушных смесей очень близко, что позволяет рассчитывать на возможность их описания если не одинаковыми, то близкими зависимостями, возможно, в рамках единой аналитической зависимости.

Однако представленные выше результаты по задержке воспламенения бинарных смесей метана с алканами $C_2 \div C_6$ не дают ответа

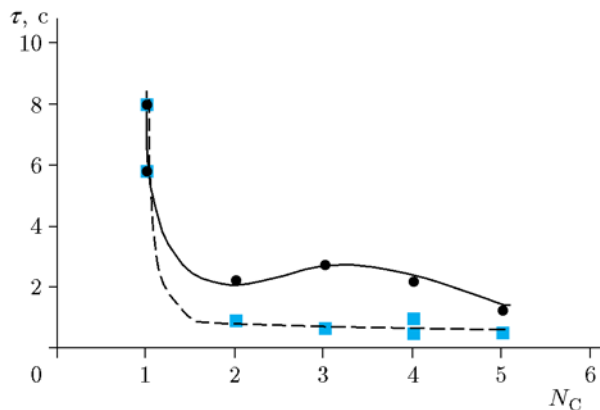


Рис. 5. Зависимость задержки воспламенения смесей алканов $C_1 \div C_5$ с воздухом (квадраты и штриховая линия) и бинарных метаноалкановых смесей с воздухом при концентрации добавленного к метану углеводорода 10 % (кружки и сплошная линия) от числа углеродных атомов в молекуле добавленного алкана: $T = 900$ К, $p = 1$ атм, $\phi = 1$; точки — осредненные значения двух серий экспериментов

на вопрос, как будут вести себя такие добавки в составе многокомпонентных смесей, какими являются реальные природные и попутные газы. Поэтому важной целью проведенных исследований было определение задержки воспламенения многокомпонентных смесей и выяснение возможности использования принципа аддитивности при прогнозировании их поведения. Такая возможность очень сильно упростила бы экспресс-анализ детонационных характеристик сложных газовых смесей непосредственно по их составу и позволила бы повысить оперативность анализа.

В работе исследовали задержки самовоспламенения тройных метаноалкановых смесей при суммарной концентрации добавляемых алканов 10 %, но при различном соотношении между ними. На рис. 6 представлены данные по метан-этан-пропановым смесям. Эти смеси особенно интересны потому, что именно между этаном и пропаном наблюдается наибольшее различие во влиянии на задержку самовоспламенения их метановоздушных смесей (см. рис. 5). Как показали полученные результаты, несмотря на небольшое, хотя и явное различие во влиянии этана и пропана (см. рис. 5), при их совместном добавлении трудно говорить в пределах ошибки определения задержки самовоспламенения о ее явной зависимости от соотношения этих компонентов в смеси. Не выявлено

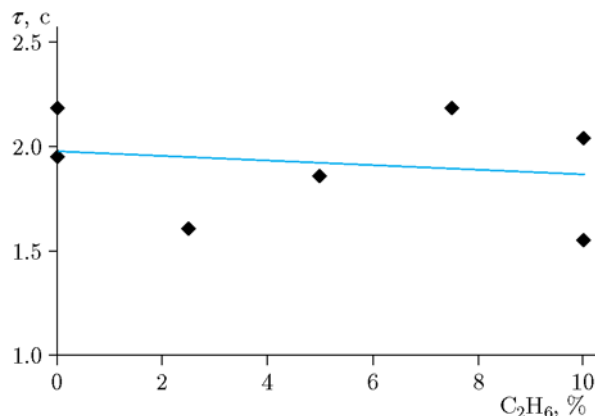


Рис. 6. Зависимость задержки самовоспламенения метан-этан-пропановых смесей от концентрации в них этана, $T = 900$ К, $p = 1$ атм, $\phi = 1$

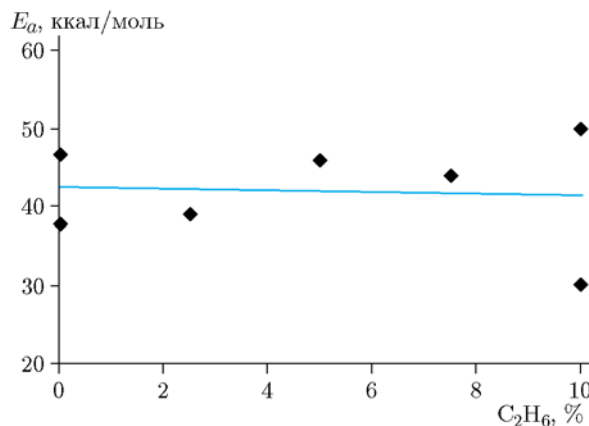


Рис. 7. Зависимость энергии активации задержки самовоспламенения метан-этан-пропановых смесей от концентрации в них этана

и какой-либо регулярной зависимости энергии активации задержки самовоспламенения таких смесей от соотношения в них этана и пропана (рис. 7).

Аналогичные эксперименты были проведены с метан-этан-бутановыми и метан-этан-пентановыми смесями (рис. 8). В пределах ошибки определения задержки воспламенения эти эксперименты также не показали какой-либо явной зависимости от соотношения в них этана и бутана или этана и пентана. При желании из данных рис. 8 можно усмотреть небольшое взаимное усиление промотирующего действия добавок, приводящее к дополнительному снижению задержки в области близких концентраций добавляемых алканов.

Были исследованы задержки самовоспла-

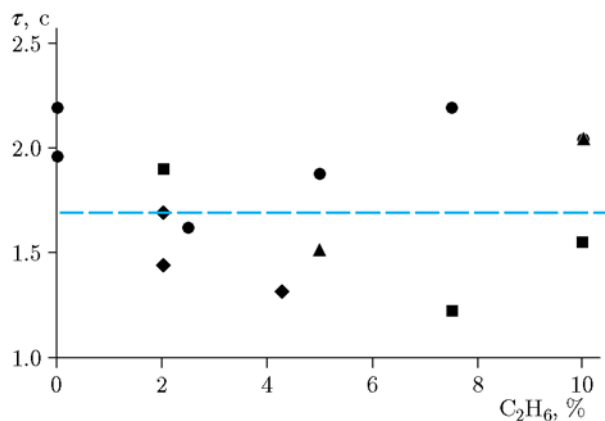


Рис. 8. Зависимость задержки самовоспламенения метан-этан-пропановых (●), метан-этан-бутановых (■), метан-этан-пентановых (▲) смесей и многокомпонентных смесей (◆) от концентрации в них этана:

$[\text{CH}_4] = 90 \text{ \%}$, $\sum[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}] = 10 \text{ \%}$; $T = 900 \text{ K}$, $p = 1 \text{ атм}$, $\phi = 1$

менения сложных многокомпонентных смесей, имитирующих состав реального попутного газа (таблица), и их температурная зависимость. Для сопоставления с предыдущими экспериментами по тройным смесям сумма тяжелых компонентов $\sum[\text{C}_n\text{H}_{2n+2}]$ в смесях 1 и 2 выбрана равной примерно 10 %. Соответствующие этим смесям точки также представлены на рис. 8. Для всех смесей, содержащих около 10 % более тяжелых углеводородов в метане, задержки самовоспламенения различаются незначительно, не выше экспериментальной ошибки их определения. То есть влияние длины углеродного скелета (числа атомов C в добавленных углеводородах) в первом приближении можно считать незначительным. С учетом большого различия в реакционной способности легких алканов это представляется неожиданным и требует кинетического анализа.

Полученные значения энергии активации задержки самовоспламенения всех таких смесей, содержащих добавку $\approx 10 \text{ \%}$ более тяжелых алканов к метану, также несильно различаются и лежат в диапазоне $40 \pm 10 \text{ ккал/моль}$, характерном для энергии активации задержки воспламенения этана, пропана и бутана [13]. 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) не выявлено.

Состав многокомпонентных смесей, имитирующих реальные ПНГ

Компонент	Объемное содержание, %		
	смесь 1	смесь 2	смесь 3
CH_4	89.153	90.0	85.0
C_2H_6	4.268	2.0	2.0
C_3H_8	4.334	3.0	9.0
C_4H_{10}	1.022	3.0	2.0
C_5H_{12}	0.343	1.5	1.5
C_6H_{14}	—	0.5	0.5
H_2	0.023	—	—
O_2	0.266	—	—
N_2	0.100	—	—

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Имеющаяся в литературных источниках информация о задержках самовоспламенения углеводородных газов относится в основном к индивидуальным алканам и получена преимущественно методом ударных волн, т. е. при высоких температурах и давлениях в сильно разбавленных инертными газами смесях [13, 14]. 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 [15] сообщается, что вблизи 880 K разброс измеряемых величин задержки воспламенения достигал $\pm 50 \text{ \%}$.

Учитывая большой разброс между результатами, полученными различными авторами в пределах даже одной методики и при близких экспериментальных параметрах, сопоставление их с результатами данной работы малопродуктивно. Поэтому в работе упор сделан на установление основных закономерностей, связанных с влиянием различных членов ряда легких алканов на задержку воспламенения метана.

Прежде всего, следует обратить внимание на имеющиеся данные об аномальном поведении этана в ряду алканов. Такое необычное поведение отмечалось еще в работе [13], в которой определенные методом ударных волн задержки воспламенения этана оказались значительно короче, чем других алканов, включая ме-

тан и пропан. Эксперименты проводили в смесях, разбавленных примерно на 80 % аргоном, в диапазоне температур $1\,200 \div 1\,900$ К. При этом энергия активации воспламенения метана была около 50 ккал/моль, заметно выше, чем для этана, пропана и бутана (≈ 40 ккал/моль) и тем более пентана (≈ 37 ккал/моль). Позднее в работе [14] сообщалось, что при одинаковых эквивалентном соотношении, температуре и давлении измеренные задержки воспламенения смесей $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ примерно в 15 раз больше, чем для смесей $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$, и в 100 раз больше, чем для смесей $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$. То есть задержка воспламенения разбавленных смесей этана с кислородом и аргоном в несколько раз ниже, чем таких же смесей более реакционно-способного пропана.

Данные настоящей работы, с одной стороны, не подтверждают вывода о более короткой по сравнению с другими алканами задержке воспламенения этана. Но, с другой стороны, они показывают практически одинаковую задержку для таких сильно различающихся по реакционной способности алканов, как этан, пропан, *n*-бутан и *n*-пентан (см. рис. 5, штриховая линия), что не менее удивительно.

Что касается информации о задержке самовоспламенения смесей из нескольких углеводородных газов, то практически вся она относится к бинарным смесям метана с его ближайшими гомологами [8]. В [16] в экспериментах с использованием машины быстрого сжатия установлено, что добавки *n*-бутана к метану более эффективно снижают задержку воспламенения, чем аналогичные добавки этана или пропана. При молярном соотношении метана с этаном и пропаном 20 : 1 при $T = 900 \div 1\,100$ К снижение составляло 60 %, в то время как при добавке *n*-бутана снижение достигало 80 %. При этом отмечается, что октановые числа всех этих газов достаточно близки между собой и даже для *n*-бутана не уступают октановым числам коммерческих бензинов, поэтому такое сильное влияние добавок легких алканов на задержку самовоспламенения метана требует кинетического анализа.

Стоит также обратить внимание на показанную в [16] сильную нелинейность влияния добавок *n*-бутана к метану в широком диапазоне добавок 1 ÷ 50 %. Это хорошо согласуется с результатами данной работы (см. рис. 1, 2), которые демонстрируют сильную нелинейность зависимости задержки самовос-

пламенения от концентрации добавляемого алкана.

Хотя снижение задержки самовоспламенения метаноалкановых смесей с добавкой 5 % $\text{C}_2 \div \text{C}_4$, установленное в работе [16], достаточно близко к полученному в настоящей работе при этих же температурах методом самовоспламенения в замкнутой бомбе (см. рис. 2), результаты работ расходятся в оценке относительного влияния алканов $\text{C}_2 \div \text{C}_4$. В нашей работе наиболее сильное влияние на задержку самовоспламенения метаноалкановых смесей оказывают добавки этана (см. рис. 5, сплошная линия). При всем различии условий наших экспериментов и экспериментов [16], а также [13, 14] anomальное поведение этана достаточно явное и требует объяснения.

Не менее удивительны и близкие значения задержки самовоспламенения сложных метаноалкановых смесей с одинаковой суммарной концентрацией алканов, но с различным их соотношением (см. рис. 8), которые не превышали разброса экспериментально определенного времени задержки. Возникает впечатление, что при таком относительно низкотемпературном сопряженном окислении смеси алканов индивидуальные различия их окисления нивелируются.

Хотя влияние добавок алканов $\text{C}_5 +$ (пентана и гексана) сильнее, чем их более легких гомологов, наблюдаемые различия значительно ниже тех, которые можно было бы ожидать на основе известных данных об относительной реакционной способности этих газов в окислительных процессах [3, 12] и из сопоставления их октановых чисел [2]. Поэтому очень актуален тщательный кинетический анализ процессов сопряженного окисления легких алканов $\text{C}_1 \div \text{C}_6$ с использованием детальных кинетических моделей, построенных на основе независимых кинетических параметров [17] и верифицированных не только по данным экспериментов по задержке воспламенения, но и на более широком экспериментальном материале.

Что касается энергии активации задержки самовоспламенения алкановоздушных смесей в исследуемом температурном диапазоне, то трудности ее определения связаны прежде всего с наличием именно в этом диапазоне температур области отрицательного температурного коэффициента скорости реакции. Отметим, что вне этой области энергия активации задержки самовоспламенения для всех алканов

$C_1 \div C_5$ и их смесей достаточно высока и близка к 40 ккал/моль (см. рис. 7).

ВЫВОДЫ

Экспериментальное определение задержки самовоспламенения стехиометрических воздушных смесей метана с добавками до 10 % легких алканов $C_2 \div C_6$ при температурах $523 \div 1000$ К и давлении 1 атм в статическом реакторе постоянного объема показало, что добавки всех алканов уже на уровне 1 % в два-три раза снижают задержку воспламенения метана, а 10%-я добавка делает задержку воспламенения смеси практически равной задержке воспламенения самого добавляемого углеводорода. Несмотря на более низкую реакционную способность этана по сравнению с более тяжелыми гомологами метана, в бинарных смесях с метаном добавка этана оказывает по крайней мере не меньшее промотирующее влияние, чем добавка пропана или бутана. В тройных и более сложных смесях задержка самовоспламенения определяется общей суммой добавляемых алканов и в пределах ошибки определения практически не зависит от их конкретного соотношения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьянов А. А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России // Нефтегазохимия. — 2015. — № 1. — С. 12–16.
2. Арутюнов В. С., Синева М. Ю., Шмелев В. М., Кирюшин А. А. Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики // Газохимия. — 2010. — № 1 (11). — С. 16–20.
3. 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.
4. Савченко В. И., Арутюнов В. С., Фокин И. Г., Никитин А. В., Седов И. В. Регулирование топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов парциальным окислением углеводородов C_2+ // Нефтехимия. — 2017. — Т. 57, № 2. — С. 177–185.
5. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Экспериментальное исследование воспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов $C_3 \div C_5$ в воздухе // Горение и взрыв. — 2015. — Т. 8, № 1. — С. 42–49.
6. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов $C_2 \div C_5$ // Горение и взрыв. — 2016. — Т. 9, № 2. — С. 23–30.
7. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное самовоспламенение бинарных смесей метана с алканами $C_3 \div C_5$ // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 4. — С. 15–23.
8. 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.
9. 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.
10. Борисов А. А., Кнорре В. Г., Кудряшова Е. Л., Скачков Г. И., Трошин К. Я. Об измерении температуры в периоде индукции воспламенения гомогенных газовых смесей в статической установке // Хим. физика. — 1998. — Т. 17, № 7. — С. 80–86.
11. 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 // Хим. физика. — 2013. — Т. 32, № 5. — С. 76–87.
12. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. — М.: Красанд, 2011.
13. Burcat A., Scheller K., Lifshitz A. Shock-tube investigation of comparative ignition delay times for $C_1 \div C_5$ alkanes // Combust. Flame. — 1971. — V. 16. — P. 29–33.
14. Lamoureux N., Paillard C.-E., Vaslier V. Low hydrocarbon mixtures ignition delay times investigation behind reflected shock waves // Shock Waves. — 2002. — V. 11. — P. 309–322.
15. 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.
16. Furutani M., Isogai T., Ohta Y. Ignition characteristics of gaseous fuels and their difference elimination for SI and HCCI gas engines // SAE Tech. Paper 2003-01-18572003. — doi: 10.4271/2003-01-1857. — <http://dx.doi.org/10.4271/2003-01-1857>.
17. Sinev M., Arutyunov V., Romanets A. Kinetic models of $C_1 \div C_4$ alkane oxidation as applied to processing of hydrocarbon gases: principles, approaches and developments // Adv. Chem. Eng. — 2007. — V. 32. — P. 167–258.

Поступила в редакцию 25.04.2018.

После доработки 19.06.2018.

Принята к публикации 11.07.2018.