Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti (JOSRA). JOSRA 1 - 2018, roč. 11.

Teplota vznícení směsi uhlovodíků vznikajících Fischerovou-Tropschovou syntézou

14.06.2018

Autoignition temperature of hydrocarbon from Fischer-Tropsch Synthesis

Jan Poledník[1], Jan Skřínský[2*]

Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 630/13, 700 30 Ostrava, Česká republika; tel. +420 721 222 846, e-mail: jan.polednik.st@vsb.cz

[2]Výzkumné energetické centrum, VŠB-TU Ostrava, 17. Listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava, Česká republika; tel. +420 597 324 931, e-mail: jan.skrinsky@vsb.cz

Fischer-Tropschova syntéza | uhlovodíky | směsi | vznícení | teplota

Přijat k publikování 28. 3. 2018

Abstrakt

Kapalné produkty z Fischerovy-Tropschovy syntézy jsou alternativními, obnovitelnými, ekologicky a ekonomicky atraktivními palivy a jsou považovány za jedno z nejvýhodnějších paliv místo fosilních paliv. Tento článek si klade za cíl stanovit teplotu vznícení směsi uhlovodíků vyrobených Fischerovou-Tropschovou syntézou. Změřené hodnoty minimální teploty vznícení jsou (383±19,15) °C dle ASTM E659-15 a (381±19,05) °C z hlediska bezpečnosti.

Klíčová slova: teplota vznícení, doba zpoždění vznícení, směs uhlovodíků, Fischerova-Tropschova syntéza

Abstract

Liquid products from Fischer-Tropsch synthesis are alternative, renewable, environmentally and economically attractive fuels and are considered one of the most favored fuels instead of fossil fuels. This article aims to determine the autoignition temperature of hydrocarbons mixture produced by Fischer-Tropsch synthesis. The measured MAITs are (383±19,15) °C according to ASTM E659-15 and (381±19,05) °C according to safety.

Keywords: autoignition temperature, ignition delay time, hydrocarbons mixture, Fischer-Tropsch synthesis

1. Úvod

1.1 Energetika

V současnosti existuje celosvětová poptávka po vývoji energeticky účinných, ekonomických a environmentálně šetrných procesů pro udržitelnou výrobu kapalných alternativních paliv jako náhrada chemických sloučenin, které vznikají z ropy [1]. Paliva na bázi čistých alkoholů, jako je metanol a etanol, jsou testovány pro motory se vznětovým i zážehovým zapalováním, protože mají fyzikální a spalovací vlastnosti podobné naftě a benzínu [2]. Kromě čistých látek jsou testovány směsi paliv na bázi čistých alkoholů kombinovaných v různých poměrech s naftou a benzínem [3]. Jedním ze způsobů výroby kapalných organických sloučenin s vysokým obsahem energie je Fischer-Tropschova syntéza.

1.2 Bezpečnost

Teplota vznícení je nejnižší teplota horkého povrchu, při které se za stanovených podmínek vznítí hořlavý plyn nebo hořlavá pára ve směsi se vzduchem nebo vzduchem/inertním plynem. Za vznícení se považuje začátek chemické reakce směsi plynu nebo páry se vzduchem za objevení otevřeného plamene. Doba zpoždění vznícení je čas mezi dokončením vstříknutí hořlavé látky a vznícením. Jedním z velmi rozšířených potenciálním zdrojem vznícení jsou horké povrchy. Teplota vznícení je vhodným opatřením k zabránění vzniku výbuchu vyloučením vzniku tohoto zdroje iniciace. Jako preventivní opatření pro nebezpečí vznícení od horkých povrchů může být použito zařazení hořlavé látky do teplotní třídy. Zařazení do teplotní třídy a rozsah teploty vznícení je uveden v [4].

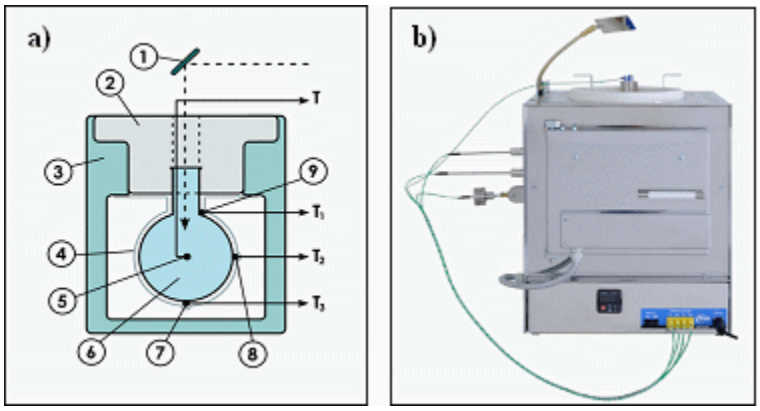
2. Předchozí studie

O teplotě vznícení lehkých uhlovodíků (C1 a C2) a olefinů byly publikovány údaje pro metanol, etanol, propanol, 2-butanol, 1-butanol a 2-methyl-2,4-pentandiol [5]. Stejní autoři později provedli výzkum vlivu experimentálních podmínek na měření teplot vznícení [6]. Byl identifikován vliv experimentálních podmínek na měření teploty vznícení binárních směsí [7]. Byla změřena teplota vznícení 1-pentanolu a jeho binárních směsí s vodou [8]. Uvedené výsledky poskytnuly základní informace o teplotě vznícení hlavních složek vznikajících Fischerovou-Tropschovou syntézou.

3. Zkušební zařízení a metoda

3.1 Zkušební zařízení

Experimenty byly prováděny ve zkušebním zařízení vyrobeném společností OZM Research s.r.o. v souladu s ASTM E659-15 [4]. Schematické znázornění celého použitého systému je uvedeno na obr. 1.



Obrázek 1: Zkušební zařízení pro stanovení teploty vznícení: a) schéma, b) fotografie

Zkušební zařízení na Obr. 1 se skládá ze: 1) zrcadla pro pozorování vznícení, 2) držáku zkušební nádoby, 3) elektrické horkovzdušné pece, 4) hliníkové fólie, 5) kalibrovaného měřícího termočlánku pro měření teploty uvnitř zkušební nádoby, 6) zkušební nádoby, 7) kalibrovaného měřícího termočlánku pro měření teploty vně nádoby u dna, 8)

kalibrovaného měřícího termočlánku pro měření teploty vně nádoby uprostřed, 9) kalibrovaného měřícího termočlánku pro měření teploty vně nádoby u hrdla.

3.2 Zkušební metoda

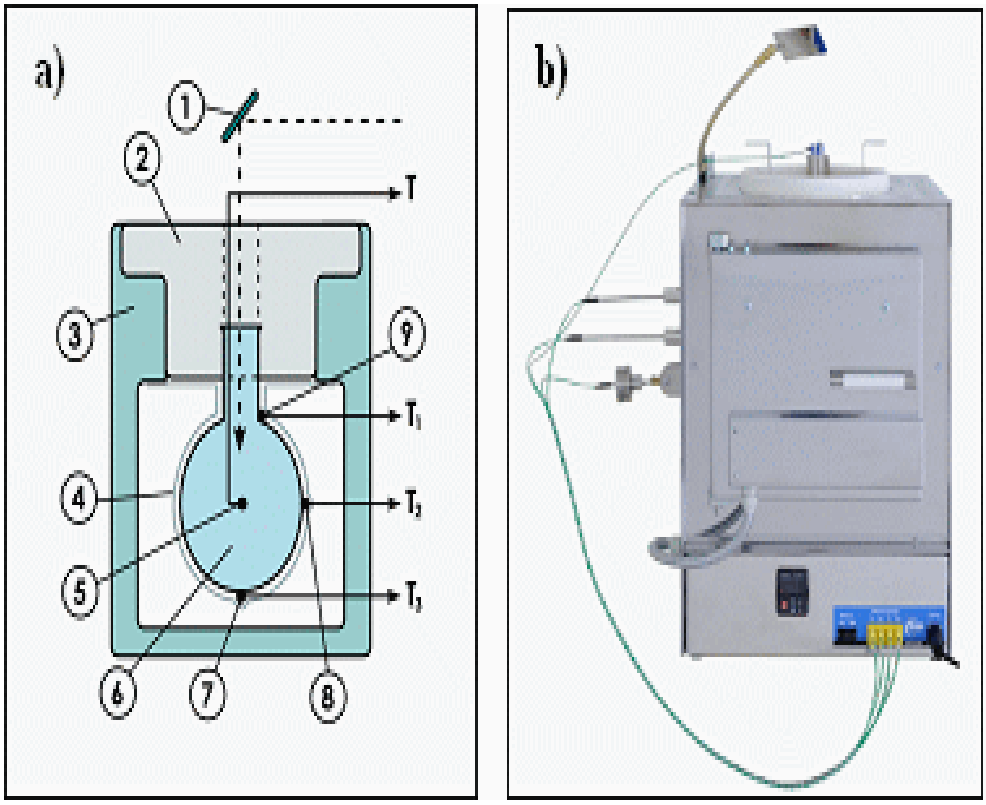
Při zkoušce se mění množství hořlavé látky a teplota zkušební nádoby, ve které je vzduch nebo směs vzduchu s inertním plynem tak, aby se našla nejnižší teplota (horkého povrchu), která povede ke vznícení. Teplota vznícení závisí hlavně na vlastnostech hořlavé látky, okysličovadlu, tlaku, objemu zkušební nádoby, materiálu zkušební nádoby (horkého povrchu), tvaru horkého povrchu, průtoku, turbulenci a inertním plynu. Proto je pro dosažení spolehlivých a porovnatelných výsledků nutné definovat zkušební podmínky a metody, za kterých se má teplota vznícení určovat. Z těchto praktických důvodů byla použita zkušební metoda detailně popsaná v ASTM E659-15 [4].

3.3 Zkoušená směs

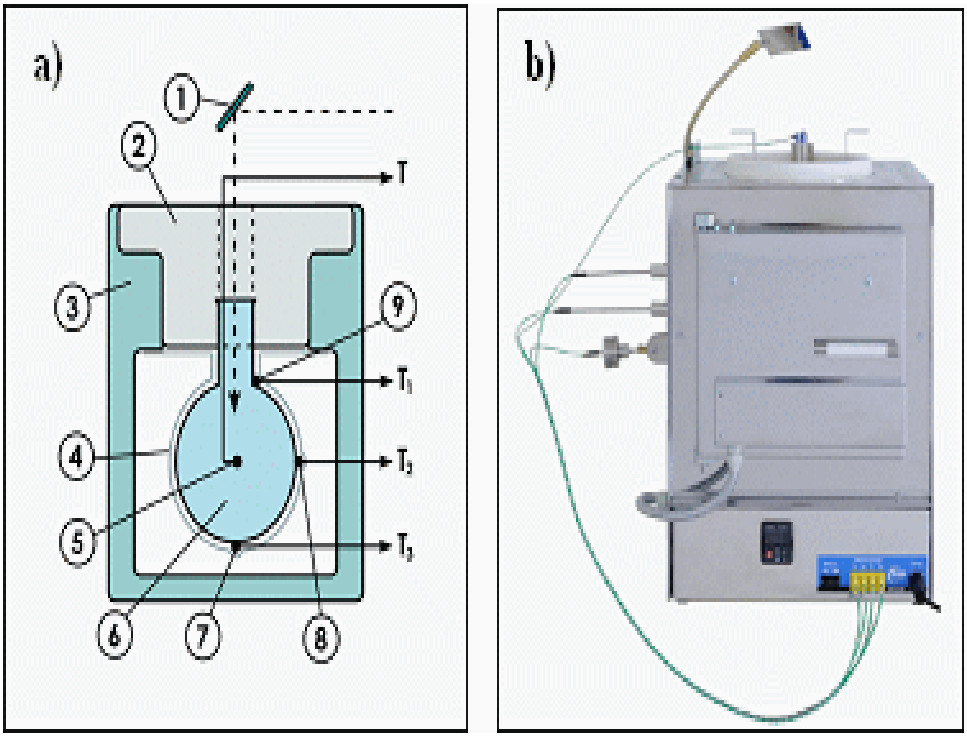
Zkoušenou směsí byl kapalný produkt z procesu syntézy kapalných paliv vyrobený na laboratorním zařízení Micro-Fischer-Tropsch určeného pro testování vybraných vlastností heterogenních tuhých katalyzátorů umístěného ve Výzkumném energetickém centru, VŠB-TU Ostrava. Syntéza probíhala využitím syntézního plynu, tj. směsi oxidu uhelnatého a vodíku. Vlastní syntéza je katalyzovanou reakcí syntézního plynu, probíhající při teplotách mezi 220-350 ^{o}C a tlaku 2-3 MPa, přičemž poměr vodíku k oxidu uhelnatému je optimální okolo 2:1. Tato reakce je silně exotermní (vzniká velké množství tepla), které je z reaktoru odváděno ve formě páry. Syntézní plyn je získán z uhlí, rašeliny, biomasy nebo zemního plynu. Obvyklé katalyzátory mají za základ železo a kobalt [9].

4. Výsledky

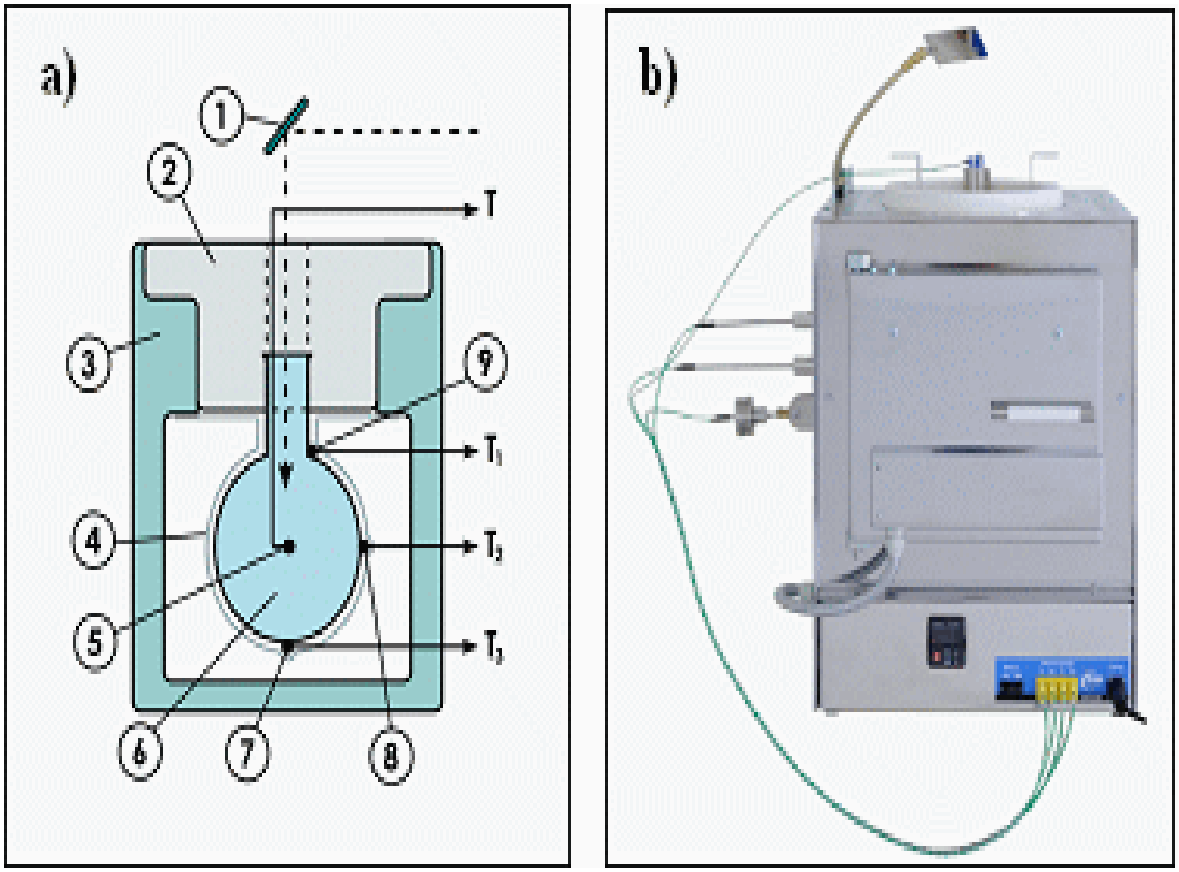
Obrázek 2 ukazuje výsledky experimentů pro velice limitovaný objem vzorku zkoušené směsi. Na tomto obrázku je osa *x* množství vzorku vstříknutého do zkušební nádoby a osa *y* je teplota horkého povrchu zkušební nádoby. Když se vstříknutý vzorek samovznítil do deseti minut, byl tento případ označen jako vznícení - červený kroužek. Když nedošlo u vstříknutého vzorku k vznícení do deseti minut, byl tento případ označen jako bez vznícení - černý křížek. Minimální teplota v uvedené sérii zkoušek je označena zeleným trojúhelníkem. Obrázek 3 ukazuje záznam experimentů pro velice limitovaný objem vzorku zkoušené směsi. Na tomto obrázku je osa *x* doba měření a osa *y* je teplota horkého povrchu zkušební nádoby. Celkem se jedná o 17 záznamů. Z toho 14 záznamů představuje „*reaction threshold temperature*“, RTT, (1-10 a 14-17), 2 záznamy „*autoignition temperature*“, AIT, (č. 11-12) a jeden záznam „*minimum autoignition temperature*“, *MAIT,* (č. 13). Jednotlivé záznamy měření směsi alkoholů se vzduchem také ukazují nárůst teploty (např. záznam č. 13 z 385 °C na 421°C). Obrázek 4 ukazuje minimální (nejnižší) teplotu vznícení druhé série měření směsi alkoholů ve vzduchu. *MAIT* byla změřena po vstříknutí 250 µl. Doba zpoždění iniciace, tj. čas mezi dokončením vstříknutí vzorku a vznícením, byla 16 s. Za vznícení byl považován jakýkoli viditelný plamen. *RTT* je práh, při kterém sice dojde k chemické reakci a zvýšení teploty, ale nedojde ke vzniku viditelného plamene, který je kritériem pro vznícení. Tento jev nastává při nedostatku paliva ve směsi se vzduchem v blízkosti AIT nebo při přebytku paliva ve směsi se vzduchem, kdy přechází to režimu nazývaného v literatuře jako „slow combustion“. Důležité je také, že se jedná o vícesložkovou směs s nehomogenní směsí par se vzduchem a proto je pravděpodobné i vícestupňové vznícení.



Obrázek 2: Teplota horkého povrchu zkušební nádoby jako funkce objemu směsi alkoholů se vzduchem (100 µl - 300 µl) při počátečních teplotách T_0 = 379 - 386 °C a počátečním tlaku p_0 = 101 kPa



Obrázek 3: Jednotlivé záznamy měření směsi alkoholů se vzduchem (100 µl - 300 µl) při počátečních teplotách aplikace vzorku T_0 = 379 - 386 °C a počátečním tlaku p_0 = 101 kPa



Obrázek 4: Minimální teplota vznícení směsi alkoholů se vzduchem (250 µl) při počáteční teplotě T_0 = 385 °C a počátečním tlaku p_0 = 101 kPa

5. Závěr

Hlavním zaměřením tohoto příspěvku je kvantifikovat teplotu vznícení zkoušené směsi uhlovodíků vznikajících Fischer-Tropschovou metodou. Měřením byly stanoveny charakteristiky - *MAIT*, t_i, *V*, *ΣAIT/RTT* a *Φ* v maximálním rozmezí objemů od 100 - 350 µl změřených při rozsahu minimálních teplot 381 - 385 °C a atmosférickém tlaku při provedených sériích zkoušek. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulce 1, kde nejistoty měření jsou dány zkušební metodou (5% dle ASTM E659-15).

Charakteristika	**1**	**2**	**ASTM**	**Bezpečnost**
MAIT (°C)	381±19,05	385±19,25	383±19,15	381±19,05
V (µl)	300	250	250-300	300
t_i(s)	8	16	12	8
ΣAIT/RTT (°C)	26	17	43	43

Tabulka 1: Shrnutí všech měřených MAIT s nejistotami měření a dalších charakteristik

Analýza sledovaných záznamů vedla k identifikaci 41 AIT/RTT a 2 MAIT vzorku z F-T syntézy měřených v souladu s metodou ASTM E659-78:2005. Byla získána rozsáhlá sada teplot vznícení a dob zpoždění vznícení umožňující systematické porovnání stávajících standardů (např. IEC 60079-4, DIN 51794, B. S. 4056: 1966 a EN 14522) pro baňky

s otevřeným hrdlem k nalezení reprodukovatelné hodnoty "nejhoršího případu" teploty vznícení. Prezentované hodnoty teploty vznícení mohou být prakticky využity pro vyloučení vzniku účinných zdrojů iniciace obzvláště v případech, kdy teplota horkého povrchu bude blízká teplotě vznícení za podmínek podobných laboratorním.

6. Budoucí studie

Protože teplota vznícení mj. závisí na objemu zkušební nádoby, materiálu zkušební nádoby (horkého povrchu) a tvaru horkého povrchu, jsou budoucí studie zaměřeny na kvantifikaci těchto závislostí v rozsahu daném možnostmi experimentálního zařízení, tj. počáteční teploty od 30 °C do 850°C.

Poděkování

Tento článek byl vypracován v rámci projektu „Inovace pro efektivitu a životní prostředí - Growth“, identifikační kód LO1403 za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I.

Literatura

[1] ÇELIK, M. Bahattin; ÖZDALYAN, Bülent; ALKAN, Faruk. The use of pure methanol as fuel at high compression ratio in a single cylinder gasoline engine. *Fuel* [online]. 29 October 2010, vol. 90, s. 1591–1598 [cit. 2018-03-25]. DOI: doi:10.1016/j.fuel.2010.10.035. ISSN 0016-2361.

[2] BALKI, Mustafa Kemal; SAYIN, Cenk. The effect of compression ratio on the performance, emissions and combustion of an SI (spark ignition) engine fueled with pure ethanol, methanol and unleaded gasoline. *Energy* [online]. 2014, vol. 71, s. 194-201 [cit. 2018-03-24]. DOI: https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.074. ISSN 0360-5442.

[3] ZHEN, Xudong; WANG, Yang. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, vol. 52, s. 477–493 [cit. 2018-03-24]. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.083. ISSN 1364-0321. ISSN 1364-0321.

[4] ASTM E659-15. *Standard Test Method for Autoignition Temperature of Chemicals*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2015.

[5] CHEN, Chan-Cheng …[et al.]. Autoignition Temperature Data for Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Butanol, 1-Butanol, and 2-Methyl-2,4-pentanediol. *J. Chem. Eng. Data* [online]. 2010, 08/12/2010, vol. 55, no. 11, s. 5059–5064 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1021/je100619p. ISSN 1520-5134.

[6] [6] CHEN, Chan-Cheng a Yen-Cheng HSIEH. Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperatures of Liquid Chemicals. Ind. Eng. Chem. Res. [online]. 2010, May 11, 2010, 49(12), 5925–5932 [cit. 2018-03-25]. DOI: DOI: 10.1021/ie9020649. ISSN 1520-5134.

[7] VEREŠ, Jan; SKŘÍNSKÝ, Jan. Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperature of Met-OH and Et-OH Binary Mixtures. *Chemical Engineering Transactions* [online]. 2016, vol. 53, s. 1267-1272 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.3303/CET1652212. ISSN 1974-9791.

[8] VEREŠ, Jan …[et al.]. Autoignition Temperature of 1-Pentanol and its Binary Mixtures with Water. *Chemical Engineering Transactions* [online]. 2016, vol. 53, s. 43-48 [cit. 2018-03-25]. DOI:10.3303/CET1653008. ISSN 1974-9791.

[9] WNUKOWSKI, M. *Report on the Fischer-Tropsch Micro Catalyst Bed (MCB) operation*. Ostrava, 29. 08. 2017, s. 1-26.

Vzorová citace

POLEDNÍK, Jan; SKŘÍNSKÝ, Jan. Teplota vznícení směsi uhlovodíků vznikajících Fischerovou-Tropschovou syntézou. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti*

[online], 2018, roč. 11, č. 1. Dostupný z: http://www.bozpinfo.cz/josra/teplota-vzniceni-smesi-uhlovodiku-vznikajicich-fischerovou-tropschovou-syntezou. ISSN 1803-3687.

Autor článku:
Ing. Jan Poledník
Ing. Jan Skřínský, Ph.D.