

Efekt experimentálních podmínek na teplotu vznícení směsi uhlovodíků vznikajících Fischer-Tropschovou syntézou

 12.05.2020

Effect of experimental conditions on Autoignition Temperature of hydrocarbon from Fischer-Tropsch Synthesis

Jan Poledník¹, Jan Skřínský^{2*}

¹Fakulta 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

²Výzkumné 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

energetika

požární bezpečnost

prevence a ochrana proti výbuchu

uhlovodíky

samovznícení

Abstrakt

Kapalné produkty z Fischer-Tropschovy syntézy jsou alternativními, obnovitelnými, ekologicky a ekonomicky atraktivními palivy. Tento článek si klade za cíl provést prvotní studii ke stanovení vlivu experimentálních podmínek na teplotu samovznícení alkoholů vznikajících Fischer-Tropschovou syntézou. Byly posuzovány výsledky samovznícení ve dvou objemech a dvou tvarech. Jako metodiky posloužily tyto dvě normy ASTM E659-15 a EN 14522. Podle ASTM E659-15 se používá 500 ml baňka kulovitého tvaru a podle EN 14522 250 ml baňka kuželovitého tvaru (Erlenmeyerovy baňky). Aby bylo zabráněno možnému vlivu chemického složení zkušební nádoby, byly použité varné baňky se zúženým hrdlem vyrobené ze stejného materiálu dle ISO 1773 (borosilikátové sklo). Kvalitativním výsledkem provedených zkoušek je teplota samovznícení a doba zpoždění samovznícení podle výše uvedených vlivů. Získané výsledky mohou být použity pro klasifikaci látek do teplotních tříd, pro posouzení požárního rizika a pro klasifikaci výbušných prostor.

Klíčová slova: teplota samovznícení, doba zpoždění samovznícení, směs uhlovodíků, Fischer-Tropschova syntéza, energetika, požární bezpečnost, prevence a ochrana proti výbuchu

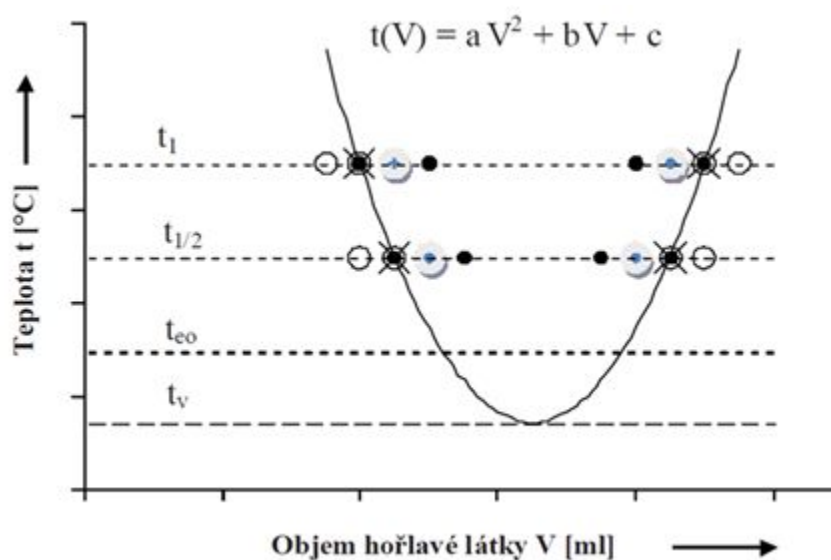
Abstract

Liquid products from Fischer-Tropsch synthesis are alternative, renewable, environmentally and economically attractive fuels. This article aims to carry out an initial study to determine the effect of experimental conditions on the auto ignition temperature of alcohols produced by Fischer-Tropsch synthesis. Auto ignition results in two volumes and two shapes were evaluated. The two standards ASTM E659-15 and EN 14522 served as methodologies. According to ASTM E659-15 a 500 ml spherical flask was used and according to EN 14522 a 250 ml conical flask (Erlenmeyer flasks) was used. In order to avoid the possible influence of the chemical composition of the test vessel, the narrow-necked boiling flasks used were made of the same material according to ISO 1773 (borosilicate glass). The qualitative result of the tests is the auto ignition temperature, the auto ignition delay time according to the above mentioned effects. The results obtained can be used to classify substances into temperature classes, to assess fire risk and to classify explosive areas.

Keywords: auto ignition temperature, ignition delay time, hydrocarbons mixture, Fischer-Tropsch synthesis, energetics, fire safety, prevention and explosion protection

1. Úvod

Teplota samovznícení je nejnižší teplota (horkého povrchu), při které se za stanovených podmínek vznítí hořlavý plyn nebo hořlavá pára ve směsi se vzduchem/inertním plynem. Pro mnoho látek má funkce závislosti teploty samovznícení na množství hořlavé látky téměř parabolický tvar.



Obrázek 1: Stanovení teploty vznícení parabolickou metodou

Křivka na obrázku 1 je parabolickou závislostí teploty t jako funkce množství hořlavé látky V ve vzduchu. Prázdné kroužky označují množství hořlavé látky, při které nedošlo ke vznícení. Plné tečky označují množství hořlavé látky, při které došlo ke vznícení. Body s nebo bez vznícení v jedné sérii se mohou překrývat s body bez nebo s vznícením v další sérii. Koeficienty a , b , c jsou zvoleny tak, aby co nejlépe vyhovovaly parabolické funkci $t(V)$ a experimentálně zvoleným bodům X . t_{eo} udává odhadnutou teplotu vznícení v kroku 1 metody P. t_1 udává teploty 10 – 20 °C nad teplotou t_{eo} . t_v je nejnižší teplota vznícení stanovená podle proložené křivky dle [1]. Teplota samovznícení závisí hlavně na experimentálních podmínkách, jako jsou vlastnosti hořlavé látky, okysličovadlu, tlaku, objemu nádoby, materiálu zkušební nádoby (horkého povrchu), tvaru horkého povrchu (je-li horký povrch obklopen studenou hořlavou směsí nebo je-li hořlavá směs obklopena horkým povrchem), průtoku, turbulenci směsi, inertnímu plynu. V této práci je podroben analýze vliv tvaru a objemu nádoby na hodnotu teploty samovznícení, kdy ostatní experimentální podmínky

jsou stejné.

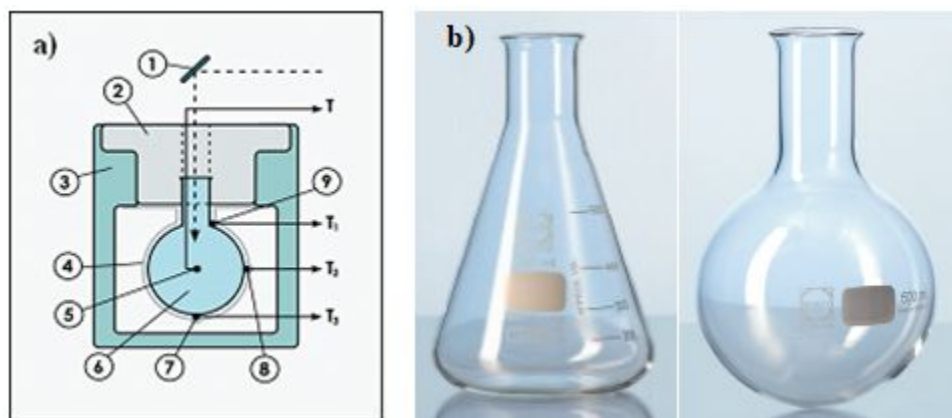
2. Předchozí studie

O teplotě samovznícení lehkých uhlovodíků (C1 a C2) a olefinů byly publikovány údaje pro metanol, etanol, propanol, 2-butanol, 1-butanol a 2-methyl-2,4-pentandiol [2]. Stejní autoři později provedli výzkum vlivu experimentálních podmínek na měření teplot samovznícení [3]. Základní informace o teplotě samovznícení hlavních složek vznikajících Fischer-Tropschovou syntézou, byly publikovány [4]. Hlavním zaměřením tohoto příspěvku bylo kvantifikovat teplotu vznícení zkoušené směsi uhlovodíků vznikajících Fischer-Tropschovou metodou. Měřením byly stanoveny charakteristiky – $MAIT$ (minimum autoignition temperature), t_i (ignition delay time), $V_{AIT/RTT}$ (reaction threshold temperature) v maximálním rozmezí objemů od 50 - 300 μl změřených při rozsahu minimálních teplot 401 - 430 $^{\circ}\text{C}$ a atmosférickém tlaku při provedených sériích zkoušek [4]. Cílem tohoto příspěvku je stanovit vliv experimentálních podmínek, objemu a tvaru nádoby, podle dvou platných metodik uvedených v ASTM E659-15 [5] a EN 14522 [1].

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 [5] i s EN 14522 [1]. Znázornění použitých zkušebních nádob a schéma celého použitého systému je uvedeno na obrázku 2.



Obrázek 2: Zkušební zařízení: a) schéma, b) fotografie zkušební nádoby

Zkušební zařízení na obrázku 2 se skládá z: 1) zrcadla pro pozorování vznícení, 2) držáku zkušební nádoby, 3) elektrické horkovzdušné pece, 4) hliníkové fólie, 5) kalibrovaného měřicího termočlánku pro měření teploty uvnitř zkušební nádoby, 6) zkušební nádoby, 7) kalibrovaného měřicího termočlánku pro měření teploty vně nádoby u dna, 8) kalibrovaného měřicího termočlánku pro měření teploty vně nádoby uprostřed, 9) kalibrovaného měřicího termočlánku pro měření teploty vně nádoby u hrdla [4].

3.2 Zkušební metoda

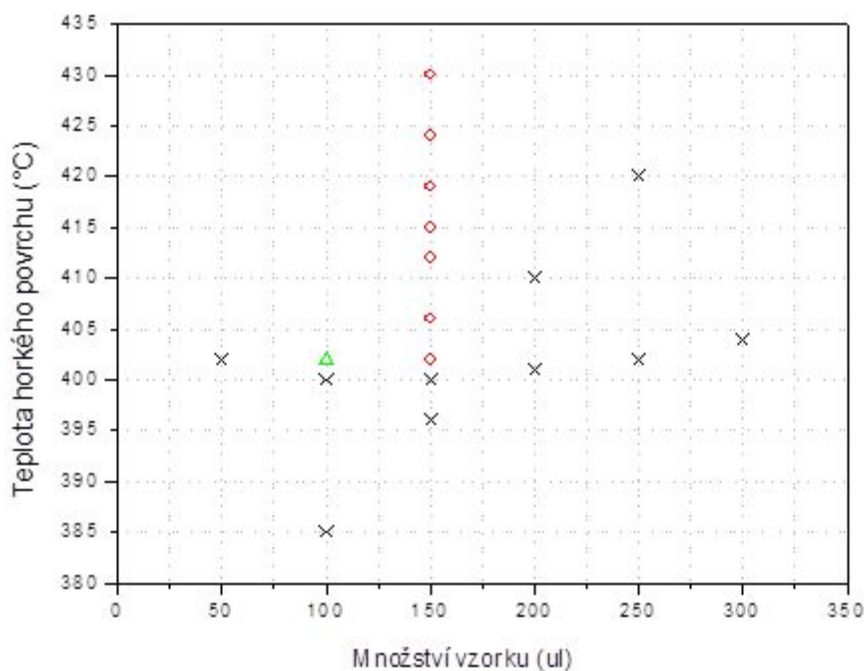
Při zkoušce se mění množství hořlavé látky a teplota zkušební nádoby, ve které je vzduch nebo směs vzduchu s inertním plynem tak, aby se našla nejnižší teplota (horkého povrchu), která povede ke vznícení. Teplota vznícení závisí hlavně na vlastnostech hořlavé látky, oksylichovadlu, tlaku, objemu zkušební nádoby, materiálu zkušební nádoby (horkého povrchu), tvaru horkého povrchu, průtoku, turbulenci a inertním plynem. Proto je pro dosažení spolehlivých a porovnatelných výsledků nutné definovat zkušební podmínky a metody, za kterých se má teplota vznícení určovat [4]. Detailní popis obou zkušebních metod je uveden v ASTM E659-15 [5], EN 14522 [1].

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 katalyzovaná reakcí syntézního plynu, probíhající při teplotách mezi 220-350 oC 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. Zkoušenou směsí byl vzorek složený převážně z alkoholů (metanol a jiné), a příměsí dalších uhlovodíků [4].

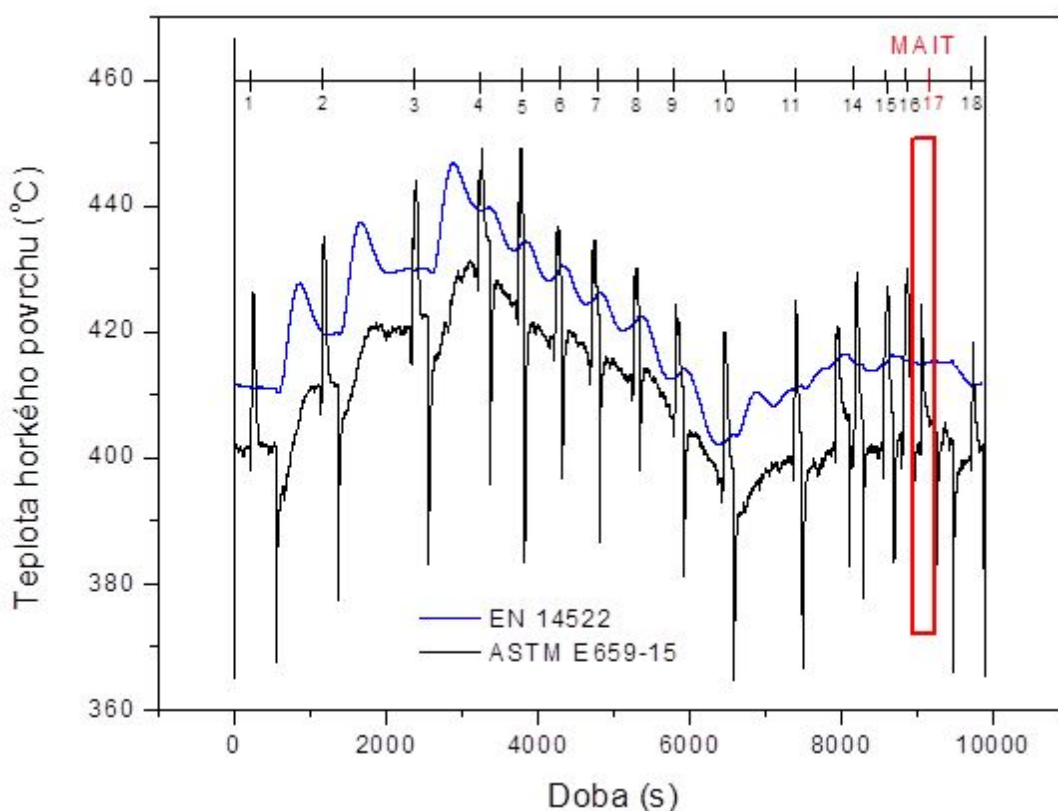
4. Výsledky

Obrázek 3 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 samovznícení - červený kroužek. Když nedošlo u vstříknutého vzorku k samovznícení do deseti minut, byl tento případ označen jako bez samovznícení - černý křížek. Minimální teplota v uvedené sérii zkoušek je označena zeleným trojúhelníkem.

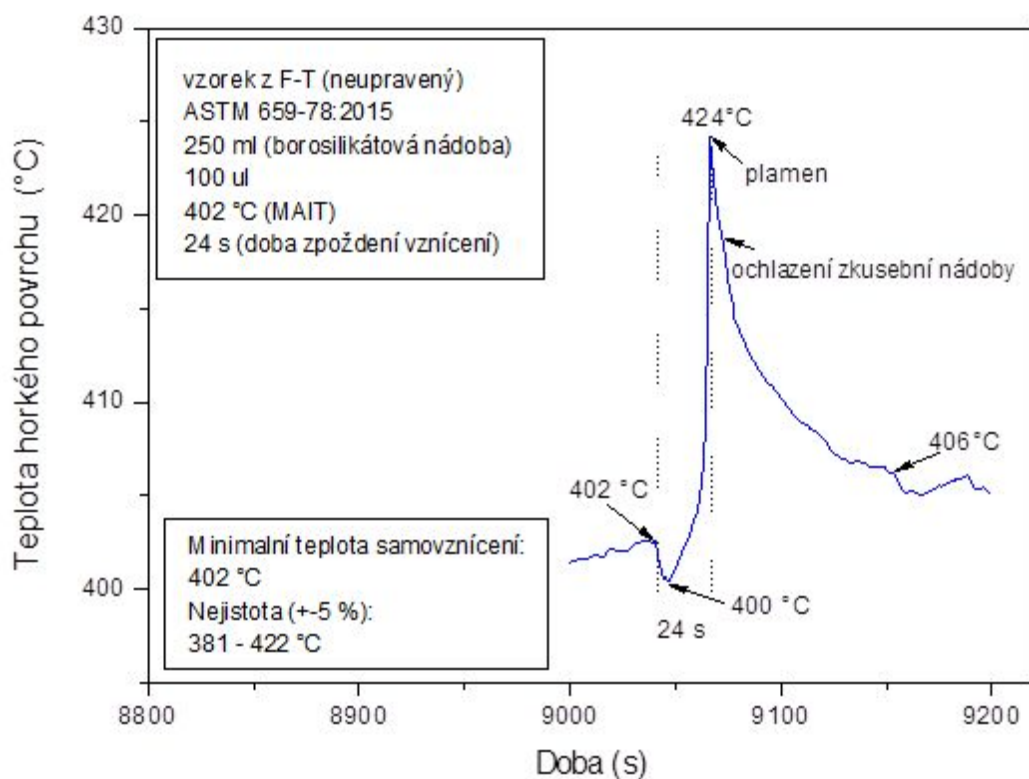


Obrázek 3: Teplota horkého povrchu zkušební nádoby jako funkce objemu směsi alkoholů se vzduchem (50 μl - 300 μl) při počátečních teplotách $T_0 = 401 - 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ a počátečním tlaku $p_0 = 101\text{ kPa}$

Na obrázku 4 je osa x doba měření a osa y je teplota horkého povrchu zkušební nádoby. Celkem se jedná o 18 záznamů. Z toho 17 záznamů představuje RTT (1-16 a 18-19), 2 záznamy AIT (č. 17) a jeden záznam MAIT (č. 17). Jednotlivé záznamy měření směsi alkoholů se vzduchem také ukazují nárůst teploty (např. záznam č. 13 ze $401\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $425\text{ }^{\circ}\text{C}$). Obrázek 5 ukazuje minimální (nejnižší) teplotu samovznícení druhé série měření směsi alkoholů ve vzduchu. MAIT byla změřena po vstříknutí 100 μl . Doba zpoždění iniciace, tj. čas mezi dokončením vstříknutí vzorku a samovznícením, byla 24 s. Za samovznícení 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 4: Jednotlivé záznamy měření F-T směsi se vzduchem (50 μl - 300 μl) při počátečních teplotách aplikace vzorku $T_0 = 401 - 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ a počátečním tlaku $p_0 = 101\text{ kPa}$



Obrázek 5: Minimální teplota samovznícení směsi alkoholů se vzduchem (100 μ l) při počáteční teplotě $T_0 = 402$ °C a počátečním tlaku $p_0 = 101$ kPa

5. Závěr

Hlavním zaměřením tohoto příspěvku je kvantifikovat teplotu vznícení zkoušené směsi alkohol-vzduch. Měřením byly stanoveny charakteristiky - MAIT, t_i , V , $\Delta T_{AIT/RTT}$ a ΔT v maximálním rozmezí objemů od 50 - 300 μ l změřených při rozsahu minimálních teplot 401 - 430 °C a atmosférickém tlaku při provedených sériích zkoušek. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v tabulkách 1 a 2, kde nejistoty měření jsou dány zkušební metodou 5% dle ASTM E659-15 a 2% dle EN 14522.

CHARAKTERISTIKA	1	2	3	PRŮMĚR	BEZPEČNOST
MAIT (°C)	402 $\pm$ 8,0	402 $\pm$ 8,0	396 $\pm$ 7,9	400 $\pm$ 8,0	396 $\pm$ 7,9
V (μ l)	100	100	150	100-150	150
t_i (s)	28	24	24	25,33	24
$\Delta T_{AIT/RTT}$ (°C)	18	8	8	34	34

Tabulka 1: Shrnutí všech měřených MAIT s nejistotami měření a dalších charakteristik pro zkušební nádobu 250 ml kuželovitého tvaru

CHARAKTERISTIKA	1	2	PRŮMĚR	BEZPEČNOST
MAIT (°C)	381 $\pm$ 19,1	385 $\pm$ 19,3	383 $\pm$ 19,2	381 $\pm$ 19,1

V (μl)	300	250	250-300	300
t_i (s)	8	16	12	8
?AIT/RTT (°C)	26	17	43	43

Tabulka 2: Shrnutí všech měřených MAIT s nejistotami měření a dalších charakteristik pro zkušební nádobu 500 ml kulového tvaru

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 a 31 AIT/RTT a 3 MAIT vzorku z F-T syntézy měřených v souladu s metodou EN 14522:2006. Na základě výsledků porovnání obou metodik lze konstatovat, že výsledky získané ASTM E659-78:2005 ve větším objemu zkušební nádoby kulového tvaru jsou konzervativnější a průměrné hodnoty se liší o 17 °C.

6. Literatura

[1] EN 14522:2005. *Determination of the auto ignition temperature of gases and vapours: IEC 60079-20-1: part 7. Method of test for auto-ignition temperature.*

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

[3] CHEN, Chan-Cheng; HSIEH, Yen-Cheng. Effect of Experimental Conditions on Measuring Autoignition Temperatures of Liquid Chemicals. *Ind. Eng. Chem. Res* [online]. 2010, May 11, 2010, vol. 49, no. 12, s. 5925-5932 [cit. 2018-03-25]. DOI: 10.1021/je9020649. ISSN 1520-5134.

[4] 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-vznicieni-smesi-uhlovodiku-vznikajicich-fischerovou-tropschovou-syntezeou>. ISSN 1803-3687.

[5] ASTM E659-15. *Standard Test Method for Autoignition Temperature of Chemicals*. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Dostupný z: www.astm.org.

Vzorová citace

POLEDNÍK, Jan; SKŘÍNSKÝ, Jan. Efekt experimentálních podmínek na teplotu vznícení směsi uhlovodíků vznikajících Fischer-Tropschovou syntézou. *Časopis výzkumu a aplikací v profesionální bezpečnosti* [online]. 2020, roč. 13, č. 1. Dostupný z: <https://www.bozpinfo.cz/josra/efekt-experimentalnich-podminek-na-teplotu-vznicieni-smesi-uhlovodiku-vznikajicich-fischer>. ISSN 1803-3687.

Autor článku:

[Ing. Jan Poledník](#)

[Ing. Jan Skřínský, Ph.D.](#)