聚甲氧基二甲醚反应动力学及聚合度影响机理探究

周子杰[1]，杨亚晶[2]，崔旺[1]，魏衍举[1]，刘贺[1]，刘圣华[1]
（1. 西安交通大学能源与动力工程学院，710049，西安；2. 西安交通大学航天航空学院，710049，西安）

摘要：为揭示不同聚合度的聚甲氧基二甲醚(PODE)各组分反应活性随聚合度变化的规律及动力学机理，构建了适用于广泛工况的反应路径框架，对比分析了 PODE 多组分反应动力学行为。基于二甲氧基甲烷($PODE_1$)的反应机理，构建了 $PODE_2$、$PODE_3$ 的反应机理，并对该反应机理进行了验证。根据各基元反应的反应动力学作用，提出 PODE 反应路径统一框架，阐明了 PODE 反应活性的 3 个来源通道：伯碳脱氢后通过两次加氧发生的典型链分支反应，部分氢过氧燃料自由基分解为羰基氢过氧化物的链分支反应，仲碳脱氢分解为低聚合度燃料自由基后发生的链分支反应。PODE 在第一阶段点火延迟时间的敏感性分析结果表明，构建的 $PODE_2$、$PODE_3$ 的反应动力学机理能够预测实验测量的点火延迟时间，可以对 PODE 的反应动力学行为作出解释。通道 1 和通道 2 是所有 PODE 分子所共有的链分支反应通道，而通道 3 是高聚合度 PODE 所特有的反应路径，是重要的反应活性贡献来源。

关键词：聚甲氧基二甲醚；反应动力学；聚合度；基元反应
中图分类号：TK46+4 **文献标志码**：A
DOI：10.7652/xjtuxb202508012 **文章编号**：0253-987X(2025)08-0122-12

Investigation on Reaction Kinetics of Polyoxymethylene Dimethyl Ethers and Influence Mechanism of Polymerization Degree

ZHOU Zijie[1], YANG Yajing[2], CUI Wang[1], WEI Yanju[1], LIU He[1], LIU Shenghua[1]
(1. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Astronautics, Xi'an Jiaotong University, Xi 'an 710049, China)

Abstract: To reveal the variation law of reaction activity of polyoxymethylene dimethyl ethers (PODE) components with different polymerization degrees and the underlying kinetic mechanisms, a reaction pathway framework applicable to a wide range of conditions is constructed to comparatively analyze the multi-component reaction kinetic behaviors of PODE. Based on the reaction mechanism of dimethoxymethane ($PODE_1$), the reaction mechanisms of $PODE_2$ and $PODE_3$ are developed and validated. According to the role of each elementary reaction in reaction kinetics, a unified framework for PODE reaction pathways is proposed, elucidating three source channels of PODE reactivity: the typical chain-branching reaction via primary carbon dehydrogenation followed by two oxygen additions; the chain-branching reaction resulting from the decomposition of some hydroperoxy fuel radicals into carbonyl hydroperoxides; the chain-

收稿日期：2024-12-04。 作者简介：周子杰(2001—)，男，硕士生；魏衍举(通信作者)，男，教授，博士生导师。 基金项目：陕西省自然科学基础研究计划资助项目(2024JC-YBMS-312)。
网络出版时间：2025-03-17 网络出版地址：https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250314.1643.002

branching reaction triggered by secondary carbon dehydrogenation and decomposition into lower-polymerization-degree fuel radicals. Sensitivity analysis of the first-stage ignition delay time of PODE demonstrates that the constructed reaction kinetic mechanism of $PODE_2$ and $PODE_3$ can predict experimentally measured ignition delay times and explain the reaction kinetic behaviors of PODE. Channels 1 and 2 are common chain-branching reaction pathways for all PODE molecules, while channel 3 is unique to higher-polymerization-degree PODE and serves as an important contributor to reactivity.

Keywords: polyoxymethylene dimethyl ethers; reaction kinetics; degree of polymerization; elementary reaction

在可再生合成燃料中，醚类燃料聚甲氧基二甲醚（polyoxymethylene dimethyl ethers, PODE）分子通式为 $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$（记为 $PODE_n$），具有十六烷值高、含氧量高、污染物排放少的特点[1-3]，并且能较好地适配压燃式内燃机，应用前景良好[4-6]。为了在实际内燃机中有效应用 PODE 这类新型燃料，需要构建一种贴合发动机实际运行工况的燃烧反应动力学模型。因此，开展 PODE 燃料的燃烧反应动力研究，对于 PODE 的实际应用具有重大实际意义[7-10]。实际 PODE 燃料中包含多种不同聚合度组分，下面将分别以聚合度 1～3 回顾 PODE 燃烧反应动力学研究。

二甲氧基甲烷（$PODE_1$）燃烧反应动力学模型是 PODE 反应动力学研究的基础，学者们针对 $PODE_1$ 反应动力学已开展了大量研究。近年来，高精度量子化学计算的研究[11-12]促进了燃烧动力学模型的发展[13]。Vermeire 等[14]利用量子化学计算方法在 CBS-QB3 理论级别上计算了 $PODE_1$ 主要消耗路径上的绝大多数基元反应的速率常数，然后使用反应机理生成器 Genesys 建立了 $PODE_1$ 详细反应机理。He 等[15]利用经典过渡态理论，在 Vermeire 等的研究基础上，计算了 $PODE_1$ 氧化过程中的几个重要反应的速率常数，包括 OH 自由基从燃料上脱氢、燃料自由基分解、RO_2 异构化生成 QOOH 以及随后的 QOOH 消耗反应。Kopp 等[16]使用高级别从头算方法研究了通过 H 和 CH_3 自由基的氢提取反应、燃料自由基的异构化和分解反应。随后，Jacobs 等[17]将 Vermeire 等[14]的结果进行整合，并补充了氢过氧自由基的分解数据，从而构建了更为成熟和完善的 $PODE_1$ 反应机理。此外，$PODE_1$ 中的单分子分解反应因其在燃料高温反应过程有主要控制作用而备受关注。激波管实验[18-22]可以精确测量 $PODE_1$ 燃料单分子分解反应的速率常数。该实验假设：每个 $PODE_1$ 分子的单分子裂解反应最终都会释放出一个 H 原子，通过检测 H 原子的浓度，可以准确地测量 $PODE_1$ 单分子燃料裂解反应的速率常数。

在 $PODE_2$ 的相关文献中[23-25]，学者们一般会研究 $PODE_2$ 的热解和氧化特性，但很少研究 $PODE_2$ 的反应动力学。Li 等[26]在定容燃烧弹中测量了 $PODE_2$ 的层流火焰速度，动力学分析表明燃料特异性自由基 HCO 和 CH_3 是影响层流火焰传播的关键因素。专门对 $PODE_2$ 反应动力学进行研究的文献，目前只能检索到 De Ras 等[27]基于 Vermeire 等的研究结果在 CBS-QB3 级别上计算了 $PODE_2$ 部分重要反应的速率常数，并使用反应机理自动生成工具 Genesys 构建了完整的 $PODE_2$ 反应机理。De Ras 等计算的部分反应的速率常数和 $PODE_1$ 中相似反应的速率常数相比，最大差异达到了 4 个数量级[28]。速率准则认为相似分子结构上发生的反应通常具有可比的速率常数，但该现象似乎与之相悖。

Sun 等[29]利用同步辐射真空紫外光离子化质谱仪鉴定并测量了 $PODE_3$ 低压层流预混火焰中 26 种中间物种及自由基，并与二甲醚（DME）和二乙醚（DEE）等小分子醚类进行类比，构建了一个简要的 $PODE_3$ 高温反应机理，所涉及的反应类包括单分子裂解、脱氢反应和随后的燃料自由基分解。该反应机理可以对实验数据给出合理的预测。He 等[15]将高精度量子化学与均质压燃（HCCI）发动机实验相结合，构建了第一个涵盖中低温工况的完整 $PODE_3$ 详细反应机理，并采用了 Sun 等[29]提出的高温机理部分。该反应机理能够良好预测 HCCI 实验的结果，为后续发动机的研究提供了一定的基础。例如，Ren 等[30]采用有向关系图方法，结合异构体包络法、误差传播和敏感性分析对该机理进行了简化，从化学反应动力学微观层面解释了 PODE 超低碳烟排放的原因。Cai 等[23]在前人的基础上，利用反应机理生成工具 CLARA 初步构建出了 $PODE_2$～

$PODE_4$ 的反应机理，然后使用不确定度量化分析等方法结合实验数据进一步优化了该机理。此外，虽然已有多篇文献测量了 $PODE_3$ 的点火延迟时间，但仅有少数数据可用于反应机理的验证[15,27,31]。

综上可知，文献中 PODE 反应机理大多针对特定实验条件开发，缺乏一个适用于广泛工况的综合可靠模型，并且尚未有针对 PODE 多组分间反应动力学行为的全面对比研究，因此本文将以 $PODE_1$～$PODE_3$ 反应机理为基础，总结 PODE 反应路径的一般框架，明晰 PODE 各组分反应动力学行为的共同点。最后在该框架的基础上，详细阐明 PODE 各组分反应动力学机理，给出反应活性随聚合度变化的规律，并从反应动力学角度做出解释，为未来 PODE 燃烧动力学模型的开发提供理论支撑。

1 $PODE_{2-3}$ 反应机理构建

现代燃烧动力学模型的开发，特别是针对大分子燃料，往往依赖于反应类的概念，其中同类反应中的各组分遵循相同的速率系数原则。Sun 等[29]的理论计算揭示，$PODE_1$～$PODE_3$ 分子中相应位置的 C—H 键或 C—O 键拥有相似的键解离能，这为利用 $PODE_1$ 反应机理及速率原则来构建 $PODE_2$、$PODE_3$ 的反应机理奠定了理论基础。文献[32]通过对 $PODE_1$ 的热解、氧化等燃烧过程进行研究，研究出了能准确预测现有实验数据的 $PODE_1$ 详细机理。在此基础上，本文进一步研究了 $PODE_2$、$PODE_3$ 的详细化学反应动力学机理。

机理开发过程应以反应类别的速率系数为原则。$PODE_2$ 的子机理详细描述了 46 种物种和 214 个基元反应，而 $PODE_3$ 的子机理则涵盖了 57 种物种和 313 个基元反应，两者具有相同的反应类别。表 1 列出了本文 PODE 反应机理中的所有反应类别，其中 1～3 类别属于高温反应，其余则为低温反应。此外，相关物种的热力学数据根据 Benson 组加成理论使用 THERM 程序包[33]计算获得。

1.1 高温反应机理

高温反应机理包括燃料单分子分解反应、氢提取反应和燃料自由基的分解反应。

单分子分解反应是燃料在高温条件下的重要消耗途径，本文主要考虑了 3 类反应。

(1)碳氧键断裂反应，反应式为

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3O + CH_3OCH_2$

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3 + CH_3OCH_2O$

(2)氢迁移导致的异构化分解反应，反应式为

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3OCH_3 + CH_2O$

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3OH + CH_3 + HCO$

(3)碳氢键断裂反应，反应式为

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3OCH_2OCH_2 + H$

$CH_3OCH_2OCH_3 = CH_3OCHOCH_3 + H$

$PODE_1$ 的氢提取反应可以发生在端部的伯碳位点或内部的仲碳位点，分别生成 $CH_3OCH_2OCH_2$ 和 $CH_3OCHOCH_3$。考虑了 OH、H、CH_3、O、O_2、HO_2、CH_3O、CH_3O_2 共 8 类小分子活性自由基作为脱氢载体攻击燃料分子，其中 OH 自由基在低温和高温下都是最为重要的链载体。同样，该规则对于 $PODE_2$ 和 $PODE_3$ 同样适用[15]。

表 1 本文 PODE 反应机理包含的反应类

Table 1 Reaction classes included in the PODE reaction mechanism in this paper

序号	反应类
1	燃料单分子分解反应
2	氢提取反应
3	燃料自由基分解反应
4	燃料自由基氧气加成反应，$R+O_2=RO_2$
5	过氧化燃料自由基异构化生成氢过氧化燃料自由基，$RO_2=QOOH$
6	$RO_2+RO_2=RO+RO+O_2$
7	$RO_2+R=RO+RO$
8	$RO_2+HO_2=ROOH+O_2$
9	$RO_2+H_2O_2=ROOH+HO_2$
10	$RO_2+CH_3O_2=RO+CH_3O+O_2$
11	氢过氧化物分解生成 OH，$ROOH=RO+OH$
12	RO 分解反应
13	氢过氧化燃料自由基生成环醚，$QOOH=环醚+OH$
14	氢过氧化燃料自由基分解反应
15	氢过氧化燃料自由基二次加氧，$QOOH+O_2=O_2QOOH$
16	O_2QOOH 异构化及生成羰基氢过氧化物，$O_2QOOH=KHP+OH$
17	羰基氢过氧化物分解生成含氧物种，$KHP=产物+OH$
18	环醚与 OH 和 HO_2 的反应
19	含氧中间物种的子机理

1.2 低温反应机理

第一次氧气加成反应(反应类 4)是开启低温链分支反应序列的初始步骤。加氧后的过氧燃料自由基 RO_2 通常会通过紧密环状过渡态异构化为氢过氧燃料自由基 QOOH，即反应类 5。QOOH 自由基

非常不稳定，将会通过 β 键断裂反应（反应类 13）或内部异构化形成环醚（反应类 14）而迅速分解。对于涉及过氧化物 RO_2 自由基的其他反应类（反应类 6～10），由于它们对 PODE 的反应路径和整体反应活性影响十分微弱，其速率常数是通过与烷烃机理类比得到的。

在较低的温度下，氢过氧燃料自由基 QOOH 更倾向于和氧气进行第二次加成反应（反应类型 15）生成 O_2QOOH。该反应类的反应速率常数通过与第一次氧气加成反应（反应类 4）类比而来。随后，O_2QOOH 的异构化、羰基氢过氧化物的生成（反应类型 16）以及羰基氢过氧化物分解为含氧自由基物种（反应类型 17）主要参考自 Vermeire 等[14]的理论计算结果和 Jacobs 等[17]的推荐值。

1.3　重要中间物种子机理

甲酸甲酯（CH_3OCHO）是 $PODE_1$ 热解与氧化过程中浓度最高的中间物种之一，可靠的甲酸甲酯子机理尤其是其消耗机理对于构建 $PODE_1$ 反应机理至关重要。在模拟中发现，甲酸甲酯子机理对 CH_3OH、CH_4、CO、CO_2 以及甲酸甲酯本身的物种浓度预测具有不容忽视的影响。

$PODE_2$、$PODE_3$ 与 $PODE_1$ 采用了相同的反应类别和速率规则，但 $PODE_2$、$PODE_3$ 较大的分子结构却导致了一些潜在基元反应的出现，因此需要对这些新增反应的速率常数进行调整。PODE 仲碳位点脱氢后的燃料自由基非常不稳定，容易通过 β 键断裂反应直接被消耗，即使在低温下也很难通过和氧气加成开启低温链分支反应序列[14]，这是 PODE 区别于传统烷烃燃料的一个关键。在 $PODE_1$ 机理中，β 键断裂的反应式为

$$CH_3OCHOCH_3 = CH_3OCHO + CH_3 \quad (1)$$

$$PODE_2B = CH_3OCHO + CH_3OCH_2 \quad (2)$$

在 $PODE_2$ 机理中，由于其分子结构更大，自由基可以从两个方向进行断裂，反应式为

$$PODE_2B = CH_3OCH_2OCHO + CH_3 \quad (3)$$

He 等[15]和 De Ras 等[27]的理论计算表明，反应式(3)的高压极限速率常数接近于反应式(1)，而反应式(2)的高压极限速率常数是反应式(1)的 1.3～2.2 倍。尽管燃料自由基的分解反应通常表现出强烈的压力依赖性，但这些研究仅提供了高压极限速率常数。此外，研究表明 $PODE_1$ 的另一重要消耗途径是氢迁移引起的异构化分解反应[20]。与 $PODE_1$ 相比，$PODE_2$ 中异构化反应类型更为复杂多样，直接类比 $PODE_1$ 中相应反应的速率常数可能会有较大的不确定性。因此，本文采用了 De Ras 等[27]在 CBS-QB3 水平上进行的理论计算结果，该结果涵盖了所有可能的反应途径。此外，在 $PODE_2$ 的消耗过程中，还发现了若干新的中间物种，如甲氧基甲醇（CH_3OCH_2OH）和甲氧基甲酸甲酯（CH_3OCH_2OCHO）等。通过与较小的相似自由基进行类比，本文为这些中间物种建立了简要的消耗机理。

文献[34]表明，高分子量会引发计算量的急剧增长，因此缺乏对高聚合度的 PODE 量子化学研究。特别是针对大分子燃料中新涌现的基元反应，模型开发者需凭借经验来设定反应速率规则，这无疑增加了模型的不确定性。为了提升预测精度，$PODE_3$ 的反应机理在速率常数的预测上不能简单沿用 $PODE_2$ 的方法。

鉴于此，本研究在 $PODE_2$ 反应机理的基础上，采纳了先前工作开发的人工智能方法[28]，预测了 $PODE_3$ 机理中的 9 个关键反应类的速率常数。该人工智能方法首先汇编了一个多样化的高质量动力学数据集，涉及 8 种典型燃料子机理中的 9 个重要反应类。基于自然语言处理方法将反应简化分子线性输入系统（simplified molecular input line entry system，SMILES）转化为反应指纹，随后将该反应指纹作为神经网络的输入用以预测速率常数的 3 个参数（指前因子 A、温度指数 n 和活化能 E_a）。数据集包含的 9 种反应类如表 2 所示。这 9 种反应类被认为是燃烧化学中最基本的反应步骤[35]，同时也是 PODE 氧化过程种最为重要的反应路径。同一反应类内部发生在相似化学结构上的基元反应，其速率常数通常具有可比性。相关反应的速率常数分别主要取自 Vermeire 等[14]和 De Ras 等[27]的理论计算。这两项工作来自于同一课题组，速率常数的计算使用了相似的方法和理论水平，因此数据更具有一致性。

表 2　数据集包含的反应类

Table 2　Contains the response classes in the dataset

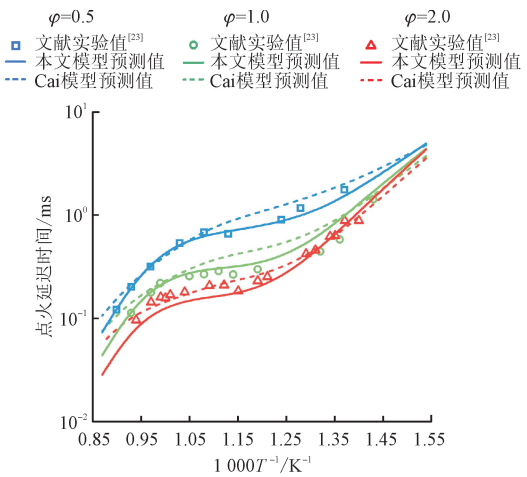
标号	反应类	基元反应数量
RC1	单分子分解，RH＝R′＋R″	13
RC2	氢提取反应，RH＋X＝R＋HX	103
RC3	燃料自由基分解	18
RC4	第一次氧气加成反应，R＋O_2＝RO_2	10
RC5	RO_2 异构化，RO_2＝QOOH	34
RC6	QOOH＝环醚＋OH	22
RC7	QOOH 分解（β-裂解）	19
RC8	第二次氧气加成反应，QOOH＋O_2＝O_2QOOH	9
RC9	O_2QOOH＝酮过氧化氢＋OH	14

数据集中速率常数均以阿伦尼乌斯公式的三参数修正格式给出，这也是燃烧动力学模型中常用的速率常数表达方式。对阿伦尼乌斯公式两边取对数可得到 $\ln k = \ln A + n\ln T - E_a/RT$。在对数尺度下，速率常数($\ln k$ 形式)与温度的倒数($1\,000/T$ 形式)更加直观，模型最终预测参数为 $\ln A$、n、E_a、$\ln k$。使用决定系数和均方根误差评估模型对每个参数预测的准确性。尽管数据集中的反应速率常数存在 2～4 倍的不确定性，但较小的数据不确定性不会对模型预测产生宏观影响，反而作为数据增强方法的一部分能提高模型泛化性能[28]。只有当数据不确定性增大到一定程度时，模型的学习过程受到干扰，导致预测性能下降。

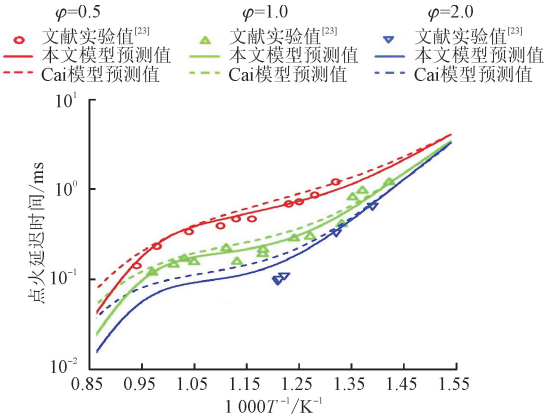
2 $PODE_2$、$PODE_3$ 反应机理验证

目前，文献中关于 $PODE_2$、$PODE_3$ 的基础燃烧实验数据非常有限。已有的少量基础燃烧实验数据均被用于验证所构建的 $PODE_2$、$PODE_3$ 反应机理。本文对这些典型数据的验证结果进行展示。

Cai 等[23]在高压激波管上测量了 $PODE_2$、$PODE_3$ 分别与空气混合气的点火延迟时间，并通过优化所获得的数据开发出了详细的 $PODE_2$、$PODE_3$ 反应机理。图 1 给出了压强为 2 MPa 时 $PODE_2$、$PODE_3$ 点火延迟时间在不同当量比 φ 条件下本文模型与实验结果的对比。可以看出，本文模型对绝大部分实验数据均能给出合理预测，能够准确捕捉点火延迟时间随温度、当量比的变化。与 Cai 模型相比，本文模型的预测结果与实验结果更为接近。在中低温条件下，两个模型的预测差异不大，但随着温度超过 1 000 K，两者对点火延迟时间的预测差异明显增大。该现象表明，PODE 底层机理的动力学行为会直接传播到高聚合度 PODE 机理中，因此确保 PODE 反应机理整体可靠性的关键在于底层机理的准确性。



(a)$PODE_2$/空气

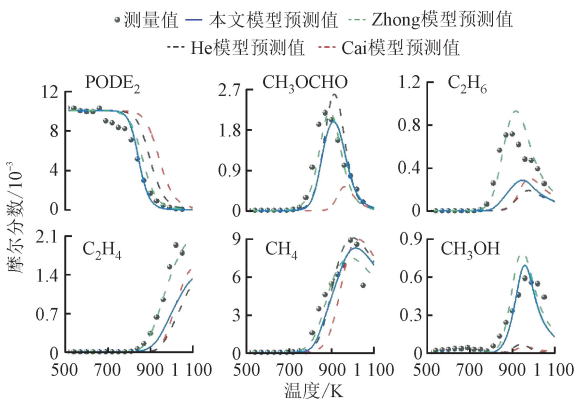


(b)$PODE_3$/空气

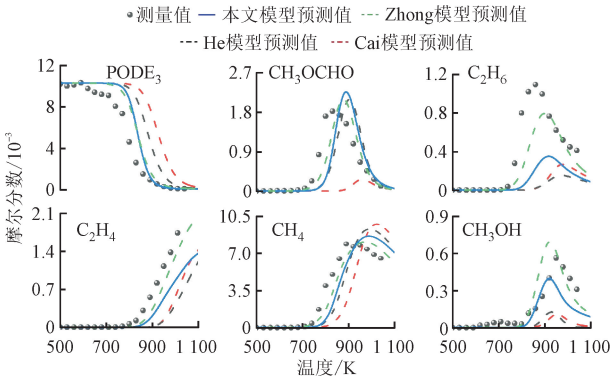
图 1 不同当量比下 $PODE_2$、$PODE_3$ 点火延迟时间的本文模型预测值与实验结果对比

Fig. 1 Comparison between the present model predictions and experimental results for the ignition delay time of $PODE_2$, $PODE_3$ under different equivalence ratios

Zhong 等[36]在 $PODE_1$～$PODE_3$ 系列研究中也提供了 $PODE_2$、$PODE_3$ 在射流搅拌反应器中热解的实验数据，并开发了专注于 PODE 燃料热解的反应机理。在热解实验中，氧气不参与反应，主要在高温反应机理控制下消耗燃料。因此，热解实验数据更适用于高温反应机理的验证。图 2 是本文对 Zhong 等[36]实验主要物种的模拟。可以看出，本文模型能够对热解实验数据中各中间物种的摩尔分数给出合理的预测。同时，从对各模型的横向比较中可知，本文模型对 $PODE_2$、$PODE_3$ 燃料消耗速度的预测最为准确，对中间物种如甲醇(CH_3OH)、甲酸甲酯(CH_3OCHO)和甲烷(CH_4)的预测较好，但低估了 C_2 物种(乙烯 C_2H_4 和乙烷 C_2H_6)。相比之下，Zhong 模型在对 C_2 物种的预测中表现更好，这是由于 Zhong 模型在构建时更侧重于考虑这些特定物种的生成和消耗路径[36]。需要注意的是，模型的好坏并不仅仅取决于对某一物种预测的准确性，还需要综合考虑模型的适用性、可靠性、计算效率等方面。



(a)$PODE_2$ 中主要物种的摩尔分数

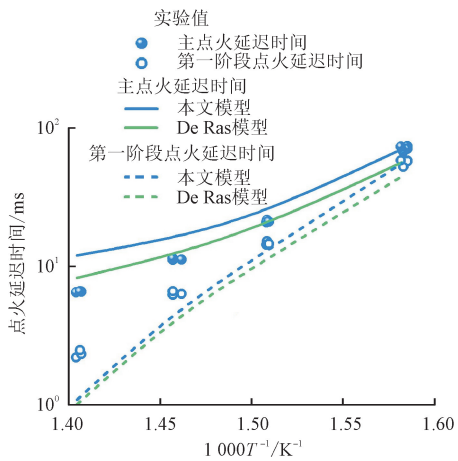


(b)$PODE_3$ 中主要物种的摩尔分数

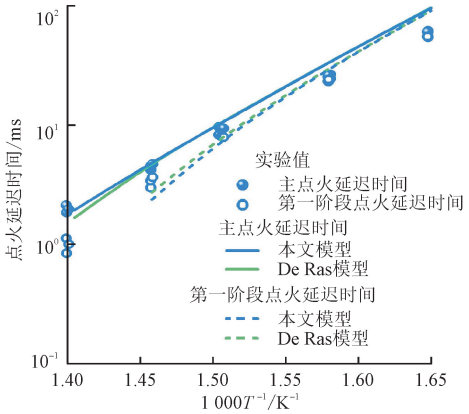
图 2　本文及文献中模型对射流搅拌反应器热解实验数据的预测

Fig. 2　Predictions of the model in this paper and literature on pyrolysis experimental data in jet-stirred reactors

此外，De Ras 等[27]利用快速压缩机测量了 $PODE_2$ 在低温条件下的点火延迟时间，通过实验揭示了 $PODE_2$ 具有显著的两阶段点火特性。本文在模拟过程中，考虑到热损失带来的非理想化因素，将反应器的恒定体积替换为随时间变化的体积，实际压缩过程中的热损失被转化为气体的体积膨胀。图 3 展示了本文模型对其实验数据的验证情况。整体上来看，本文模型的预测结果与实验数据具有较好的一致性。在 1 MPa 的压力条件下，本文模型与 De Ras 模型[27]的预测结果几乎一致；在 0.5 MPa 时，本文模型的预测值稍高。值得注意的是，在 1 MPa 压力和约 715 K 温度条件下，本文模型与 De Ras 模型均模拟出了预着火现象，因此图中并没有该实验点的第一阶段点火延迟时间。在快速压缩机实验中，预着火常见于具有两阶段点火特性的燃料中，尤其是当第一阶段点火延迟极短时，燃料混合物在压缩阶段就可能发生部分氧化。由于预着火发生时，压缩



(a)0.5 MPa，φ=1.0



(b)1 MPa，φ=1.0

图 3　本文 $PODE_2$ 反应机理对快速压缩机点火延迟时间的预测

Fig. 3　Prediction of ignition delay time in a rapid compression machine using the $PODE_2$ reaction mechanism proposed in this study

终点的精确压力和温度(即初始理化条件)难以获取，因此这类实验数据通常不推荐用于验证反应机理。此外，Shrestha 等[25]在快速压缩机上进行的 $PODE_2$ 点火延迟时间测量工况与 De Ras 等十分接近，且与本文模型预测较为吻合，故不再给出相应的验证。

Qiu 等[37]于射流搅拌反应器内，在大气压力下探究了 $PODE_3$ 的氧化特性，实验温度为 500～950 K，当量比分别为 0.5、1.0 和 2.0。实验结果显示，$PODE_3$ 在不同当量比下均展现出显著的两阶段氧化特征，且这一现象在燃料稀薄时更为突出。当量比为 0.5 时，本文模型的验证结果如图 4 所示。可以看出，本文模型对 Qiu 等[37]的实验数据预测表现良好，特别是成功捕捉到了 $PODE_3$ 燃料的两阶段氧化特征。中间产物甲醇的摩尔分数曲线呈现出双峰形态，且低温下的峰值低于高温下的峰值，这与 $PODE_1$ 的氧化实验结果相符。Qiu 等[37]将实验测量值与 He 等模型、Cai 等模型进行对比，结果表明文献中的模型均明显低估了甲醇的摩尔分数。从图 4 可以看出，本文模型能更合理地对甲醇进行预测，但对 C_2 物种的预测略有不足，低估了其峰值时的摩尔分数。

总体而言，本文模型对文献中的实验数据预测效果较好。本文模型几乎完全是通过类比 $PODE_1$ 子机理而开发的，这有力地证明了基于速率准则采用层级构建方法开发大分子燃料燃烧动力学模型的有效性。

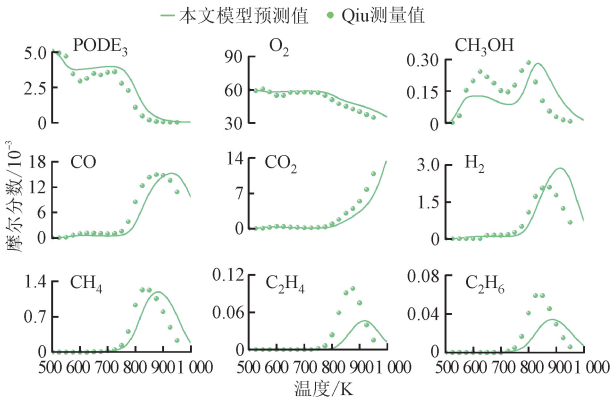


图 4 当量比为 0.5 时本文模型的验证结果

Fig. 4 Verification results of the model in this study at an equivalence ratio of 0.5

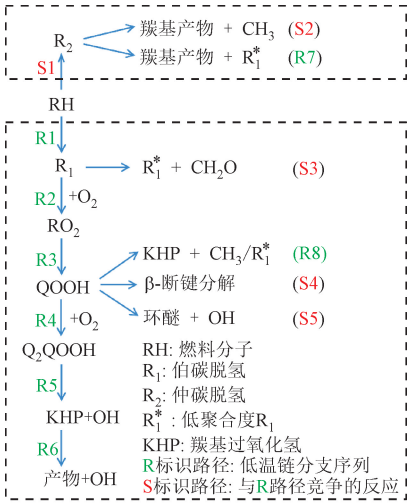


图 5 $PODE_{1-3}$ 的一般反应路径

Fig. 5 General reaction pathways for $PODE_{1-3}$

3 PODE 反应路径统一框架

目前，本文已经初步阐述了 $PODE_1$～$PODE_3$ 的机理，为了便于对 $PODE_1$～$PODE_3$ 反应动力学进行横向对比研究，并深化对 PODE 氧化燃烧具体过程的认知，本文从反应动力学作用角度出发，对复杂基元反应进行归类，概括出了 $PODE_1$～$PODE_3$ 的反应路径。反应路径框架如图 5 所示。图中，PODE 燃料分子包含伯碳、仲碳两类碳原子，这两类碳原子在脱氢后，会形成具有不同反应动力学特性的燃料自由基，记为 R_1 和 R_2。当这些自由基进一步与氧结合，会形成过氧自由基 RO_2。Q 代表含有高反应性未配对电子的碳原子的基团，QOOH 表示 RO_2 异构化形成的氢过氧自由基，O_2QOOH 表示 QOOH 二次加氧后形成的氢过氧化物过氧自由基。R_1^* 是指更低聚合度 PODE 的伯碳脱氢燃料自由基，例如对于 $PODE_2$，R_1^* 包括 $PODE_1$ 中的 $CH_3OCH_2OCH_2$、DME 中的 CH_3OCH_2。KHP 是一类高反应活性的中间物种，在绝大多数燃料的低温氧化链分支过程中发挥着核心作用[38]。KHP 在本文中表示羰基氢过氧化物，在其他文献中一般用于含氧燃料等其他类型燃料的研究[39-40]。

在图 5 的反应路径框架中，路径 R1→R2→R3→R4→R5→R6 为典型的低温链分支序列。整个序列中，燃料分子与两个氧分子反应，最终生成两个 OH 自由基以及最终分解产物，是 PODE 燃料低温反应活性的重要来源。此外，PODE 由于特殊的分子结构，部分 QOOH 自由基在分解过程中会直接生成一个 KHP 分子和一个额外自由基。KHP 由于脆弱的 O—OH 键会迅速分解出一个 OH 自由基，因此路径 R1→R2→R3→R8 也是有效的链分支反应序列。此外，部分燃料自由基 R_2 的分解过程中会生成 R_1^* 中间自由基，R_1^* 会和 O_2 进一步反应开启低温链分支反应序列，故路径 R7 也是链分支反应通道。实际上，由于 R_2 自由基是燃料脱氢产物，却很难发生氧气加成反应，R7 成为 PODE 尤其是高聚合度 PODE 反应活性的最重要来源，这一点将在接下来的内容详细分析。路径 S2/R7、路径 S3、路径 S4/R8，同属于自由基（燃料自由基或 QOOH 自由基）β 位断键的分解反应。在烷烃燃烧化学中，这类反应是活性抑制反应，通常被归为一类讨论。在 PODE 中，此类反应的效果因产物差异而异，故本文不再按反应类型划分，而是依据它们对反应活性的影响进行了细致的区分。

4 基于反应路径框架的动力学分析

与常规的针对单个基元反应进行动力学分析的方法不同，本文将同一反应路径中的所有基元反应作为一个整体来分析，探讨它们的综合作用机制。同一路径内的基元反应展现出相似的动力学特性，这种基于反应路径框架的分析方法能够更为直接且清晰地揭示 PODE 的反应动力学原理。

图 6 给出了 3 个典型温度下的反应路径，650 K 为低温工况，750 K 为低温向负温度系数（negative temperature coefficient，NTC）区域转变的温度，850 K为 NTC 区域内典型温度。路径分析时选择 20%燃料消耗时刻，图中所示的百分比表示上一级反应产物进入该路径进行反应的比例，体现了路径中所有基本反应的综合作用。

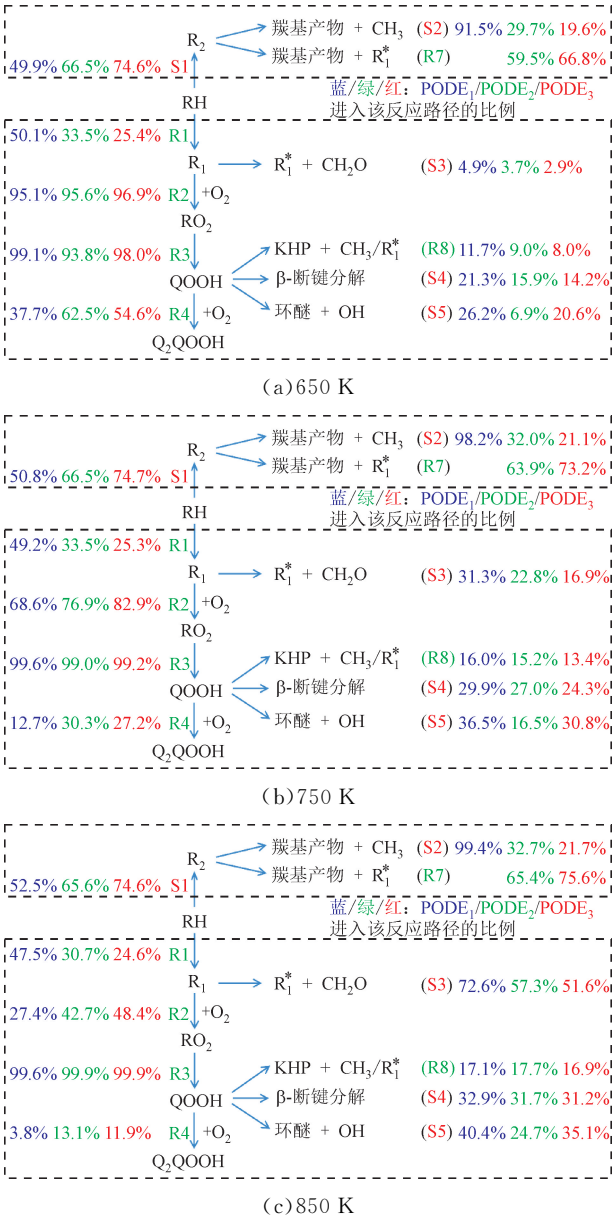


图 6　基于框架图的 PODE 反应路径分析

Fig. 6　Analysis of PODE reaction pathways based on framework diagram

从图 6 可以看出：$PODE_1$～$PODE_3$ 在上半框图内的路径（S1、S2、R7）以及 R1 路径的区别十分明显，而在下半框图内的路径区别不大。PODE 各位点的C—H键解离能相似[29]，且随着碳链的延长，仲碳原子的数量也随之增加，使得仲碳位点的氢提取反应变得愈发关键。以 650 K 温度条件为例，$PODE_1$ 的仲碳脱氢反应（路径 S1）所消耗的燃料比例接近 50%，对于 $PODE_2$ 和 $PODE_3$，这一比例则分别上升至 67%和 75%。同时，随着碳链的增长，路径 S2 的燃料消耗比例显著下降。这主要是因为路径 S2 仅涉及一个基元反应，即最末端仲碳脱氢后产生的燃料自由基进行 β-断键分解。随着碳链的延伸，内部仲碳数量增加，燃料自由基更倾向于分解为 CH_3CH_2 或更大的自由基。$PODE_1$ 仅含有一个仲碳，因此其反应路径中不存在路径 R7。具体来说，$PODE_1$ 的自由基 R_2 的 β-断键分解只涉及路径 S2 这一个基元反应。

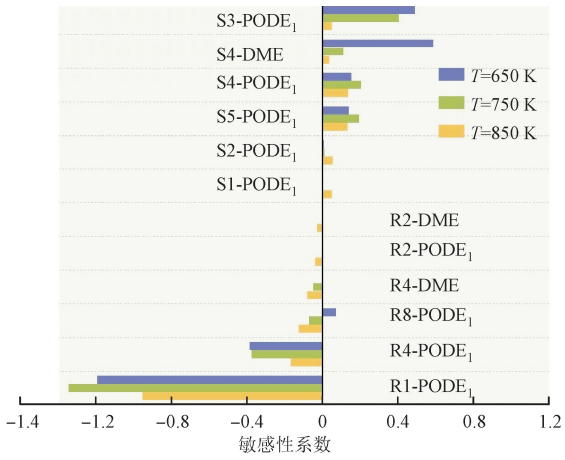
温度对 PODE 反应路径影响显著，主要体现在两次加氧路径 R2、R4 和与之竞争的路径。在低温下，燃料分子更倾向于通过两次加氧反应完成链分支反应序列，如 650 K 时，$PODE_2$ 的 R2 和 R4 路径分别占比 95.6%和 62.5%。在温度较高时，加氧反应占比迅速下降，如在 850 K 时，$PODE_2$ 的 R2 和 R4 路径占比下降至 42.7%和 32.1%。可以看出，温度升高 200 K，加氧通道的占比减少一半左右。这也是大型烷烃燃料出现 NTC 现象的本质原因，即两次氧加成开启的链分支反应序列随温度上升而下降，与之竞争的活性抑制反应（主要包括分解反应和环醚形成反应）占比上升，最终导致反应活性随温度上升反而下降。需要注意的是，PODE 另外两个低温反应活性促进路径 R7 和 R8 的消耗占比随温度上升而微弱上升。路径 R7 和 R8 补偿了随温度上升、氧加成通道下降而导致的反应活性降低，在一定程度上解释了 PODE 不具有 NTC 行为的原因。

在点火延迟时间的敏感性分析中，第一阶段点火延迟时间对某一基元反应的敏感系数为

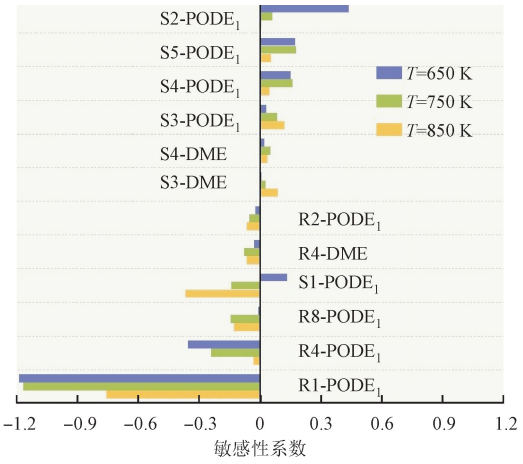
$$S=\frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(k_+/k_-)}=\frac{\ln(\tau_+/\tau_-)}{\ln(2.0/0.5)}$$

式中：k_+ 为增加一倍后的基元反应速率常数；k_- 为减小一半后的基元反应速率常数；τ_+ 为基元反应速率常数为 k_+ 时计算的点火延迟时间；τ_- 为基元反应速率常数为 k_- 时计算的点火延迟时间。当敏感性系数为负值时，可以增强反应活性，且该系数的绝对值越大，促进作用越显著。调用 Python 脚本并利用 Chemkin 软件可以完成敏感性分析的自动化执行，该脚本可通过批量化并行计算快捷地完成一系列工况点的敏感性分析。

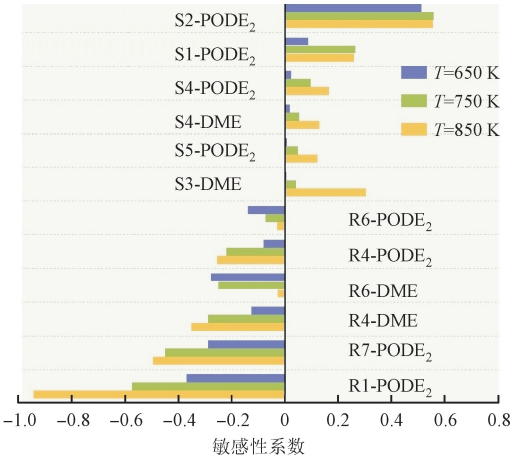
图 7 给出了 $PODE_1$～$PODE_3$ 两个阶段的点火延迟时间敏感性分析结果。通常来讲，第一阶段点火延迟时间对燃料特异性反应更加敏感，因为此阶段前反应体系的温度尚处于较低水平，反应主要围绕燃料分子展开。随着主点火阶段的临近，燃料的次级产物被迅速消耗，小分子反应如 $H_2O_2=2OH$、$O_2+H=OH+O$ 等将主导反应进程。因此，在进行敏感性分析时发现，主点火延迟时间的敏感反应不仅涉及燃料的特异性反应，还涵盖了众多小分子反应，而第一阶段点火延迟时间内通常只包括燃料特异性反应。



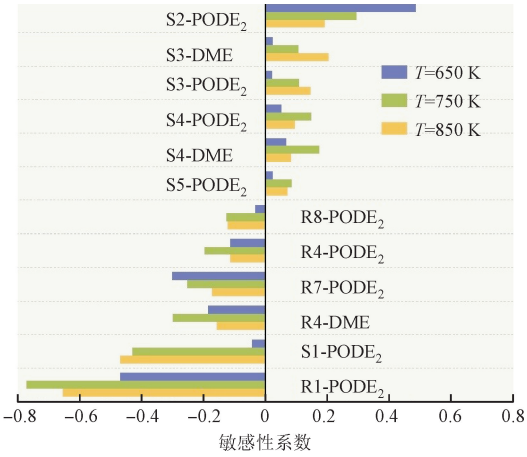
(a)$PODE_1$ 第一阶段点火延迟时间



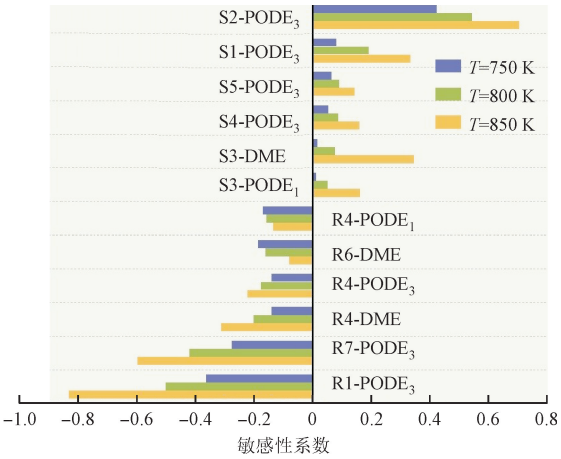
(b)$PODE_1$ 主点火延迟时间



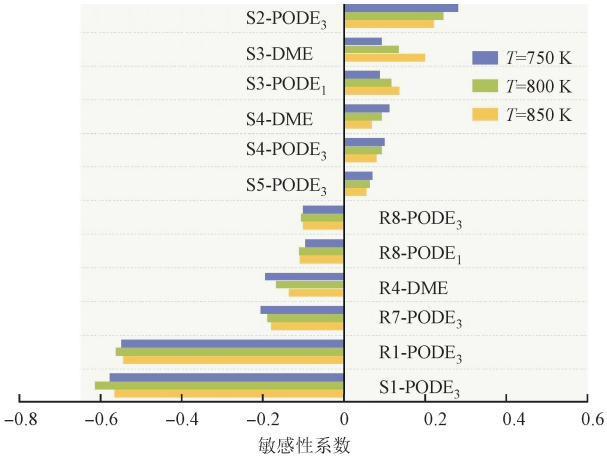
(c)$PODE_2$ 第一阶段点火延迟时间



(d)$PODE_2$ 主点火延迟时间



(e)$PODE_3$ 第一阶段点火延迟时间



(f)$PODE_3$ 主点火延迟时间

图 7 $PODE_1$～$PODE_3$ 两个阶段的点火延迟时间敏感性分析结果

Fig. 7 Sensitivity analysis results of ignition delay time for two stages of $PODE_1$—$PODE_3$

PODE 在第一阶段点火延迟时间的敏感性分析结果可概括如下。

(1)在 $PODE_1$～$PODE_3$ 中，路径 R1 对反应活性促进作用都是最大的。低温下的活性主要受到两次加氧反应过程的影响，而仅伯碳脱氢后的 PODE 燃料自由基才能与氧气发生加成反应，进而引发低温链分支反应序列(R1→R2→R3→R4→R5→R6)，这些路径均对活性有着显著的促进效果。

(2)与路径 R1 相对应的路径 S1，是明显的活性抑制通道。这是因为仲碳脱氢生成的燃料自由基很难直接与氧气发生加成反应而引发链分支反应序列。

(3)路径 R7 在活性促进方面仅次于 R1。经由路径 R7 产生的次级产物 R_1^* 能够进行替代性的链分支反应序列。如图 6 的路径分析所示，大约一半的燃料在路径 S1 至 R7 的过程中被消耗，这表明路径 R7 实际上是 PODE 中最关键的反应活性来源。

(4)与路径 R7 相对应的路径 S2，其产物包括一个 CH_3 自由基和一个稳定的羰基中间物种，无法生成 R_1^*，是最为明显的活性抑制通道。

(5)R_1^* 对于 PODE 的反应活性影响显著。以 $PODE_3$ 为例，在敏感性分析中，$PODE_1$ 和 DME 涉及的反应路径(路径 R4、R6、S3、S4)均对 $PODE_3$ 的点火延迟时间产生显著影响。R_1^* 在 $PODE_3$ 中主要经由路径 R7 产生，包括 CH_3OCH_2 和 $CH_3OCH_2OCH_2$，此外 $CH_3OCH_2OCH_2OCH_2$ 也会通过路径 S3 生成，但其产量极低，因此对点火延迟时间的影响可以忽略不计。在 $PODE_2$ 敏感性分析中，$CH_3OCH_2OCH_2$ 的作用也极为有限。这些结果表明，当 R_1^* 的聚合度低于两个时，才会对 PODE 的反应活性产生显著影响。

主点火延迟时间的敏感性分析结果与第一阶段点火类似，主要的差异体现在路径 S1 上。路径 S1 虽然会对第一阶段点火有抑制作用，但却促进了主点火阶段。在第一阶段点火之后，整个反应体系温度大幅升高，更大的整体反应速率对于主点火更为有利，因此氢提取反应路径 S1 转变为活性促进反应。

反应路径框架图结合动力学分析，可以有效地解释 $PODE_1$ 与 $PODE_2$/$PODE_3$ 在反应活性上的差异。图 8 给出了 $PODE_1$～$PODE_3$ 的低温链分支反应主要通道。通道 1 为典型的两次加氧导致的低温链分支反应通道，PODE 只有伯碳脱氢后才能进行此反应序列。通道 2 是由于 PODE 特殊的分子结构才会出现，部分 QOOH 自由基会直接生成 KHP 物种。通道 3 是高聚合度 PODE 反应活性重要来源，这是因为随着聚合度上升，仲碳脱氢在 PODE 中的比例增加，随后产生的 R_1^* 自由基将会通过两次氧加成完成链分支反应序列。通道 1 和通道 2 是所有 PODE 分子所共有的链分支反应通道，但 $PODE_1$ 由于分子结构较小，消耗路径中不会包含通道 3，因此其反应活性大幅受限。

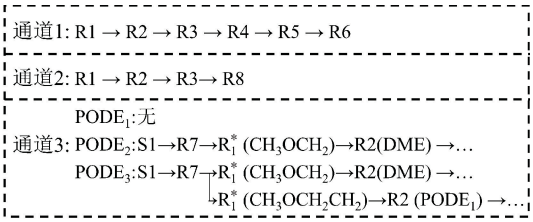


图 8　$PODE_1$～$PODE_3$ 的低温链分支反应主要通道

Fig. 8　Main channels of low-temperature chain branching reactions for $PODE_1$—$PODE_3$

5　结　论

(1)本文基于 $PODE_1$ 的反应机理并根据速率准则构建的 $PODE_2$、$PODE_3$ 详细化学反应动力学机理准确可靠，能够很好地预测实验测量的点火延迟时间和文献中的实验数据。

(2)根据各基元反应的反应动力学作用，提出了 PODE 反应路径一般框架。PODE 中低温下的反应活性主要来自于 3 个通道。通道 1 是由伯碳脱氢后，经过两次加氧开启的典型链分支反应序列；通道 2 中，PODE 由于独特的分子结构，部分 QOOH 自由基会直接分解为 KHP 物种和额外自由基；通道 3 中，PODE 仲碳脱氢后的燃料自由基会迅速分解生成低聚合度的燃料自由基 R_1^*，R_1^* 会继续与氧气发生两次加成反应，提供替代性链分支反应序列。通道 1 和通道 2 是所有 PODE 分子所共有的链分支反应通道，通道 3 是高聚合度 PODE 反应活性的重要来源。

(3)基于反应框架图，可以对 PODE 的反应动力学行为做出合理解释。例如，$PODE_1$ 由于分子结构较小，是所有 PODE 分子中唯一不包含通道 3 的组分，因此其反应活性远低于其他组分。通道 1 是典型的链分支反应序列，会随着温度的升高而逐渐削弱，引起烷烃燃料所谓的 NTC 现象。在 PODE 分子中，通道 1 在燃料消耗路径中占比有限，因此 PODE 不会出现 NTC 现象。

参考文献：

[1] LAUTENSCHÜTZ L, OESTREICH D, SEIDENSPINNER P, et al. Physico-chemical properties and fuel characteristics of oxymethylene dialkyl ethers [J]. Fuel, 2016, 173: 129-137.

[2] BARTHOLET D L, ARELLANO-TREVIÑO M A, CHAN Fanliang, et al. Property predictions demonstrate that structural diversity can improve the per-

formance of polyoxymethylene ethers as potential bio-based diesel fuels [J]. Fuel, 2021, 295: 120509.

[3] KANG Meirong, SONG Heyuan, JIN Fuxiang, et al. Synthesis and physicochemical characterization of polyoxymethylene dimethyl ethers [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(7): 837-845.

[4] 刘军恒，杨军，周海磊，等. 聚甲氧基二甲醚-甲醇混合燃料的燃烧与排放特性研究 [J]. 内燃机工程，2021, 42(2): 16-22.
LIU Junheng, YANG Jun, ZHOU Hailei, et al. Investigation on combustion and emission characteristics of polyoxymethylene dimethyl ethers-methanol blends [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2021, 42(2): 16-22.

[5] 刘浩业，王志，王建昕. 聚甲氧基二甲醚火($PODE_n$)引燃时刻对 HCII 燃烧与排放的影响 [J]. 汽车安全与节能学报，2016, 7(1): 94-99.
LIU Haoye, WANG Zhi, WANG Jianxin. Effects of induced injection-timing on combustion and emission performances inhomogeneous-charge-induced-ignition (HCII) combustion by using polyoxymethylene dimethyl ethers($PODE_n$) [J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2016, 7(1): 94-99.

[6] CHEN Hao, WANG Hui, CHEN Zhaoyang, et al. Research progress on the spray, combustion and emission of polyoxymethylene dimethyl ethers as a diesel blend fuel: a review [J]. Fuel, 2022, 324(Part C): 124731.

[7] BURGER J, SIEGERT M, STRÖFER E, et al. Poly (oxymethylene) dimethyl ethers as components of tailored diesel fuel: properties, synthesis and purification concepts [J]. Fuel, 2010, 89(11): 3315-3319.

[8] QI Jianguang, HU Yufeng, NIU Jiangge, et al. Evaluation of polyoxymethylene dimethyl ethers as a new type of diesel additives [J]. Fuel, 2018, 234: 135-141.

[9] HAN D Y, CAO Z B, SHI W W, et al. Influence of polyoxymethylene dimethyl ethers on diesel fuel properties [J]. Energy Sources: Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016, 38(18): 2687-2692.

[10] TAN Yongren, BOTERO M L, SHENG Yuan, et al. Sooting characteristics of polyoxymethylene dimethyl ether blends with diesel in a diffusion flame [J]. Fuel, 2018, 224: 499-506.

[11] UECKERDT F, BAUER C, DIRNAICHNER A, et al. Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation [J]. Nature Climate Change, 2021, 11(5): 384-393.

[12] HUANG Zhen, ZHU Lei, LI Ang, et al. Renewable synthetic fuel: turning carbon dioxide back into fuel [J]. Frontiers in Energy, 2022, 16(2): 145-149.

[13] 杨斌，张英佳，李玉阳，等. 面向碳中和的燃烧反应动力学研究进展与展望 [J]. 工程热物理学报，2022, 43(8): 1993-2008.
YANG Bin, ZHANG Yingjia, LI Yuyang, et al. Research progress and prospect of combustion reaction kinetics for carbon neutrality [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2022, 43(8): 1993-2008.

[14] VERMEIRE F H, CARSTENSEN H H, HERBINET O, et al. Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of dimethoxymethane [J]. Combustion and Flame, 2018, 190: 270-283.

[15] HE Tanjin, WANG Zhi, YOU Xiaoqing, et al. A chemical kinetic mechanism for the low-and intermediate-temperature combustion of polyoxymethylene dimethyl ether 3 ($PODE_3$) [J]. Fuel, 2018, 212: 223-235.

[16] KOPP W A, KRÖGER L C, DÖNTGEN M, et al. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane: Part Ⅰ Ab initio thermochemistry and kinetics predictions for key reactions [J]. Combustion and Flame, 2018, 189: 433-442.

[17] JACOBS S, DÖNTGEN M, ALQUAITY A B S, et al. Detailed kinetic modeling of dimethoxymethane: Part Ⅱ experimental and theoretical study of the kinetics and reaction mechanism [J]. Combustion and Flame, 2019, 205: 522-533.

[18] SUN Wenyu, LIU Zhongkai, ZHANG Yan, et al. Comparing the pyrolysis kinetics of dimethoxymethane and 1,2-dimethoxyethane: an experimental and kinetic modeling study [J]. Combustion and Flame, 2021, 226: 260-273.

[19] GOLKA L, WEBER I, OLZMANN M. Pyrolysis of dimethoxymethane and the reaction of dimethoxymethane with H atoms: a shock-tube/ARAS/TOF-MS and modeling study [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 179-187.

[20] YU Tongpo, WU Xiangkun, ZHOU Xiaoguo, et al. Hydrogen migration as a potential driving force in the thermal decomposition of dimethoxymethane: new insights from pyrolysis imaging photoelectron photoion coincidence spectroscopy and computations [J]. Combustion and Flame, 2020, 222: 123-132.

[21] PEUKERT S, SELA P, NATIVEL D, et al. Direct measurement of high-temperature rate constants of the thermal decomposition of dimethoxymethane, a shock

tube and modeling study [J]. The Journal of Physical Chemistry: A, 2018, 122(38): 7559-7571.

[22] GOLKA L, GRATZFELD D, WEBER I, et al. Temperature-and pressure-dependent kinetics of the competing C—O bond fission reactions of dimethoxymethane [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(10): 5523-5530.

[23] CAI Liming, JACOBS S, LANGER R, et al. Auto-ignition of oxymethylene ethers (OME_n, $n=2-4$) as promising synthetic e-fuels from renewable electricity: shock tube experiments and automatic mechanism generation [J]. Fuel, 2020, 264: 116711.

[24] WANG Hu, YAO Zhifeng, ZHONG Xin, et al. Experimental and kinetic modeling studies on low-temperature oxidation of polyoxymethylene dimethyl ether (DMM_{1-3}) in a jet-stirred reactor [J]. Combustion and Flame, 2022, 245: 112332.

[25] SHRESTHA K P, ECKART S, DROST S, et al. A comprehensive kinetic modeling of oxymethylene ethers (OME_n, $n=1-3$) oxidation-laminar flame speed and ignition delay time measurements [J]. Combustion and Flame, 2022, 246: 112426.

[26] LI Wei, FANG Qilong, ZHANG Jianguo, et al. Role of CH_2O moiety on laminar burning velocities of oxymethylene ethers (OME_n): a case study of dimethyl ether, OME_1 and OME_2 [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(1): 795-804.

[27] DE RAS K, KUSENBERG M, VANHOVE G, et al. A detailed experimental and kinetic modeling study on pyrolysis and oxidation of oxymethylene ether-2 (OME-2) [J]. Combustion and Flame, 2022, 238: 111914.

[28] LI Ning, GIRHE S, ZHANG Mingzhi, et al. A machine learning method to predict rate constants for various reactions in combustion kinetic models [J]. Combustion and Flame, 2024, 263: 113375.

[29] SUN Wenyu, WANG Guoqing, LI Shuang, et al. Speciation and the laminar burning velocities of poly (oxymethylene) dimethyl ether 3 ($POMDME_3$) flames: an experimental and modeling study [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36(1): 1269-1278.

[30] REN Shuojin, WANG Zhi, LI Bowen, et al. Development of a reduced polyoxymethylene dimethyl ethers ($PODE_n$) mechanism for engine applications [J]. Fuel, 2019, 238: 208-224.

[31] DROST S, SCHIEßL R, WERLER M, et al. Ignition delay times of polyoxymethylene dimethyl ether fuels (OME_2 and OME_3) and air: measurements in a rapid compression machine [J]. Fuel, 2019, 258: 116070.

[32] 李宁，赵玉伟，魏衍举，等. 聚甲氧基二甲醚-2 燃烧动力学模型及试验研究 [J]. 内燃机工程，2024，45(1)：98-108.

[33] YANG Zhenbin, REN Chunxiao, JIANG Siqi, et al. Theoretical predictions of compatibility of polyoxymethylene dimethyl ethers with diesel fuels and diesel additives [J]. Fuel, 2022, 307: 121797.

[34] FENARD Y, VANHOVE G. A mini-review on the advances in the kinetic understanding of the combustion of linear and cyclic oxymethylene ethers [J]. Energy & Fuels, 2021, 35(18): 14325-14342.

[35] CURRAN H J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 57-81.

[36] ZHONG Xin, WANG Hu, ZUO Qingming, et al. Experimental and kinetic modeling studies of polyoxymethylene dimethyl ether (PODE) pyrolysis in jet stirred reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 159: 105332.

[37] QIU Zeyan, ZHONG Anhao, HUANG Zhen, et al. An experimental and modeling study on polyoxymethylene dimethyl ether 3 ($PODE_3$) oxidation in a jet stirred reactor [J]. Fundamental Research, 2022, 2(5): 738-747.

[38] WANG Zhandong, HERBINET O, HANSEN N, et al. Exploring hydroperoxides in combustion: history, recent advances and perspectives [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 73: 132-181.

[39] ROTAVERA B, TAATJES C A. Influence of functional groups on low-temperature combustion chemistry of biofuels [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2021, 86: 100925.

[40] CONIGLIO L, BENNADJI H, GLAUDE P A, et al. Combustion chemical kinetics of biodiesel and related compounds (methyl and ethyl esters): experiments and modeling-advances and future refinements [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2013, 39(4): 340-382.

（编辑　陶晴）