

乙醇和二甲醚在激波管内的裂解试验与动力学研究

吕恩雨, 马志豪, 王鑫, 董永超, 李新, 金亦凡

(河南科技大学车辆与交通工程学院, 471003, 河南洛阳)

摘要: 为探究含氧燃料在高温低压条件下的裂解特性,以乙醇和二甲醚为研究对象,利用激波管开展了两种燃料的裂解试验,通过气相色谱仪测量了乙醇和二甲醚在 1 200~1 700 K 和 0.20~0.25 MPa 条件下 4 种热解产物甲烷、乙炔、乙烯和甲醛的浓度,利用直接关系图法构建了详细的组合简化模型(DME-Ethanol 模型),并通过该模型进行产率和敏感性分析。结果表明:乙醇和二甲醚热解过程中的主要产物分别为乙烯和甲烷;乙醇和二甲醚在热解过程中均主要是通过由 H 和 CH_3 自由基等引发的夺氢反应消耗,二甲醚中特有的对称结构使得其通过单分子解离反应消耗的比例大于乙醇,更多的甲基增大了二甲醚热解体系的反应性;DME-Ethanol 模型对两种燃料裂解产物的浓度预测误差在 10% 以内。

关键词: 激波管;乙醇;二甲醚;裂解产物;化学反应动力学

中图分类号: TK401 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202111009 **文章编号:** 0253-987X(2021)11-0077-10



OSID 码

Pyrolysis Experiment and Kinetics Study of Ethanol and Dimethyl Ether in Shock Tube

LÜ Enyu, MA Zhihao, WANG Xin, DONG Yongchao, LI Xin, JIN Yifan

(College of Vehicle & Transportation Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China)

Abstract: In order to explore the pyrolysis characteristics of oxygenated fuels under high temperature and low pressure conditions, ethanol and dimethyl ether (DME) were used as the research objects in shock tubes to conduct the pyrolysis experiment. The concentrations of four pyrolysis products of methane, acetylene, ethylene and formaldehyde in ethanol and dimethyl ether pyrolysis at 1 200—1 700 K and 0.20—0.25 MPa were tested by gas chromatograph. Also, direct relationship graph method was used to establish a detailed, combined and simplified model (DME-Ethanol model), then ROP analysis and sensitivity analysis were performed. The results show that dimethyl ether and ethanol are mainly consumed by the H-abstraction reactions initiated by H and CH_3 , etc.; the proportion of dimethyl ether consumed by unimolecular dissociation reactions is larger than that of ethanol due to its unique symmetrical structure. More methyl groups increase the reactivity of dimethyl ether pyrolysis. The concentration prediction errors of the DME-Ethanol model for the pyrolysis products are within 10%.

Keywords: shock tube; ethanol; dimethyl ether; pyrolysis products; chemical kinetics

随着全球能源需求的日益增长以及化石燃料燃烧过程产生的有害污染物问题日趋严峻,众多学者

收稿日期: 2021-03-24。 作者简介: 吕恩雨(1995—),女,硕士生;马志豪(通信作者),男,教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51906061);河南省重点研发与推广专项项目(192102310238)。

网络出版时间: 2021-06-22

网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20210621.1750.014.html>

一直致力于改进传统的燃烧过程或设计新型的燃烧过程,同时寻找高效清洁的替代燃料。其中,含氧燃料是一种极具发展前景的替代燃料,为了设计和适应燃烧的应用,需要深入了解其燃烧过程。在燃烧过程中,热解反应总是伴随着氧化反应进行,高温条件下燃料裂解生成的小分子产物,主要包括一些C₂、C₃、C₄物种。然后,进行下一步氧化,这些物种的成分决定了燃料的氧化速率进而影响其燃烧特性。此外,这些物种可由后续的聚合反应生成高碳物种如多环芳香烃(PAHs),PAHs则是碳烟Soot的前驱体。因此,准确认识燃烧过程的同时有必要研究燃料的裂解过程。

在众多含氧燃料中,乙醇和二甲醚(DME)在替代柴油和汽油等碳氢化合物燃料中起着重要的作用。与传统的柴油相比,DME由于较低的自燃温度、较短的着火延迟期和更易于蒸发等特性成为学者的研究热点。DME常被用作汽油和柴油的添加剂,其作为燃料添加剂可以抑制多环芳烃和碳烟的形成^[1],并减少NO_x排放^[2]。此外,DME作为柴油的替代燃料,可降低发动机尾气中NO_x和颗粒物等的排放^[3-4];DME分子结构中不存在C—C键且本身含氧原子,被认为可抑制碳烟的形成^[5]。类似地,乙醇作为常规燃料添加剂、含氧添加剂、辛烷值增强剂以及作为纯燃料引起了学者的广泛关注^[6-7]。汽油中添加乙醇可以提高燃料的辛烷值,同时可以减少颗粒物^[8-9]和CO^[10]的排放。此外,有研究还发现柴油中添加乙醇能够改善燃油经济性^[11]。

国内外学者对DME和乙醇的燃烧和氧化等方面进行了广泛的试验研究,而近些年来关于这两种燃料的热解研究相对较少。其中,Pyun等通过测定CO、CH₄和C₂H₄的浓度变化时间历程进而研究了DME热解特性,发现CO、CH₄和C₂H₄的浓度随时间变化对反应CH₃OCH₃→CH₃+CH₃O高度敏感^[12]。Tranter等分析了漫游通道对DME中热解的重要性^[13]。Hashemi等发现DME主要的裂解产物有CH₄、CH₂O和CO^[14]。Hidaka等详细讨论了5个反应在高温下的速率常数表达式,认为DME热解的主要产物为CO、CH₄、C₂H₄、C₂H₂和C₂H₆^[15]。Fischer等认为甲基在DME的热解和氧化中起着关键性作用^[16]。

对于乙醇的热解研究,Aghsaee等使用激波管研究了乙醇的热解和氧化过程,在热解过程中检测到的主要产物为C₂H₄、H₂O、C₂H₅OH、CH₃CHO、CH₄和C₂H₂,并将质谱数据与多人的机理模拟结

果进行对比^[17]。Methling等记录了乙醇的热解产物浓度时间曲线,通过3种详细的化学动力学反应模型关于物种的浓度分布进行建模^[18]。Hashemi等构建了乙醇氧化和热解的详细化学动力学模型^[19]。Zhao等测量了主要的热解产物CO、CH₄和H₂的浓度,并讨论了其对热解过程中碳烟形成的影响^[20]。Kiecherer等发现乙醇的主要裂解产物为H₂O和C₂H₄,这两种产物主要在C₂H₅OH→C₂H₄+H₂O反应中形成^[21]。

相对于乙醇和DME的燃烧和氧化特性研究,含氧燃料裂解特性和规律的研究还相对不足,且多数研究仅致力于一种燃料或同一种类型的燃料模型的构建,而对于构建组合模型的研究较少。此外,一个精确的化学反应动力学模型的构建需要温度和压力范围更广的试验数据来完善。本文利用激波管对乙醇和DME在温度1 200~1 700 K和压力0.20~0.25 MPa下的裂解过程进行了试验研究,并利用直接关系图法构建了详细的组合简化机理,通过进行产率和敏感性分析,讨论了乙醇和DME的消耗路径及4种小分子物种的生成及消耗途径,以期为替代燃料的工程实践提供理论依据,并为验证化学反应动力模型提供基础试验数据。

1 试验装置及方法

1.1 试验装置

试验装置主要分为两部分:一部分是横截面为圆形的不锈钢化学激波管,关于激波管的详细介绍可参见文献[22];另一部分为气相色谱仪检测系统。试验前,利用真空泵将高、低压段和预混罐抽至真空(10 Pa以下,整个装置漏气率低于0.1 Pa/min),然后将预先在混气罐配置好的混合气充入低压段;将高纯He(体积分数99.999%)按照设定的压力充入高压驱动段。试验装置如图1所示。

试验段侧壁放置3个相互间隔200 mm的压力传感器(PCB113B24),因为采集到的压力信号较微弱,故在每个压力传感器后加装低噪声电压前置放大器(SR560),以准确采集测量点在试验过程中压力的变化。通过示波器(Tek TDS2014B)连接所有压力传感器,示波器采集模式为单次采集,以PCB1为触发信号。已知各压力测量点之间的距离和激波到达不同测量点之间的时间差,可计算出激波的平均速度,结合理想正激波方程,得到反射激波后的裂解温度和压力。由于激波的衰减,激波速度不确定度约为0.2%,对应的裂解温度误差为±15 K。试

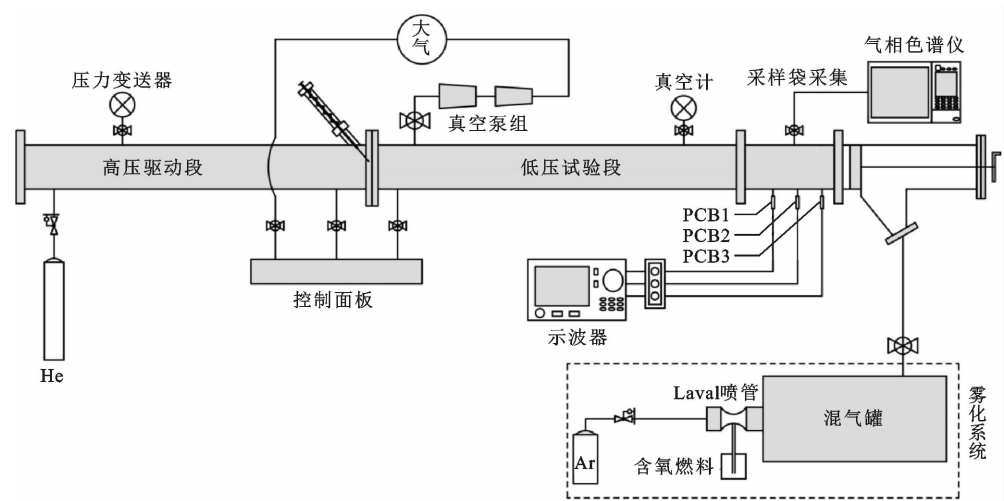


图 1 激波管试验装置
Fig. 1 Shock tube experiment device

验完成后,打开低压段末端的阀门,通过采样袋对裂解产物进行收集,再通过气相色谱仪(Shimadzu, GC2010-Plus)检测和定量气体组分。本试验检测到 4 种产物,分别为 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_2 和 CH_2O 。小分子碳氢产物选用 50 m BOND/KCL 毛细管色谱柱和氢火焰离子化检测器(FID)进行定量分析,醛类选用 30 m Rtx-Wax 毛细管色谱柱和介质阻挡放电等离子体检测器(BID)定量分析。测量得到的物种浓度的不确定度在 10% 以内。

本文所用燃料为乙醇和 DME,二者为同分异构体。试验选用的燃料纯度(体积分数)均为 99%,稀释气体选用高纯 Ar(体积分数 99.999%),通过激波管雾化预混系统配置混合气,液态燃料被拉伐尔喷管产生的高速气流剪切进而破碎雾化,在混气罐中可形成粒径较小的气溶胶。为减少液滴撞击进气管路壁面以及壁面吸附,采用大管径、低速流、小拐角的低压试验段端部进气装置设计。此外,在靠近膜片的位置安装抽气口,使混合气在试验段内形成连续进气状态,持续抽气 1~2 min,可在试验段形成均匀稳定的混合气。徐胜利等用二维米勒散射法测量了低压段激波管内的煤油/空气溶胶粒径的分布状态,发现连续进气方式可以有效地使混合物在低压段均匀分布,气溶胶平均粒径维持在 2~5 μm ,根据气溶胶理论,粒径小于 10 μm 可形成稳定可悬浮的气溶胶^[23]。另外,Davidson 等认为在激波试验中,燃料经过拉伐尔喷管雾化形成的气溶胶颗粒尺寸与燃料种类关系不大^[24]。

1.2 动力学模型

基于激波管试验,本文通过 CHEMKIN-Pro 软

件中的闭式均相反应器模块模拟燃料的裂解过程,模拟条件与激波管内的试验条件一致,试验温度范围为 1 200~1 700 K。对于乙醇,本文选 Zhang 模型^[25]和 Mittal 模型^[26]进行模拟,这 2 种模型适用条件范围较广,温度范围为 833~2 000 K,压力范围为 0.065~26 MPa。DME 选用 Kaiser 模型^[27]和 Burke 模型^[28]进行模拟,其中 Burke 模型适用于 600~1 600 K 的温度和 0.7~4.1 MPa 压力范围, Kaiser 模型是基于温度 400~2 000 K 和压力 0.1 MPa 的反应条件。基于 Mittal 模型和 Kaiser 模型,使用直接关系图方法构建了组合简化机理(DME-Ethanol)。几种模型的反应物种和反应数如表 1 所示。在新构建的简化机理中,一些关键的反应列于表 2,其中化学反应速率常数表达式为

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

基于本文构建的简化机理,对试验中检测并定量的 4 个物种的摩尔分数进行了模拟,与试验结果及详细机理的模拟结果进行了对比,并进行了产率和敏感性分析,讨论了乙醇和 DME 的消耗路径及 4 种小分子产物的生成及消耗路径。

表 1 模型的组分和反应数

Table 1 Species and reaction number of different models

模型	组分数	反应数
Zhang	433	1 004
Mittal	113	710
Kaiser	79	351
Burke	113	710
DME-Ethanol	65	359

表 2 DME-Ethanol 模型中的关键反应
Table 2 Some reaction rate constants for DME-Ethanol model

反应	A	n	$E_a / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
R1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{OH}$	1.2×10^{54}	-12.90	4.19×10^5
R2 $\text{CH}_4+\text{OH}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	5.83×10^4	2.60	9.17×10^3
R3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}_2\text{O}$	3.41×10^{59}	-14.20	3.50×10^5
R4 $\text{C}_2\text{H}_4+\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2\text{O}$	2.23×10^4	2.75	9.25×10^3
R5 $\text{C}_2\text{H}_4+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_3+\text{H}_2$	5.07×10^7	1.93	5.44×10^4
R6 $\text{C}_2\text{H}_4+\text{CH}_3=\text{C}_2\text{H}_3+\text{CH}_4$	9.76×10^2	2.95	6.32×10^4
R7 $\text{C}_2\text{H}_2+\text{H}(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_3(+\text{M})$	1.71×10^{10}	1.26	1.13×10^4
R8 $\text{CH}_3+\text{CH}_2\text{O}=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	3.01×10^{11}	0	2.65×10^4
R9 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	5.48×10^{45}	-11.63	1.85×10^5
R10 $\text{CH}_2\text{O}+\text{H}=\text{HCO}+\text{H}_2$	5.74×10^7	1.90	1.15×10^4
R11 $\text{CH}_2\text{O}+\text{OH}=\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$	7.82×10^7	1.63	-4.40×10^{-3}
R12 $\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3=\text{HCO}+\text{CH}_4$	3.83	3.36	1.80×10^4
R13 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}=\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}$	5.69×10^{52}	-13.38	1.88
R14 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}=\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}+\text{H}$	5.40×10^{46}	-11.63	1.85
R15 $\text{CH}_3\text{OCH}_3=\text{CH}_3+\text{CH}_3\text{O}$	4.86×10^{55}	-11.56	4.27
R16 $\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{H}=\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{H}_2$	7.72×10^6	2.09	1.41×10^4
R17 $\text{CH}_3\text{OCH}_3+\text{CH}_3=\text{CH}_3\text{OCH}_2+\text{CH}_4$	1.44×10^{-6}	5.73	2.38×10^4
R18 $\text{C}_2\text{H}_6+\text{H}=\text{C}_2\text{H}_5+\text{H}_2$	1.15×10^8	1.90	3.15×10^4
R19 $\text{CH}_3+\text{CH}_3(+\text{M})=\text{C}_2\text{H}_6$	2.277×10^{15}	-0.69	7.32×10^2
R20 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{H}=\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}+\text{H}_2$	8.79×10^4	2.60	1.22×10^4
R21 $\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}=\text{CH}_3\text{CO}+\text{H}_2$	1.31×10^5	2.58	5.11×10^3

2 试验结果及分析

2.1 乙醇裂解

试验检测了温度范围为1 200~1 700 K 和压力范围为 0.20~0.25 MPa 条件下摩尔分数为 3% 的乙醇在氩气稀释下的裂解产物。在试验温度范围内,通过对裂解产物中气体 CH₄、C₂H₄、C₂H₂ 和 CH₂O 成分进行检测分析,得到 4 种产物浓度 c 随温度的分布,并将相同试验工况下的他人模型和简化模型的模拟结果与试验结果进行对比,如图 2 所示,其中 c₀ 表示燃料的初始浓度。在试验温度范围内选择1 300 K 进行了产率和敏感性分析,如图 3 和图 4 所示。在1 300 K 时,乙醇的裂解转化率为 39.6%,燃料分解转化率较低,可以更清晰地看出燃料的初始反应路径。敏感性分析是将某些特定反应的指前因子变化一极小量所引起的目标物种的摩尔分数的变化量,是一个偏微分概念。正敏感性系数表示对产物浓度增加有促进作用,负值表示对产物浓度的增加有抑制作用。

由图 2 可知,在乙醇的裂解产物中,CH₄ 是最主要的产物,C₂H₄ 次之。CH₄、C₂H₄ 和 CH₂O 的浓度随着温度的升高先升高后降低,C₂H₂ 的浓度随着温度的升高而增大,其中 CH₄ 的浓度在1 500~1 550 K 温度范围内达到最大值,然后下降,浓度降低速率较为缓慢。C₂H₄ 的浓度在1 500 K 左右达到最大值。CH₂O 的浓度在试验初始温度附近达到最大值,之后很快下降。由裂解产物的模拟结果与试验结果对比可知,本文构建的 DME-Ethanol 模型能够较好地预测裂解产物浓度,对于试验值的预测误差在 10% 以内。

由图 3 可知,CH₄ 的生成主要来自由 CH₃ 引发的夺氢反应。CH₃ 主要是由 C₂H₅O 和 CH₃CO 经过 β 断裂生成,其中 β 断裂指的是按照正碳自由基反应机理,在正碳自由基的第 2、第 3 碳原子间发生 C—C 键断裂,并生成一个烯烃和一个新自由基的过程。由图 4 可知,反应 R1 对于 CH₄ 的生成有最大的敏感性系数,这也验证了 CH₃ 在生成 CH₄ 过程中的关键作用。CH₄ 的消耗主要是通过 OH 引

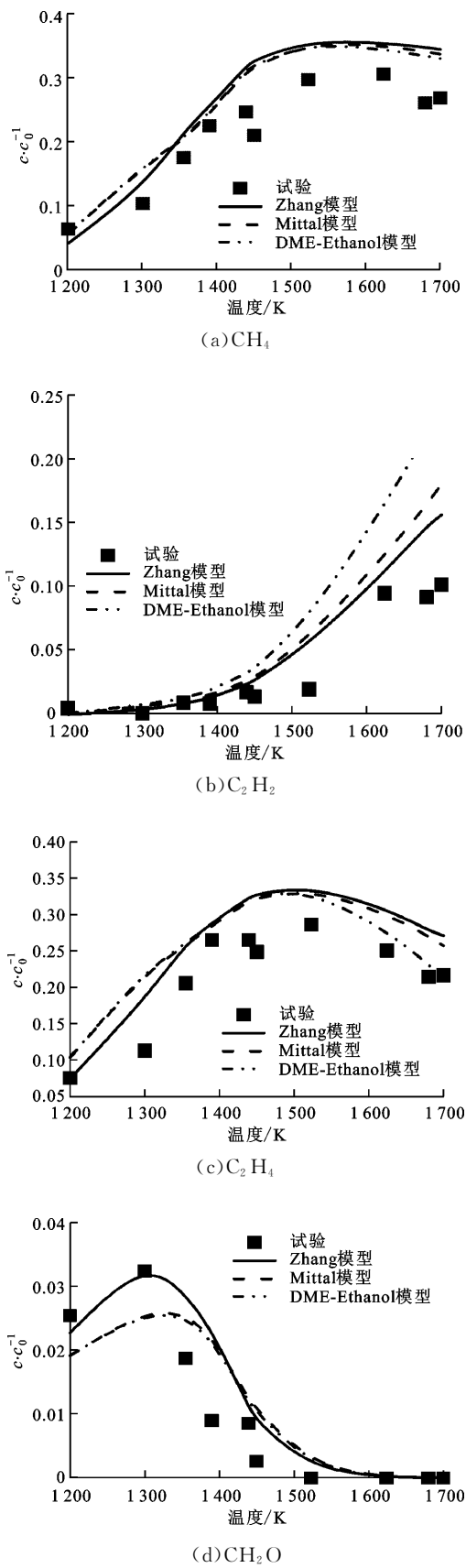


图 2 乙醇裂解产物浓度随温度的变化

Fig. 2 Concentration variation of ethanol pyrolysis products with temperature

发的夺氢反应 R2 进行,OH 主要是由 $\text{PC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 的直接分解生成的,生成速率较低,从而导致 CH_4 的消耗速率较低, CH_4 浓度曲线下降速率放缓。

C_2H_4 主要通过反应 R3 即 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的直接断键生成。与 CH_4 相比, C_2H_4 的浓度降低速率较快,主要是因为 C_2H_4 通过大量的自由基如 H 、 CH_3 和 OH 等引发的夺氢反应消耗。 C_2H_2 主要通过 C_2H_3 的 β 断裂反应生成,而 OH 引发的夺氢反应 R4 是生成 C_2H_3 的最主要途径,同时反应 R4 对于 C_2H_2 的生成具有最大的敏感性系数,这也验证了 C_2H_2 主要是由 C_2H_4 的后续分解生成。 C_2H_2 的消耗主要是其和 CH_3 结合生成 $\text{C}_3\text{H}_4-\text{P}$,此过程对于 C_2H_2 的消耗贡献极小,故在图 2 中未观察到随着温度上升 C_2H_2 的浓度有下降的趋势。

对于含氧产物 CH_2O ,由产率分析可知,反应 R8 占据了 CH_2O 59.4% 的产量, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 可以通过乙醇的夺氢反应 R1 和 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 的异构化反应 R9 生成, $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 主要来源于 R1。在试验条件下,大量的 H 、 CH_3 和 OH 等自由基参与的夺氢反应是 CH_2O 被消耗的主要路径,敏感性分析也表明了 R1 和 R10 分别对于 CH_2O 的生成和消耗影响最大。

从图 2 中新构建的简化模型 DME-Ethanol 与 Zhang 和 Mittal 模型的预测结果对比可以看出,DME-Ethanol 模型的预测结果的准确度和原有模型基本保持一致,4 种产物浓度的变化趋势可以较好地得到预测。从图 3 中产率分析可知,乙醇的热解消耗主要包括两种途径,分别为 H 、 CH_3 和 OH 等自由基引发的夺氢反应,以及 $\text{C}-\text{C}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{O}-\text{H}$ 键断裂引发的单分子解离反应。其中,由 H 、 CH_3 和 OH 等自由基引发的夺氢反应占据乙醇消耗的主导地位。由乙醇的分子结构图 5 可知,夺氢反应发生的位点有 3 个,分别为 $\text{C}(1)$ 、 $\text{C}(2)$ 和 $\text{O}(3)$ 。由于 $\text{C}(1)$ 和 $\text{C}(2)$ 位置上的 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能较小(相较于 $\text{O}-\text{H}$ 键),故在 $\text{C}(1)$ 和 $\text{C}(2)$ 位置发生的夺氢反应的比例较大,分别为 20.9% 和 56.5%,而 $\text{O}(3)$ 位置发生夺氢反应的比例约为 3.1%。 $\text{C}(1)$ 和 $\text{C}(2)$ 位置发生夺氢反应之后生成的两种同分异构体分别为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3CHOH ,其中 CH_3CHOH 不稳定,最易脱氢生成乙烯醇($\text{C}_2\text{H}_3\text{OH}$, R14)以及乙醛(CH_3CHO , R13),乙烯醇主要通过异构化反应生成乙醛,乙醛主要经过 H 、 CH_3 和 OH 等自由基引发的夺氢反应生成 CH_3CO ,后续通过 β 断裂生成 CO ; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 主要通过 β 断裂反应脱去 OH 自由基

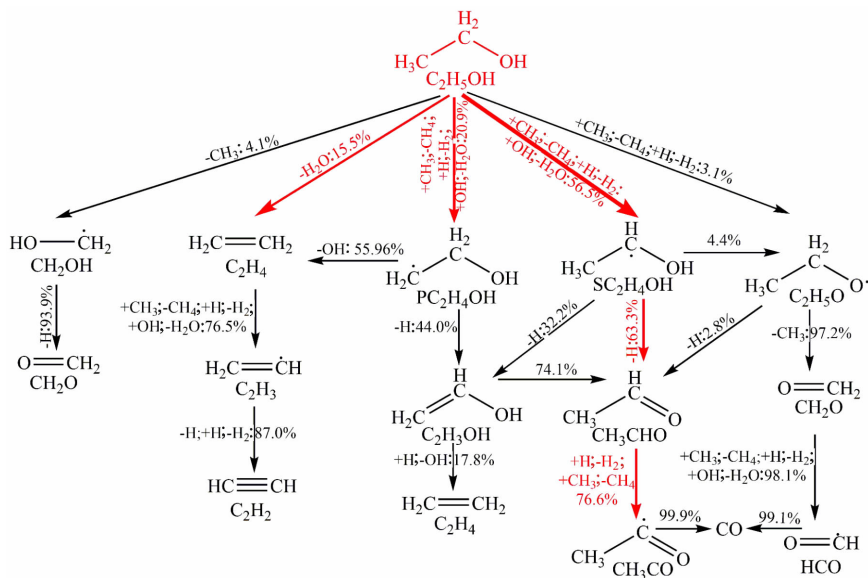
图3 $T=1\ 300\ \text{K}$ 、 $p=0.2\ \text{MPa}$ 时乙醇裂解的产率分析

Fig. 3 ROP analysis of ethanol pyrolysis

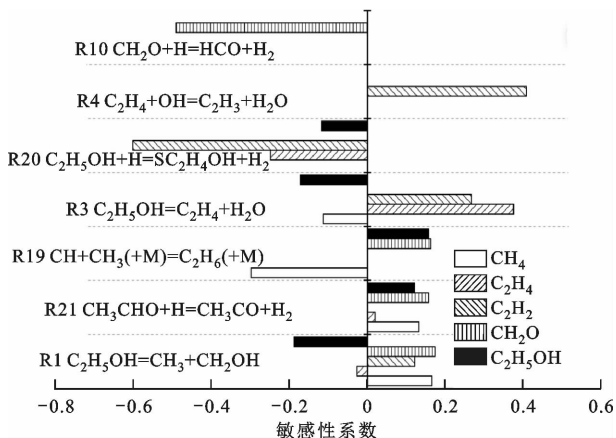
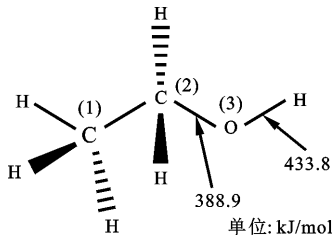
图4 $T=1\ 300\ \text{K}$ 、 $p=0.2\ \text{MPa}$ 时乙醇及裂解产物的敏感性分析

Fig. 4 Sensitivity analysis of ethanol and pyrolysis products

生成 C_2H_4 , 还可以使得 $\text{C}(2)$ 位置 $\text{C}-\text{H}$ 键断裂生成乙烯醇。

图5 乙醇的 $\text{O}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键解离能^[29]Fig. 5 $\text{O}-\text{H}$ and $\text{C}-\text{O}$ bonds dissociation energies of ethanol

其次,乙醇另外一个重要的热解路径为单分子解离反应。乙醇中 $\text{C}-\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键的直接断裂最终生成 C_2H_4 和 H_2O , 约占 15.5% 乙醇的消耗,

这也是生成 C_2H_4 的主要来源。此外,乙醇断裂 $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 键分解为 CH_2OH 和 CH_3 自由基, CH_2OH 自由基极易发生脱氢反应生成 CH_2O , 此为生成 CH_2O 的主要路径之一。

由图4可以看出,在本试验条件下, $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ 键的直接断裂反应 R1 对于乙醇消耗的敏感性系数最大,说明反应 R1 对于乙醇的消耗是至关重要的。这是由于反应 R1 生成的 CH_3 和 CH_2OH 自由基均为高活性基团,此二者的生成均可以参与到后续的反应体系中,增大了反应体系的反应活性,其中 CH_3 参与后续的夺氢反应是乙醇热解反应体系的关键。反应 R1 对于 CH_4 的生成同样具有最大的敏感性系数,根据产率分析可知, CH_4 的生成主要是来自于 CH_3 引发的夺氢反应,而反应 R1 正是 CH_3 自由基的最主要来源。对于 C_2H_4 , 反应 R3 对于 C_2H_4 的生成具有最大的敏感性系数,主要原因是乙醇通过反应 R3 直接分解为 C_2H_4 和 H_2O 。反应 R4 对于 C_2H_2 的生成具有最大的敏感性系数, R4 导致大量 C_2H_3 自由基的生成,其可以通过单分子解离反应 R7 直接生成 C_2H_2 , 这也是 C_2H_2 最重要的生成来源。关于 CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 的直接分解是其最主要的生成来源(R8)。R1 对于 CH_2O 的生成具有最大的敏感性系数,这主要是由于 CH_3 的生成有利于 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 自由基的生成,进而对于 CH_2O 的生成有利。

2.2 二甲醚裂解

试验检测了温度范围为 $1\ 200\sim 1\ 700\ \text{K}$ 和压力

范围为 0.20~0.25 MPa 条件下摩尔分数为 3% 的 DME 在氩气稀释下的裂解产物。DME 的裂解产物模拟结果与试验结果对比如图 6 所示。在 1 300 K 条件下 DME 裂解转化率为 45.3%,并通过本文构建的简化机理进行了产率和敏感性分析,如图 7 和图 8 所示。从图中可以看出,与乙醇的裂解类似, C_2H_2 的浓度随着温度的升高而单调递增,其他产物的浓度均在试验范围内存在最大值, CH_4 的浓度约在 1 350~1 400 K 时达到最大值, C_2H_4 的浓度约在 1 400~1 500 K 达到最大值。 CH_2O 的浓度在 1 250 K 时达到最大值。

由图 7 可知,DME 的分解路径主要为单分子解离反应 R15 和夺氢反应 R16、R17,DME 的分子结构如图 9 所示,可以看到 C(1)和 C(2)是完全对称的两个 C 原子,故 DME 夺氢的位点为 C(1)或 C(2)

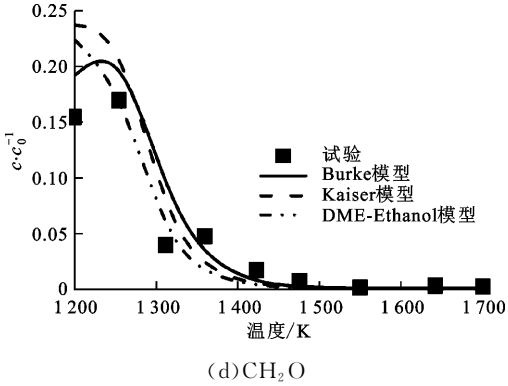


图 6 DME 裂解产物浓度随温度的变化
Fig. 6 Concentration variation of DME pyrolysis products with temperature

位置,且是完全等效的。夺氢反应生成的产物主要为 $CH_3OCH_2\cdot$,其后续主要通过 β 断裂反应生成 CH_2O 和 $CH_3\cdot$ 自由基, CH_2O 最终分解生成 CO 。其次,DME 的单分子解离反应是其直接断裂 C—O 键生成 $CH_3O\cdot$ 和 $CH_3\cdot$ 自由基, $CH_3O\cdot$ 自由基后续主要发生脱氢反应生成 CH_2O 。

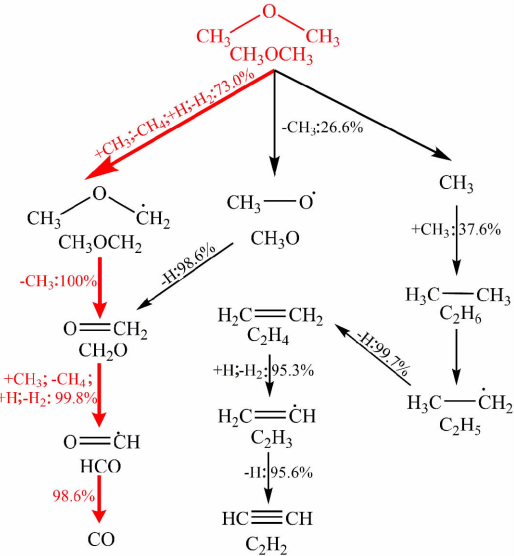
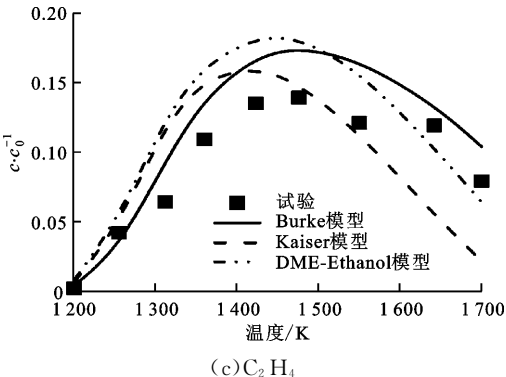
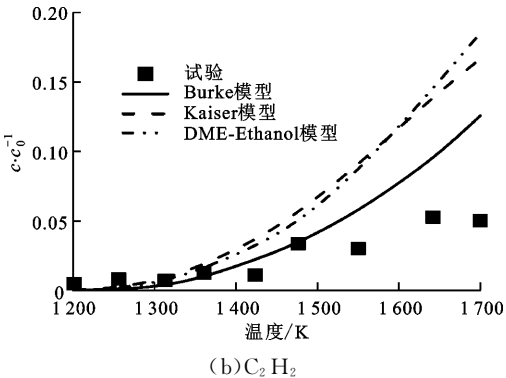
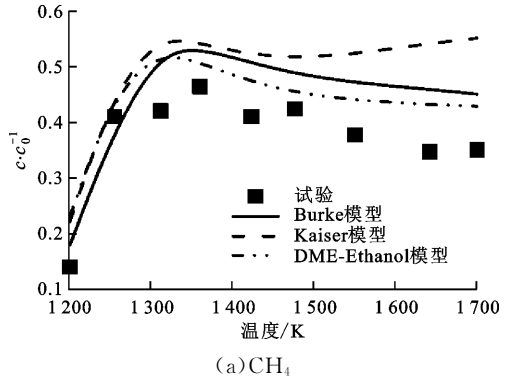


图 7 $T=1\ 300\ K$ 、 $p=0.2\ MPa$ 时 DME 裂解的产率分析
Fig. 7 ROP analysis of DME pyrolysis

由产率分析可知, CH_4 几乎全部由 $CH_3\cdot$ 引发的夺氢反应生成。 C_2H_4 主要来源于 $C_2H_5\cdot$ 的脱氢反应, C_2H_6 的夺氢反应是 $C_2H_5\cdot$ 生成的最主要来源,而由 $CH_3\cdot$ 的结合反应生成的 C_2H_6 是 $C_2H_5\cdot$ 的最直接来源,故 C_2H_4 的生成主要取决于 $CH_3\cdot$ 自由基。 C_2H_2 主要来自于 $C_2H_3\cdot$ 的脱氢反应,而 C_2H_4 是 $C_2H_3\cdot$ 的直接来源。本试验测得的唯一含氧产物 CH_2O 主要来自于 $CH_3OCH_2\cdot$ 的 β 断裂反应。综上所述, $CH_3\cdot$ 自由基对于 DME 裂解起关键作用。此



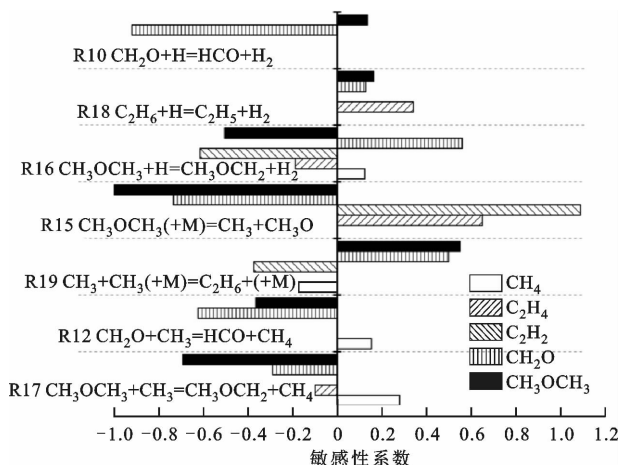


图8 $T=1300\text{ K}$ 、 $p=0.2\text{ MPa}$ 时 DME 及裂解产物的敏感性分析

Fig. 8 Sensitivity analysis of DME and pyrolysis products

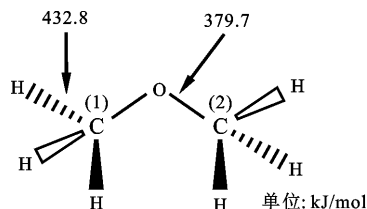


图9 DME C—H 和 C—O 键解离能^[30]

Fig. 9 C—H and C—O bonds dissociation energies of DME

外,反应 R15 对 DME 裂解具有最大的敏感性系数,这也说明了 CH_3 在 DME 热解体系中的重要性。

2.3 乙醇和二甲醚对比

乙醇和 DME 作为同分异构体,具有不同的官能团,结构的差异决定了两者裂解路径的差异。乙醇在热解过程中夺氢反应是主导路径,夺氢反应主要由 CH_3 、 H 和 OH 等自由基引发,主要生成 $\text{SC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 和 $\text{PC}_2\text{H}_4\text{OH}$ 两种自由基。还有约 15.5% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 通过直接脱去 H_2O 生成 C_2H_4 , 约 4.1% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 脱去 CH_3 生成 CH_2OH 自由基,同时约有 3.1% 的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 由 CH_3 、 H 等引发的夺氢反应断裂 O—H 键生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 自由基。DME 的分子结构如图 9 所示,其具有对称的分子结构,结构化学键共两种,分别为 C—O 键和 C—H 键。其中,约有 73% 的 DME 由 H 和 CH_3 自由基等引发的夺氢反应生成 CH_3OCH_2 自由基,约有 26.6% 的 DME 通过断裂 C—O 键生成 CH_3O 和 CH_3 自由基。裂解过程中生成的大量 CH_3 自由基主要发生结合反应生成 C_2H_6 , CH_3 作为活泼自由基,增大了反应体系的反应活性,并参与到后续多个物种的生成反应中。

对比乙醇和 DME 的裂解产物可以看出,乙醇裂解生成的 C_2H_2 和 C_2H_4 更多。这主要是因为 DME 分子结构中不包含 C—C 键,生成 C_2 产物必须经过 C—O 键断裂再经过 C—C 键聚合的过程,故 DME 生成 C_2H_2 和 C_2H_4 相对较少。 C_2H_4 的产量不同的另外一个原因是,在乙醇的裂解过程中,乙醇发生脱氢和脱 OH 反应即可直接生成 C_2H_4 ,而在 DME 的裂解中, C_2H_4 主要来自于 CH_3 的重组反应,甲基是一种较为活泼的自由基,许多基元反应的发生都离不开 CH_3 的参与。与乙醇的裂解产物相比,DME 的裂解产物中 CH_4 的产量更高,这主要是因为 CH_4 的生成几乎全部来自于 CH_3 引发的夺氢反应。由 DME 分子结构可知,其存在两个对称的甲基结构,这会导致更高的 CH_3 产量。对于含氧产物 CH_2O ,由两者产率对比分析可知,其中 26.6% 的 DME 主要是通过断裂 C—O 键脱去 CH_3 生成 CH_3O 自由基, CH_3O 自由基可直接通过脱氢反应生成 CH_2O ,3.1% 的乙醇通过夺氢反应生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 自由基, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 自由基脱去 CH_3 后生成 CH_2O 。因此,DME 裂解产生的 CH_2O 远多于乙醇。

此外,两种燃料的裂解产物中 CH_4 、 C_2H_4 和 CH_2O 浓度峰值温度不同,DME 的裂解产物浓度在较低的温度下取得峰值。 CH_3 作为活泼自由基,其引发的夺氢反应是 DME 和乙醇裂解过程进行的关键。在 DME 裂解过程中, CH_3 主要是由 DME 中的 C—O 键直接断裂生成的,而在乙醇裂解体系中, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 断裂 O—H 是生成 CH_3 的关键。由两种燃料的键解离能图 5 和图 9 对比可知,在较低的温度下,DME 生成 CH_3 较为容易,故 DME 裂解产物取得的浓度峰值温度较低。

3 结 论

(1) DME 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 具有不同的结构,二者在热解过程中均主要是通过由 H 和 CH_3 等引发的夺氢反应消耗,由于 DME 独特的对称分子结构,其通过单分子解离反应消耗的比例要大于乙醇,更多的 CH_3 增大了 DME 热解体系的反应性。

(2) 将 DME 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 热解过程中的 4 种热解产物进行对比分析可以看到,DME 裂解生成的 CH_4 和 CH_2O 的产量较高,而 C_2H_2 和 C_2H_4 的产量则较低。

(3) 本文使用直接关系图法构建的 DME 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的简化组合机理 DME-Ethanol 预测结果

和试验结果符合较好,在 10% 的误差范围内。

参考文献:

- [1] YOON S S, ANH D H, CHUNG S H. Synergistic effect of mixing dimethyl ether with methane, ethane, propane, and ethylene fuels on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 154(3): 368-377.
- [2] 宋清双, 李跟宝, 周龙保, 等. 柴油机燃用二甲醚/柴油混合燃料时的性能与排放研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2006, 40(3): 294-297.
SONG Qingshuang, LI Gangbao, ZHOU Longbao, et al. Study on performances and emission characteristics of direct injection diesel engine fueled with blend of dimethyl ether/diesel fuel [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2006, 40(3): 294-297.
- [3] CIPOLAT D. Analysis of energy release and NO_x emissions of a CI engine fuelled on diesel and DME [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2007, 27(11/12): 2095-2103.
- [4] THOMAS G, FENG B, VEERARAGAVAN A, et al. Emissions from DME combustion in diesel engines and their implications on meeting future emission norms: a review [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 119: 286-304.
- [5] ARCOUMANIS C, BAE C, CROOKES R, et al. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: a review [J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1014-1030.
- [6] FARRELL A E, PLEVIN R J, TURNER B T, et al. Ethanol can contribute to energy and environmental goals [J]. *Science*, 2006, 311(5760): 506-508.
- [7] GOLDEMBERG J. Ethanol for a sustainable energy future [J]. *Science*, 2007, 315(5813): 808-810.
- [8] HU C, SHUAI S J, WANG J X. Study on combustion characteristics and PM emission of diesel engines using ester-ethanol-diesel blended fuels [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2981-2989.
- [9] SAKAI S, ROTHAMER D. Effect of ethanol blending on particulate formation from premixed combustion in spark-ignition engines [J]. *Fuel*, 2017, 196: 154-168.
- [10] 刘圣华, 魏衍举, 吕胜春, 等. 乙醇汽油发动机排放特性研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2006, 40(7): 745-747.
LIU Shenghua, WEI Yanju, LÜ Shengchun, et al. Study on emission characteristics of gasohol engine [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2006, 40(7): 745-747.
- [11] BO Z, FU W, GONG J. Study of fuel consumption when introducing DME or ethanol into diesel engine [J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 778-782.
- [12] PYUN S H, REN W, LAM K Y, et al. Shock tube measurements of methane, ethylene and carbon monoxide time-histories in DME pyrolysis [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(4): 747-754.
- [13] TRANTER R S, LYNCH P T, YANG X. Dissociation of dimethyl ether at high temperatures [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 591-598.
- [14] HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, GLARBORG P. High-pressure pyrolysis and oxidation of DME and DME/ CH_4 [J]. *Combustion and Flame*, 2019, 205: 80-92.
- [15] HIDAKA Y, SATO K, YAMANE M. High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves [J]. *Combustion and Flame*, 2000, 123(1): 1-22.
- [16] FISCHER S L, DRYER F L, CURRAN H J. The reaction kinetics of dimethyl ether: I High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2000, 32(12): 713-740.
- [17] AGHSAEE M, NATIVEL D, BOZKURT M, et al. Experimental study of the kinetics of ethanol pyrolysis and oxidation behind reflected shock waves and in laminar flames [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 393-400.
- [18] METHLING T, KATHROTIA T, BRAUN-UNKHOFF M, et al. The pyrolysis of ethanol: Kinetic modeling of shock tube experiments [C]//7th European Combustion Meeting. Budapest, Hungary: Institute of Combustion Technology, 2015: 1-51.
- [19] HASHEMI H, CHRISTENSEN J M, GLARBORG P. High-pressure pyrolysis and oxidation of ethanol [J]. *Fuel*, 2018, 218: 247-257.
- [20] ZHAO Q, RAN J, QIN C, et al. An experimental study on the gas and soot formation in ethanol pyrolysis [J]. *International Journal of Oil Gas and Coal Technology*, 2019, 20(2): 189.
- [21] KIECHERER J, CORNELIE B, BENTZ T, et al. Pyrolysis of ethanol: a shock-tube/TOF-MS and modeling study [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(1): 465-472.
- [22] DU W, MA Z, YIN Z, et al. Auto-ignition and deflagration characteristics of ethanol-gasoline/air at high

- temperature [J]. *Fuel*, 2019, 255: 115768.
- [23] 廖钦, 徐胜利. 雾化激波管研制和煤油点火延时测量 [J]. *实验流体力学*, 2009, 23(3): 70-74.
- LIAO Qin, XU Shengli. The ignition delay measurement of atomized kerosene air mixture in an aerosol shock tube [J]. *Experimental Fluid Mechanics*, 2009, 23(3): 70-74.
- [24] DAVIDSON D F, HAYLETT D R, HANSON R K. Development of an aerosol shock tube for kinetic studies of low-vapor-pressure fuels [J]. *Combustion and Flame*, 2008, 155(1/2): 108-117.
- [25] ZHANG Y, EL-MERHUBI H, LEFORT B, et al. Probing the low-temperature chemistry of ethanol via the addition of dimethyl ether [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 190: 74-86.
- [26] MITTAL G, BURKE S M, DAVIES V A, et al. Autoignition of ethanol in a rapid compression machine [J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(5): 1164-1171.
- [27] KAISER E W, WALLINGTON T J, HURLEY M D, et al. Experimental and modeling study of premixed atmospheric-pressure dimethyl ether air flames [J]. *Journal of Physical Chemistry: A*, 2000, 104(35): 8194-8206.
- [28] BURKE U, SOMERS K P, O'TOOLE P, et al. An ignition delay and kinetic modeling study of methane, dimethyl ether, and their mixtures at high pressures [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(2): 315-330.
- [29] MARINOV N M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2015, 31(3): 183-220.
- [30] SIVARAMAKRISHNAN R, MICHAEL J V, WAGNER A F, et al. Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: experiment and theory [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(4): 618-632.
- (编辑 荆树蓉)