

2,5-二甲基四氢呋喃的燃烧反应动力学机理研究

李德华, 陈日新, 程晨, 王锡斌

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 为了对2,5-二甲基四氢呋喃(DMTHF)燃烧的反应路径与反应敏感性进行研究,结合高精度电子结构计算理论和基元反应统计速率理论,建立了DMTHF反应的反应物、产物及中间产物的热力学和化学动力学数据库,在此基础上得到了四氢呋喃族燃料通用的高温氧化机理。该机理获得了不同温度、压力、当量比下的DMTHF层流火焰实验结果的验证。研究表明:DMTHF的氢提取反应中,2号位的氢提取占据了主导地位;裂解反应中DMTHF-MJ的氧化路径里,生成P1的反应占据主导地位。对DMTHF的路径分析表明:由于DMTHF分子环上有更多的甲基,因此反应类型会更为复杂;DMTHF燃烧反应中 C_3H_6 及自由基 AC_3H_5 之间不断消耗H和OH的反应系统对DMTHF的反应强度产生了很大的负面影响。

关键词: 2,5-二甲基四氢呋喃;反应动力学;反应路径分析;敏感性分析

中图分类号: TK42 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202101021 **文章编号:** 0253-987X(2021)01-0170-07



OSID 码

Study on the Combustion Reaction Kinetic Mechanism of 2,5-Dimethyl-Tetrahydrofuran

LI Dehua, CHEN Rixin, CHENG Chen, WANG Xibin

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To study the reaction path and reaction sensitivity of 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran (DMTHF) combustion, the thermodynamic and reaction kinetic properties of reactants, products and transition products of DMTHF oxidation are calculated by combining the high-precision electronic structure theory and the elementary reaction statistical mechanics. On this basis, the general high-temperature oxidation mechanism of tetrahydrofuran family fuels is established and verified by the results of the DMTHF laminar flame experiments at different temperatures, pressures, and equivalence ratios. It is shown that in the H-abstraction reactions of DMTHF, the H-abstraction reaction dominates at position 2; the reaction to generate P1 dominates in the oxidation reaction path of DMTHF-MJ in pyrolysis reactions. The path analysis of DMTHF shows that more methyl groups on the ring structure for DMTHF may result in much more complicated reactions; large amount of consumption of H and OH radicals in the conversion reactions between C_3H_6 and AC_3H_5 radicals has a strong impact on the DMTHF oxidation reactions.

Keywords: 2,5-dimethyl-tetrahydrofuran; reaction kinetics; reaction path analysis; sensitivity analysis

四氢呋喃族燃料属于第二代生物质燃料,可以利用秸秆、玉米芯、木屑等农林业废料为原材料制取,相比于乙醇等第一代生物质燃料,四氢呋喃族和二氢呋喃族燃料在生产过程中不消耗农业资源。如果作为清洁可替代的燃料,可充分利用农林废弃物大规模生产,对于降低环境污染、减少国内石油的供应压力、降低发动机排放物及增加农业产品附加值和农民收入都具有重要意义。四氢呋喃族燃料辛烷值比汽油低,在新型燃烧模式例如 HCCI 中具有很大的应用潜力。同时,研究发现该类组分是众多烃类燃料燃烧的中间产物^[1-6],对烃类燃烧反应具有相当的影响。目前,有关四氢呋喃燃烧机理的研究偏少,有必要开展四氢呋喃族燃料燃烧的反应动力学机理的研究。

目前,关注较多的该族燃料主要有四氢呋喃(THF),2-甲基四氢呋喃(MTHF),2,5-二甲基四氢呋喃(DMTHF),其中四氢呋喃和 2-甲基四氢呋喃的高温反应模型都已经比较成熟。Tran 等搭建了 THF 的高温燃烧模型^[7];Moshhammer 等开发了第一个 MTHF 的高温燃烧模型^[8];Tripathi 等开发了 MTHF 低温燃烧模型^[9];Bruycker 等开发了 MTHF 的裂解和燃烧模型^[10],在关键速率系数上更加准确;Fenard 等开发了 MTHF 的低温燃烧模型^[11],通过速率规则和类比的方法给出重要速率系数,略微粗糙,而后又对该低温燃烧模型的上述问题加以完善^[12]。到目前为止,还没有公开发表的 DMTHF 反应模型,相对于 THF 与 MTHF,DMTHF 的优势在于分子结构复杂,其反应模型可通用于 THF 和 MTHF,所以有必要建立 DMTHF 的反应模型。

本文在获得 DMTHF 燃烧反应相关的热力学、化学动力学和输运数据库之后,基于 Bruycker 有关 MTHF 的反应模型^[13]对 DMTHF 的燃烧过程进行了反应动力学建模,得到了一个对 THF、MTHF 和 DMTHF 通用的高温氧化机理,之后借助该模型对 DMTHF 燃烧的反应路径和反应敏感性进行研究。

1 DMTHF 反应模型的确定

1.1 热力学参数的确定

一个反应系统的模型主要包含 3 个数据库,热力学、化学动力学和输运数据库。底层的 C0~C4 的反应及其相关组分的特性研究已经很深入,所以需要确定的主要是 DMTHF 起始反应涉及的组分,即 DMTHF 及其一级反应产物,包括脱氢反应、开

链反应及异构化反应产物的热力学参数。图 1 给出了脱氢位置示意图,随脱氢位置的不同,各脱氢产物分别定义为 DMTHF-MJ、DMTHF-2J、DMTHF-3J。

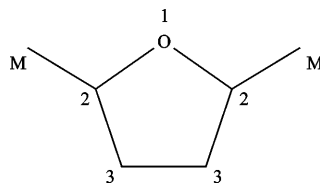


图 1 脱氢位置示意图

环反应的 4 种中间产物的生成路径如图 2 所示,4 种反应产物分别用 P1、P2、P3、P4 表示。

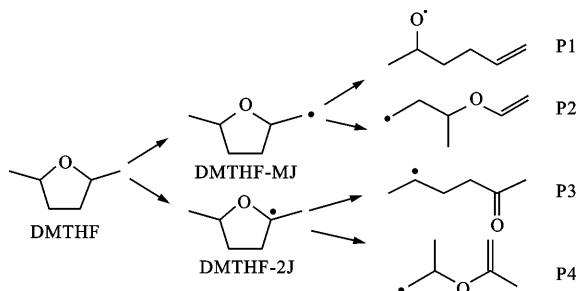


图 2 DMTHF 的二级产物的生成路径

DMTHF 燃烧过程中会不可避免地产生部分二氢呋喃类物质,2,5-二甲基-2,3-二氢呋喃(DMDHF)就是其中生成较多的物质之一,同时会发生较为典型的异构反应,如图 3 所示。

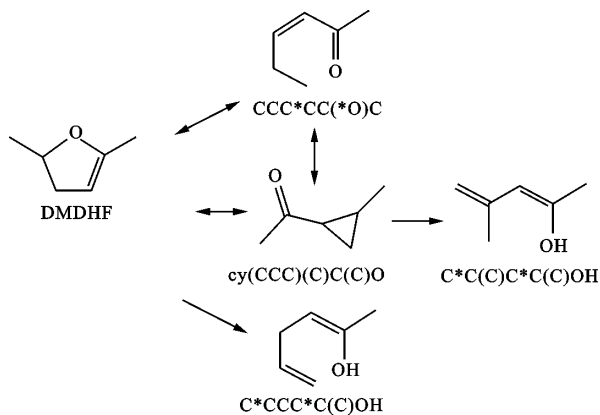


图 3 DMDHF 的异构反应

使用 Gaussian09 程序包^[14],采用 CBS-QB3 方法对以上各物质组分的分子结构、分子热力学数据和分子能量数据进行计算,然后利用 THERM^[15]软件基于基团贡献法计算气相分子热力学数据,根据分子结构、生成焓、振动频率、转动惯量、分子对称性以及校正因子等计算分子的生成焓、熵以及比热容等热力学数据。表 1 为计算所得部分热力学参数。

表 1 DMTHF 分子自由基的生成焓和键能

分子式	$\Delta H_{f, \text{stp}} /$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	C—H 键能/ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H	217.998	
DMTHF	-261.04	
DMTHF-MJ	-47.038 2	431.999 77
DMTHF-2J	-91.671 7	387.366 27
DMTHF-3J	-62.791 2	416.246 77

1.2 反应化学动力学参数的确定

DMTHF 燃烧模型的建立中最为重要的就是确定燃料分子的氧化路径,并且给出每一步基元反应的速率系数。本文中大多数速率系数的来源都是参考 Tripathi 和 Bruycker 的 MTHF 的模型,不过对于少数重要反应,需要更为准确的速率系数,可通

过理论计算得到,主要包括氢提取反应、裂解反应和异构反应。反应速率常数的计算理论主要采用了过渡态理论(TST)和 RRKM 理论,考虑势能面和反应物浓度的影响。TST 理论认为反应物要转变为过渡态后生成产物,势能面的差异决定了反应速率。RRKM 理论认为反应物在发生化学反应之前,肯定会先一步经过碰撞活化或去活化,而碰撞情况与反应物分子的浓度有关,即表观反应速率会与压力相关。

1.2.1 氢提取反应 如前所述,DMTHF 可发生 3 种氢提取反应 R1、R2、R3,经过量子化学计算得到 DMTHF-MJ/2J/3J 以及相关的几种中间产物 TS1、TS2、TS3 的反应势能面,如图 4 所示。氢提取的难易与相应位置处的 C—H 键能密切相关,DMTHF 分子 M 位的 C—H 键能最高,3 号次之,2 号最低。

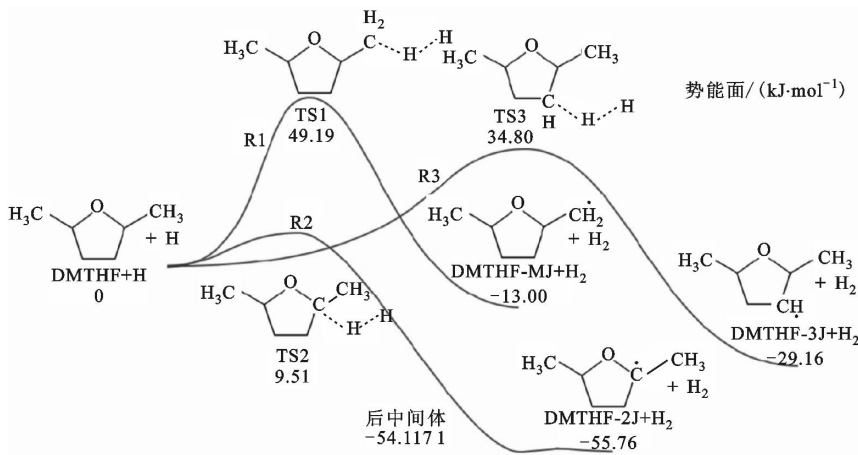


图 4 DMTHF 氢提取反应的势能面

图 5 展示了 DMTHF 与 H 发生的 3 种氢提取反应的速率和分支比(表示不同反应路径几率的比例关系)。2 号位的氢提取占据了主导地位,随着温度的升高,能垒的影响会减弱,2 号位氢提取的主导

地位也逐渐下降,在 2 500 K 其分支比降低到了 50%。这主要是由于 M 位和 3 号位的氢提取反应能垒较高,活化能较大,导致速率对温度更加敏感。任何情况下,2 号位的氢提取产物 DMTHF-2J 的生成量都会更多。M 位和 3 号位的氢提取速率相近,其分支比也非常接近。

1.2.2 裂解反应 DMTHF 分子的裂解开环反应包含了 DMTHF 分子的裂解反应和 DMTHF 中间基的裂解开环反应。裂解反应能垒较高,只有在缺氧或高温下才能产生较大影响。DMTHF 分子的主要裂解反应如图 6 所示,图 7 给出了 DMTHF 的

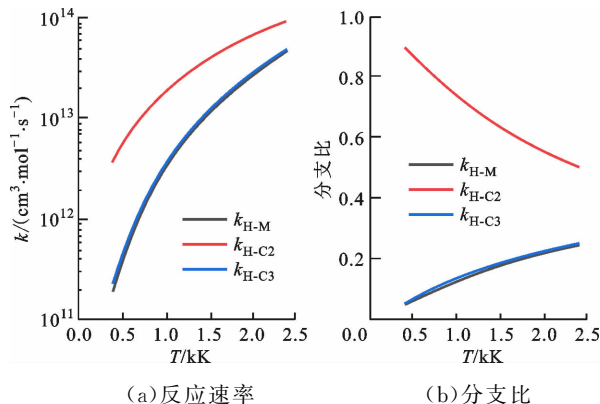


图 5 DMTHF 与 H 发生的 3 种氢提取反应的速率和分支比

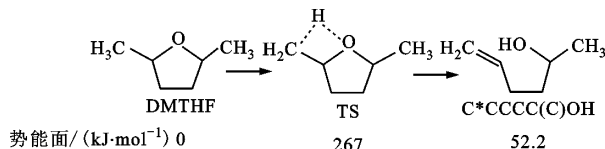


图 6 DMTHF 的燃料分子裂解反应

几种裂解反应的速率随温度和压力的变化。

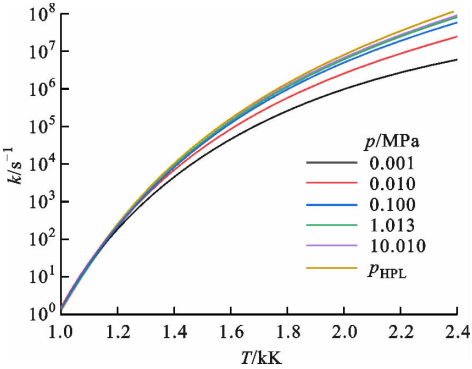
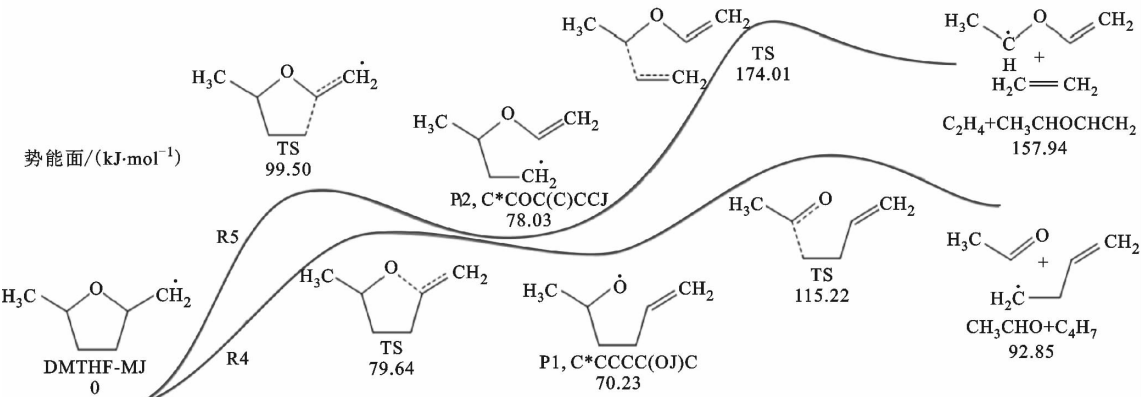


图 7 DMTHF 裂解反应速率随温度和压力的变化

作为单分子反应,其反应速率对压力敏感,随着压力的增加,反应速率会升高,但升高速率越来越慢,最终达到接近高压限值 p_{HPL} 。DMTHF 在经过氢提取反应形成自由基之后,会经历 β 裂解形成开环自由基,而后开环产物会进一步 β 裂解形成 C4 及以下的小分子物质。Simmie 着重研究了 DMTHF-2J 和 DMTHF-3J 的相关势能面^[16],对 DMTHF-MJ 的反应路径计算较少,故本文在此将主要工作放到了 DMTHF-MJ 的氧化路径上。图 8 给出了 DMTHF-MJ 相关反应的势能面和反应路径 R4、R5,其中反应路径 R5 的能垒很高,故反应速率比较小,如图 9 所示。因为 R5 的反应速率较小,所以其分支比也较小。



TS—过渡态。

图 8 DMTHF-MJ 的势能面

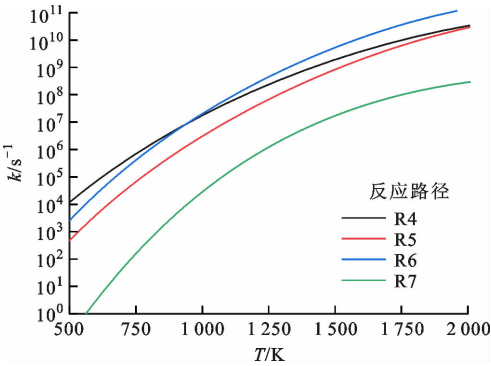
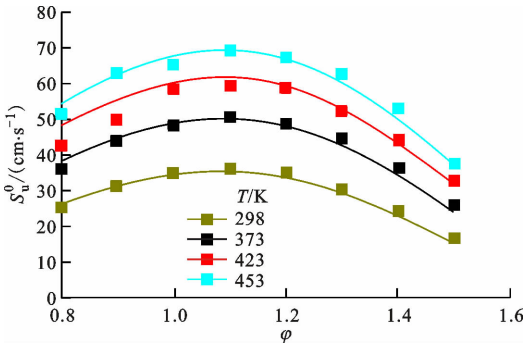


图 9 DMTHF-MJ 裂解反应速率随温度的变化

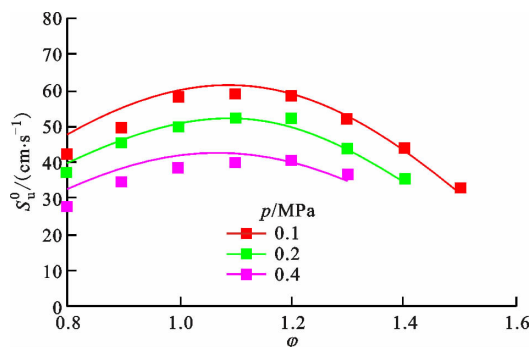
2 模型验证

通过上面研究得到 DMTHF 氧化的反应动力学机理,本文利用 CHEMKIN Pro 软件中的 PREMIX 模块,根据上述反应机理和热力学数据、输运数据等计算层流火焰速率以及对低压预混火焰中组分浓度分布进行模拟计算。

在前期的研究工作中本项目组也开展了 DMTHF 空气混合气的层流燃烧速率的实验研究。不同工况下的 DMTHF 空气混合气的层流燃烧速率 S_u^0 的实验值^[17]和根据本文建立的 DMTHF 反应动力学机理的模拟结果的对比如图 10 所示,可见本模型对 DMTHF 层流燃烧速率的预测良好,对温度、压力、当量比 ϕ 的影响也都有准确的预测,说明本模型对 DMTHF 层流燃烧火焰的模拟具有较好



(a) 0.1 MPa 下的结果



(b) 423 K 下的结果

图 10 DMTHF 层流燃烧速度的实验值和模拟值对比

的可信度,可以应用于火焰的化学动力学分析。

3 DMTHF 的路径分析

图 11 展示了初始温度为 453 K、初始压力为 0.101 MPa、当量比分别为 0.8 和 1.3 时 DMTHF 的反应路径分析。与 MTHF 和 THF 有较大不同的是,DMTHF 的层流燃烧中存在一定量的裂解开环反应,在大当量比时分支比接近了 10%,而这类反应在 THF 和 MTHF 中的存在量都非常不明显。

其主要原因是 DMTHF 甲基上的 H 与 O 之间距离较短,容易形成周环反应,从而形成较大的反应速率。由于分子对称性的原因,DMTHF 的分子自由基数量和路径较 MTHF 减少,不过对于 M 位和 C2 位的自由基,其反应机制与 THF 和 MTHF 基本一致,都是快速通过 β 裂解开环,并发生第二次 β 裂解生成 C2 和 C3 小分子。根据键能的大小,可以预测 C2 和 C3 反应路径的分支比。DMTHF-3J 的反应路径也较为多样,通过消氢与消甲基等反应形成了较大比例的二氢呋喃族物质,这个现象在 MTHF 和 THF 中也有发生。这类二氢呋喃物质经过了比其他中间产物更复杂的过程(氢提取、异构、裂解)消耗掉。此处需要说明,由于对二氢呋喃类(DHF)物质并没有较多的实验研究,因此相关基元反应的速率或许存在较大的不确定性,导致 DHF 反应系统对整体反应机理的准确性有一定的影响。随着当量比的变化,燃料除裂解反应以外的消耗途径的分支比变化并不明显。

DMTHF 分子环上的甲基更多,反应类型也更为多样,其复杂性主要表现在燃料分子裂解反应比

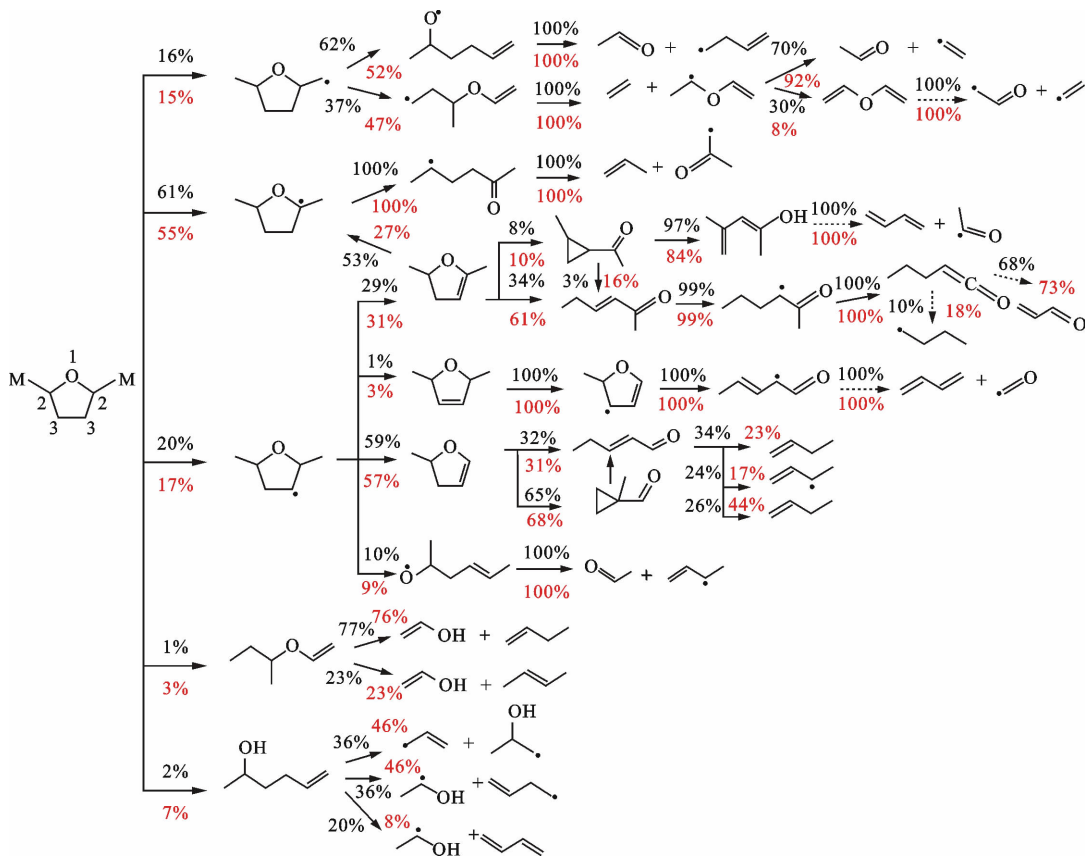
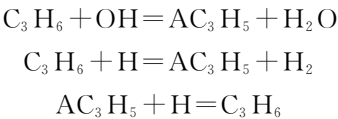
百分数—分支比;黑色— $\varphi=0.8$;红色— $\varphi=1.3$ 。

图 11 DMTHF 的路径分析

例的增多、一级和二级中间产物的增多。除了普通裂解反应以外,DMTHF-3J 可以通过 β 裂解脱甲基,也可以在 2 号位消氢,消耗路径较多。因此,在火焰中,THF-3J 和 MTHF-3J/4J 的浓度峰值都较高,而 DMTHF-3J 浓度峰值较低。这说明脱氢生成二氢呋喃类物质是受到了甲基较大的影响,究其原因在于甲基的存在使得 C2—H 键能降低,同时甲基与环之间的 C—C 键能也比较低,容易发生 β 裂解。

图 12 展示了初始温度为 453 K、初始压力为 0.1 MPa 时 DMTHF 火焰的敏感性分析。DMTHF 的重要反应依然是以小分子物质为主。C2 类物质更为丰富,THF 和 MTHF 中重要的 C2 类小分子在 DMTHF 中都有表现,主要有不饱和烯烃及自由基 C_2H_2 、 C_2H_3 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、醛类及自由基 CH_2CHO 、 CH_2CO 、 CH_3CO 、 $HCCO$ 。可以看到,图中有 3 个包含 C_3H_6 和 AC_3H_5 的反应,其中一个为 AC_3H_5 加氢生成 C_3H_6 的反应(自由基加成反应能垒约为 0,反应发生非常容易),另外两个是 C_3H_6 氢提取生成 AC_3H_5 的反应



这 3 个反应组成了一个不断消耗 H 和 OH 的系统,因此在不同的当量比下都是负的敏感性,而竞争反应 $C_3H_6 + H = C_2H_4 + CH_3$ 虽然消耗了 H 并生成了 CH_3 ,但是依然有正的敏感性。由于生成的 DMTHF-2J 几乎全部发生裂解反应生成 C_3H_6 ,是火焰中丙烯的主要来源,因此该反应有非常大的负敏感性。

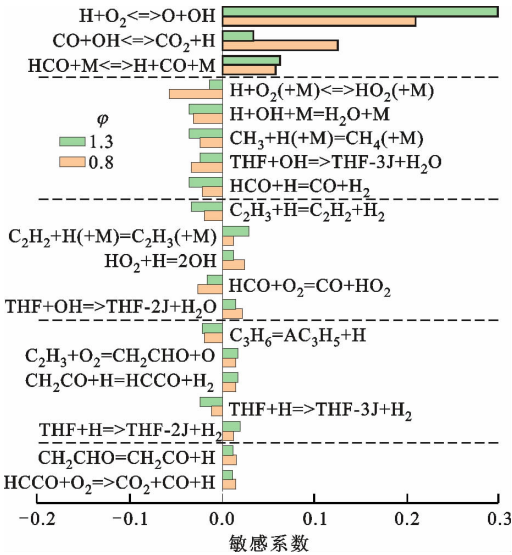


图 12 DMTHF 火焰的敏感性分析

4 结 论

(1)本文结合高精度电子结构计算理论和基元反应统计速率理论,对 DMTHF 的高温燃烧模型进行了构建,最终得到了一个可以用于 THF、MTHF 和 DMTHF 的反应动力学模型,通过与不同温度、压力、当量比下的 DMTHF 层流实验研究结果进行对比,得到了基本吻合的结果,模型获得了验证。

(2)DMTHF 的 3 种氢提取反应中,2 号位的氢提取占据了主导地位,任何情况下 2 号位的氢提取反应产物 DMTHF-2J 生成量都更多,M 位和 3 号位的氢提取反应速率相近,分支比也十分接近。对裂解反应的研究表明,DMTHF-MJ 的氧化路径中,生成 P1 的反应占据了主导地位。

(3)DMTHF 分子环上有更多的甲基,因此反应类型也更为多样,使得敏感性较高的反应中,涉及到的重要中间产物也非常丰富。反应路径的复杂性变化主要表现在燃料分子裂解反应比例的增多、一级和二级中间产物的增多。重要中间产物更加丰富主要表现在 C2 类分子上。

(4)DMTHF 燃烧反应中,DMTHF-2J 所占的分支比更大,且后续路径中会生成大量的 C_3H_6 ,而与 C_3H_6 相关的反应也存在很显著的负敏感性,这说明 C_3H_6 及自由基 AC_3H_5 之间不断消耗 H 和 OH 的反应系统对 DMTHF 的反应强度产生了很大的负面影响。

参考文献:

[1] HERBINET O, BATTIN-LECLERC F, BAX S, et al. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of n-butane [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(1): 296-308.

[2] LEPPARD W R. The autoignition chemistry of n-butane: an experimental study [J]. SAE Transactions, 1987, 96(7): 934-957.

[3] LEPPARD W R. A comparison of olefin and paraffin autoignition chemistries: a motored-engine study: SAE technical paper [R]. New York, USA: SAE, 1989.

[4] CAO X, YAO Z, SHEN X, et al. On-road emission characteristics of VOCs from light-duty gasoline vehicles in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2016, 124: 146-155.

[5] MINETTI R, CARLIER M, RIBAUCCOUR M, et al. A rapid compression machine investigation of oxidation and auto-ignition of n-heptane: measurements and

- modeling [J]. *Combustion and Flame*, 1995, 102(3): 298-309.
- [6] HAKKA M H, GLAUDE P A, HERBINET O, et al. Experimental study of the oxidation of large surrogates for diesel and biodiesel fuels [J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(11): 2129-2144.
- [7] TRAN L S, VERDICCHIO M, MONGE F, et al. An experimental and modeling study of the combustion of tetrahydrofuran [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(5): 1899-1918.
- [8] MOSHAMMER K, VRANCKX S, CHAKRAVARTY H K, et al. An experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran flames [J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(12): 2729-2743.
- [9] TRIPATHI R, LEE C, FERNANDES R X, et al. Ignition characteristics of 2-methyltetrahydrofuran: an experimental and kinetic study [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 587-595.
- [10] DE BRUYCKER R, TRAN L S, CARSTENSEN H H, et al. First-principles kinetic model for 2-methyltetrahydrofuran pyrolysis and combustion [C/OL] // 24th International Symposium on Chemical Reaction Engineering. [2020-06-28]. <https://biblio.ugent.be/publication/8202991>.
- [11] FENARD Y, BOUMEHDI M A, VANHOVE G. Experimental and kinetic modeling study of 2-methyltetrahydrofuran oxidation under engine-relevant conditions [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 178: 168-181.
- [12] FENARD Y, GIL A, VANHOVE G, et al. A model of tetrahydrofuran low-temperature oxidation based on theoretically calculated rate constants [J]. *Combustion and Flame*, 2018, 191: 252-269.
- [13] BRUYCKER R D, TRAN L S, CARSTENSEN H H, et al. Experimental and modeling study of the pyrolysis and combustion of 2-methyl-tetrahydrofuran [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 176: 409-428.
- [14] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian Inc Wallingford CT, 2009, 34, Wallingford CT [EB/OL]. [2020-06-28]. <http://gaussian.com/g09citation/>.
- [15] RITTER E R, BOZZELLI J W. Therm: thermodynamic property estimation for gas phase radicals and molecules [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1991, 23(9): 767-778.
- [16] SIMMIE J M. Kinetics and thermochemistry of 2,5-dimethyltetrahydrofuran and related oxolanes: next-generation biofuels [J]. *The Journal of Physical Chemistry: A*, 2012, 116(18): 4528-4538.
- [17] 陈日新, 李德华, 秦明元, 等. 四氢呋喃族燃料层流燃烧特性的实验研究 [J]. *西安交通大学学报*, 2020, 54(5): 17-25.
- CHEN Rixin, LI Dehua, QIN Mingyuan, et al. Experimental study on laminar flame characteristics of THF family fuels [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2020, 54(5): 17-25.

(编辑 荆树蓉)