

DOI: 10.7652/xjtuxb201405006

当量比对二甲醚氧化分解过程的影响

陈朝阳¹, 张春化¹, 陈昊¹, 黄佐华², 李玉阳³

(1. 长安大学汽车学院, 710064, 西安; 2. 西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安;

3. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 230029, 合肥)

摘要: 为了研究当量比对二甲醚(DME)氧化分解过程的影响, 利用同步辐射真空紫外光电离及分子束取样质谱技术, 并结合 CHEMKIN 化学反应动力学模拟软件对不同燃料氧气当量比下的低压预混层流 DME/O₂/Ar 火焰进行了实验和数值模拟研究。测量和计算了不同当量比 DME 火焰中主要物种及主要中间物种的摩尔分数空间分布曲线, 分析了当量比对 DME 火焰结构及燃料的氧化分解路径的影响。结果表明: 甲醛和甲基是 DME 燃烧过程中最主要的中间物种; 火焰中 DME 主要通过脱氢反应消耗, 使 DME 产生脱氢反应的原子和原子团主要有 H、OH、CH₃ 和 O, 当量比不同则各基团在 DME 脱氢反应中的影响也不相同; DME 的脱氢产物甲氧基甲基极不稳定, 在火焰中一经生成就马上被消耗, 其主要通过裂解反应消耗, 在氧气过量的情况下, 一小部分甲氧基甲基会发生加氧反应而被暂存起来。

关键词: 同步辐射; 层流预混火焰; 二甲醚; 数值模拟

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)05-0032-05

Influences of Equivalence Ratio on the Reaction Path of Dimethyl Ether

CHEN Zhaoyang¹, ZHANG Chunhua¹, CHEN Hao¹, HUANG Zuohua², LI Yuyang³

(1. School of Automobile, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

3. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: Low pressure premixed laminar dimethyl ether/oxygen/argon flames under different equivalence ratios were investigated experimentally and numerically to study the influence of equivalence ratio on dimethyl ether combustion. The mole fraction profiles of main species and major intermediates were measured by molecular-beam mass spectrometry combined with synchrotron radiation photoionization technology and calculated by PREMIX CODE according to the typically chemical reaction model of dimethyl ether. The influences of equivalence ratio on flame structure and reaction path of dimethyl ether were analyzed. The results show that formaldehyde and methyl are the main intermediates in dimethyl ether flames, and dimethyl ether is mainly consumed by dehydrogenation reactions by H, OH, CH₃ and O. The influences of radicals on dehydrogenation reactions vary with the changed equivalence ratios. Methoxy methyl produced by the dehydrogenation reaction of dimethyl ether is extremely unstable and will be consumed as soon as produced. Methoxy methyl is mainly consumed by β -decomposition reaction, or a bit reacts with oxygen under oxygen excessive condition.

Keywords: synchrotron radiation; premixed laminar flame; dimethyl ether; numerical simulation

收稿日期: 2013-08-12。 作者简介: 陈朝阳(1982—), 女, 讲师。 基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2012JQ7031); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CHD2011JC148)。

网络出版时间: 2014-02-26

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140226.1154.004.html>

能源和环境压力的日趋加重使得清洁可替代能源的研究势在必行。二甲醚(DME)是一种有广泛应用前景的清洁燃料^[1],被认为是压燃式发动机的理想替代燃料和燃料添加剂。近年来,对DME的研究主要集中在基础燃烧特性和发动机应用两个方面。基础燃烧特性研究对DME在发动机上的应用有着非常重要的理论指导价值。

DME燃烧基础研究方面除了对DME燃烧速度的测定外,对DME火焰结构和反应机理的研究也开展了很多。Cool等人利用同步辐射真空紫外光电离结合分子束质谱技术研究了当量比为1.2和1.68的低压层流预混DME火焰,并进行了理论模拟^[2]。Takahashi等人激波管中研究了DME与氧原子和氢原子的高温反应,并实验测量了其反应的速率常数^[3]。Hidaka等人也对DME的热解过程进行了研究^[4]。同时,也有研究涉及DME与其他燃料的混合燃料的燃烧理论^[5]、DME均质压燃着火过程^[6]以及DME发动机的尾气排放中的微量污染物的生成机理问题^[7]。卫立夏等人利用分子束质谱结合真空紫外同步辐射光电离技术研究了不同当量比下的低压层流预混DME/O₂/Ar火焰,阐述了当量比对DME火焰结构的影响^[8],但当量比对火焰结构的影响根源及对DME氧化分解过程的影响细节目前尚不明确。

本文用实验和数值模拟相结合的方法对不同当量比下的DME低压预混火焰进行详细研究,着重阐述了当量比对DME的火焰结构及其氧化分解过程的影响细节。

1 实验和数值模拟方法

实验在中国科学技术大学国家同步辐射实验室燃烧与火焰实验站完成。采用低压预混燃烧装置并结合反射式飞行时间质谱仪分别对燃料-氧气当量比 ϕ 为0.8、1.0和1.5的DME/O₂/Ar火焰进行了分析。有关实验装置的详细介绍参见文献^[9]。实验中燃烧室压力维持在4.0 kPa,燃气总流量保持为3.0 L/min, DME/O₂/Ar流量分别为0.353/1.324/1.324($\phi=0.8$)、0.429/1.286/1.286($\phi=1.0$)、0.600/1.200/1.200($\phi=1.5$) L/min。模拟研究采用Zhao等人发展的用于DME燃烧的化学反应动力学机理^[10],使用PREMIX CODE程序进行考虑热扩散效应的一维层流火焰模拟,并将模拟结果与实验值进行对比。该机理是计算DME燃烧过程的优化机理,包括55种反应组分和290个基元反应。

2 结果分析

2.1 火焰温度

温度对化学反应过程以及火焰传播速度影响很大,因此火焰温度的测定是火焰结构分析的重要组成部分。同时,火焰温度也是数值模拟计算的重要输入参数,火焰温度的准确测定将直接影响模拟计算的收敛性及计算结果的准确性。图1给出了不同当量比DME/O₂/Ar火焰温度沿火焰轴向距离的分布情况。由图可以看出,在当量比为1.0时,火焰温度较高,随着混合气变浓或者变稀,火焰温度都有所降低。从火焰温度的上升速度来看,当量比为0.8和1.0时,火焰温度在大致相当的位置达到最大值,当量比为1.5时,火焰温度最大值对应的位置朝着远离燃烧炉表面的方向移动,这是由于混合气变浓使得火焰厚度增大所致。由下文DME火焰主要物种摩尔分数分布曲线及DME消耗速率曲线的数值模拟结果也可以看出,当量比为1.5时火焰厚度明显大于当量比为1.0和0.8时的火焰厚度。

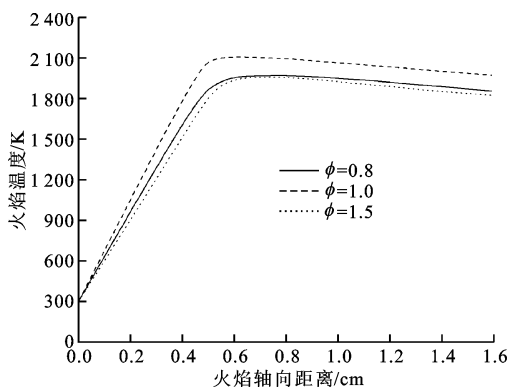


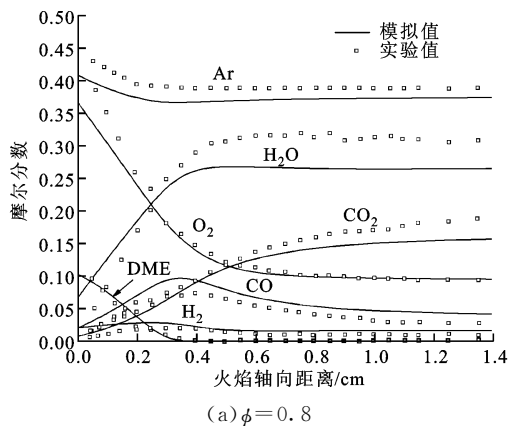
图1 DME/O₂/Ar低压火焰温度分布

2.2 火焰主要物种摩尔分数分布

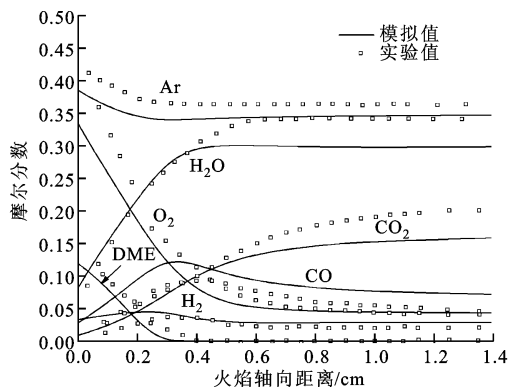
图2给出了DME/O₂/Ar低压平面火焰中主要反应物及主要燃烧产物的摩尔分数分布曲线。由图可以看出,计算所得的主要物种的摩尔分数值与实验值得到了很好的吻合。随着火焰轴向距离的增大,反应物DME和O₂的浓度迅速减小,直至完全消耗。Ar在火焰中是作为稀释气体掺入的,它在火焰中不发生化学反应,其摩尔分数逐渐降低,最终达到一定值后保持不变。Ar摩尔分数的降低主要是由于DME在燃烧过程中氧化分解成小分子气体,使得火焰物种的总摩尔数增大所致。

从主要生成物的摩尔分数分布情况来看,CO和H₂的摩尔分数呈现先增大后减小的趋势,说明这两种物质在反应中先被产生后又被逐渐消耗掉一

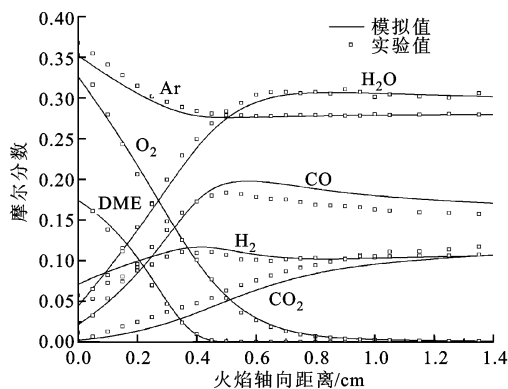
部分;CO₂在火焰前期增长很缓慢,随后增长趋势稍有增大,在火焰后期达到稳定值。由此可以推断,在火焰前期主要以生成CO为主,CO主要是由火焰中的CH₂O连续失去两个H产生的,随着CH₂O的消耗,CO的生成速率逐渐减慢,氧化反应相对加强,从而导致CO摩尔分数下降。



(a) $\phi = 0.8$



(b) $\phi = 1.0$



(c) $\phi = 1.5$

图2 DME燃烧的主要物种的摩尔分数曲线

从图2可看出,随着燃料-氧气当量比的增大,主火焰区与燃烧炉的距离也增大。这也可以从DME的摩尔分数分布曲线看出,在 $\phi = 0.8, 1.0$ 的火焰中,DME的摩尔分数在0.3~0.4 cm之间已接

近于0,而在 $\phi = 1.5$ 的火焰中,DME的摩尔分数直到0.5 cm处才接近于0。同时,H₂和CO的摩尔分数最大值对应的火焰位置也随着当量比的增大而逐渐增大,说明主反应区厚度随着当量比的增大逐渐增大。

由不同当量比下各物质的摩尔分数分布可以看出,即使在氧气充足的稀混合气条件下,最终也会有一定量的CO存在,且随着当量比的增大,CO的摩尔分数逐渐增大,直到浓燃条件下产生大量的CO剩余。在化学当量比条件下,O₂并没有完全消耗掉,而是在火焰后期与一定量的CO并存于火焰中,这也充分说明燃烧过程中化学反应存在一定的限度。同时,随着混合气变浓,火焰中CO与CO₂的摩尔分数比以及H₂与H₂O的摩尔分数比也逐渐增大,这与宏观上的预测是一致的。因为随着混合气变浓,越来越多的CO和H₂不能被进一步氧化成CO₂和H₂O。

2.3 火焰主要中间物种摩尔分数分布

图3给出了DME/O₂/Ar低压平面火焰中主要中间物的摩尔分数分布曲线。由于中间物种摩尔分数相对较小,测量和计算误差较大,因此模拟值和实验测量值在数值上有较大差别,但各主要物种浓度的相对大小及浓度峰值的相对位置相差不大。

由图3可看出,随着当量比的增大,火焰中主要中间物种的浓度逐渐增大,且其浓度峰值也朝远离燃烧炉表面的方向移动,这与图2分析中得到的火焰主要反应区随当量比的增大而增大的结论一致。

2.4 DME氧化分解路径分析

甲醛是DME燃烧过程中的主要中间物之一,其摩尔分数与其他主要中间物种的摩尔分数相比有较大的数值。火焰中主要中间物种的摩尔分数大小及其变化规律与燃料分子的氧化分解过程相关。图4给出了模拟计算得到的不同当量比下燃料分子的生成速率曲线。由图可见,火焰中DME(CH₃OCH₃)主要通过以下几个途径参与反应,即热解反应(R239)和脱氢反应(R240~R243):



由DME参与各化学反应的DME消耗速率的大小关系可以看出,在实验和计算所涉及的当量比范围内,火焰中的DME主要通过脱氢反应消耗,热解反

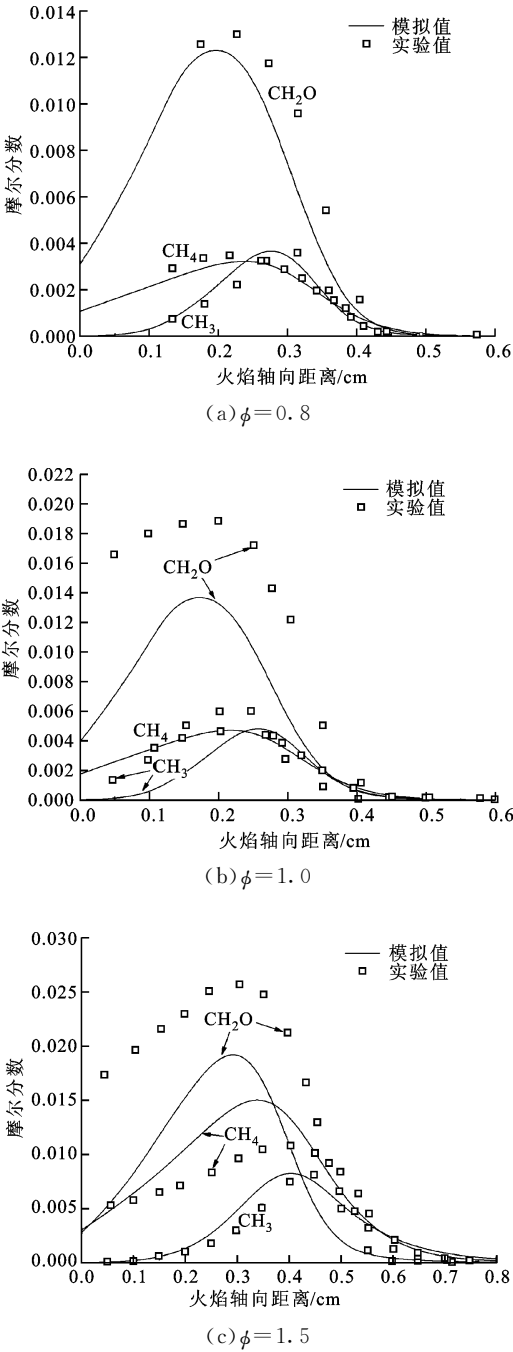


图 3 DME 燃烧的主要中间物种的摩尔分数曲线

应影响很小。在氧气充足的稀混合气及化学当量比混合气中,热解反应甚至通过其逆反应生成少量的DME,在氧气不足的浓混合气火焰中,由于氧气严重不足,在DME消耗反应后期,一小部分DME通过热解反应消耗掉。可见,只要有氧存在,DME就主要通过其脱氢反应被消耗。随着当量比的增大,各脱氢反应在DME消耗过程中所占的比重也在发生变化,如OH和O参与的夺氢反应(R240和R243)逐渐减弱,H和CH₃参与的夺氢反应(R241和R242)逐渐加强。这是因为随着当量比的增大,火焰中O₂的浓度逐渐

减小,导致OH和O的浓度也逐渐减小,因此越来越多的DME分子通过参与H和CH₃的夺氢反应消耗。随着当量比的增大,CH₃参与的夺氢反应加强,这也是图3所示的火焰中CH₄浓度增大的原因之一。

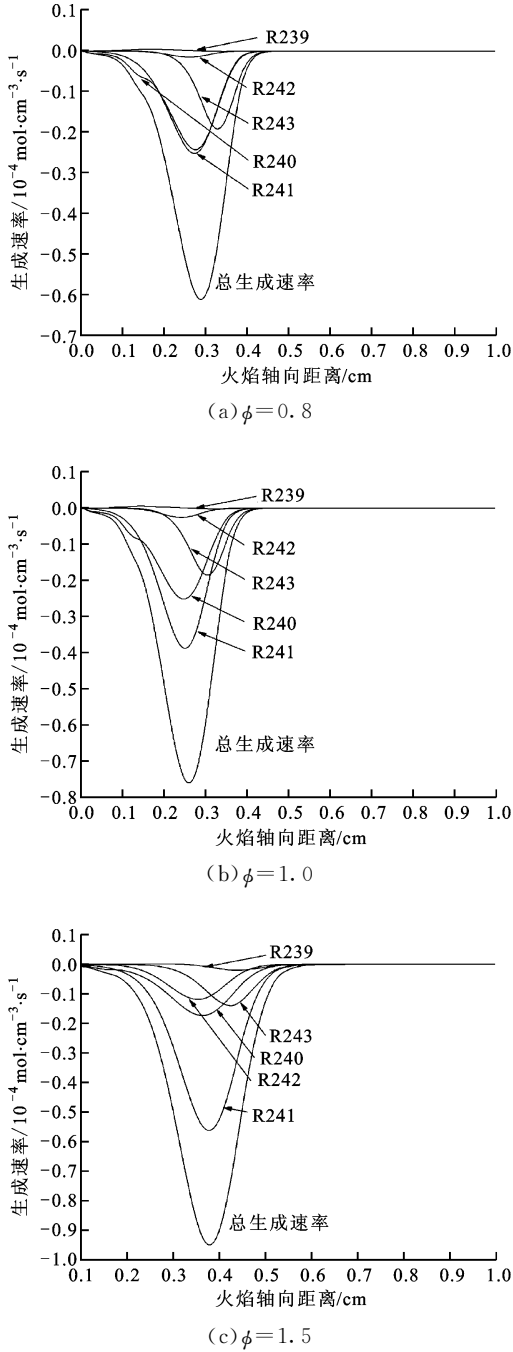
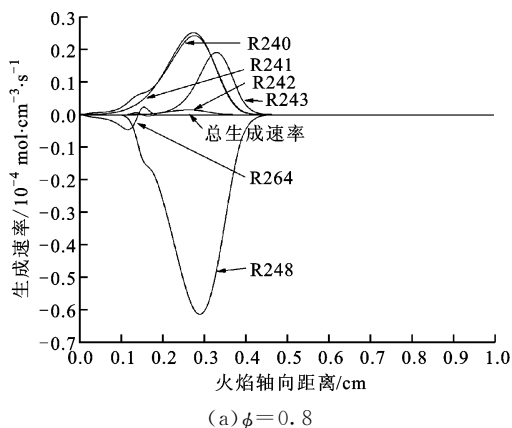


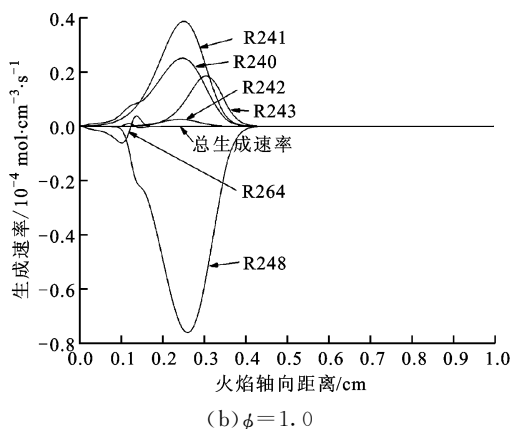
图 4 DME 消耗速率与火焰位置的关系

由图4可以看出,DME脱氢反应的主要产物是甲氧基甲基(CH₃OCH₂)。甲氧基甲基很不稳定,在火焰中很快会参与反应而被消耗掉。图5给出了模拟计算得到的不同当量比下甲氧基甲基的生成速率曲线,可以看出,甲氧基甲基总的生成速率曲线几乎是过0点的一条水平线,这说明在DME火焰中

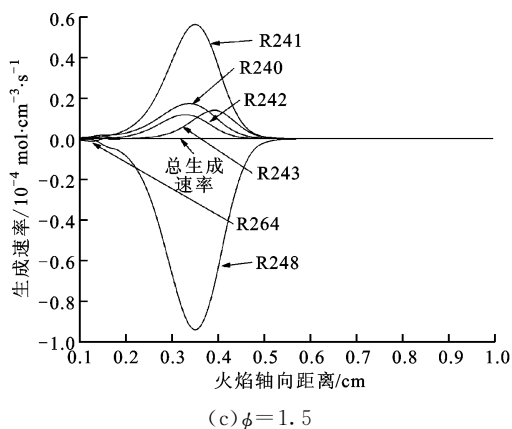
甲氧基甲基的生成和消耗几乎同时进行,这种中间基很不稳定,一经生成便马上被消耗掉,在同步辐射实验中也并没有探测到这种物质的存在。



(a) $\phi = 0.8$



(b) $\phi = 1.0$



(c) $\phi = 1.5$

图5 甲氧基甲基消耗速率与火焰位置的关系

甲氧基甲基主要通过裂解反应(R248: $\text{CH}_3\text{OCH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$)消耗,从而生成甲醛和甲基,这正是在火焰前期甲醛有较高浓度的主要原因。只有在氧气充足的火焰发展前期,如在稀混合气和当量比混合气火焰发展前期,少部分甲氧基甲基会通过加氧反应(R264: $\text{CH}_3\text{OCH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$)消耗,并且随着火焰的发展,火焰中氧气浓度下降,甲氧基

甲基加氧反应产物 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{O}_2$ 又会通过 R264 反应的逆反应释放出一定量的甲氧基甲基。随着当量比的增大,加氧反应的影响明显减弱,在当量比为 1.5 的 DME 火焰中,几乎看不到加氧反应的影响。

3 结 论

本文对不同当量比下的 DME/ O_2 /Ar 低压预混层流火焰进行了实验和数值模拟研究,测量和计算了火焰物种浓度的空间分布曲线,着重分析了当量比对火焰物种浓度及 DME 氧化分解过程的影响。研究结果表明:

(1)随着当量比的增大,火焰主反应区厚度增大,火焰中 CO 与 CO_2 的摩尔分数比以及 H_2 与 H_2O 的摩尔分数比也逐渐增大;

(2)甲醛和甲基是 DME 燃烧过程中最主要的中间物种,随着当量比的增大,中间物种的浓度逐渐增大,且其浓度峰值朝远离燃烧炉表面的方向移动;

(3)火焰中 DME 主要通过脱氢反应消耗,使 DME 产生脱氢反应的原子和原子团主要是 H、OH、 CH_3 和 O,随着当量比不同,各基团在 DME 脱氢反应中的作用也不相同;

(4)DME 的脱氢产物甲氧基甲基极不稳定,在火焰中一经生成就马上被消耗,其主要通过裂解反应消耗,而在稀混合气和化学当量比条件下,一小部分甲氧基甲基会发生加氧反应而被暂存起来。

参考文献:

- [1] TENG H, MCCANDLEEE J C, SCHNEYER J B. Thermodynamic properties of dimethyl ether: an alternative fuel for compression-ignition engines [J]. SAE Transactions, 2004, 113(4): 134-157.
- [2] COOL T A, WANG J, HANSEN N, et al. Photoionization mass spectrometry and modeling studies of the chemistry of fuel-rich dimethyl ether flames [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(1): 285-293.
- [3] TAKAHASHI K, YAMAMOTO O, INOMATA T, et al. Shock-tube studies on the reactions of dimethyl ether with oxygen and hydrogen atoms [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2007, 39(2): 97-108.
- [4] Hidaka Y, SATO K, YAMANE M. High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves [J]. Combustion and Flame, 2000, 123(1/2): 1-22.

(下转第 77 页)