

УДК 544.45

МЕХАНИЗМ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСИ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА С ВОЗДУХОМ В ПРИСУТСТВИИ АТОМАРНОГО ЖЕЛЕЗА

В. М. Шварцберг, Т. А. Большова, А. Г. Шмаков, О. П. Коробейничев

Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН, 630090 Новосибирск
vshvarts@kinetics.nsc.ru

Необходимость поиска химически активных добавок, способных снизить горючесть диметилового эфира, является актуальной задачей в связи с расширяющимся применением эфира в качестве экологически чистого альтернативного моторного топлива. В настоящей работе численными методами изучена химия самовоспламенения смесей диметилового эфира с воздухом в присутствии атомарного железа. Установлено, что атомарное железо, являющееся эффективным ингибитором предварительно перемешанных ламинарных пламен углеводородов, сокращает период индукции. При этом добавка влияет только на первую стадию периода индукции. Механизм промотирования атомарным железом низкотемпературного окисления диметилового эфира в смеси с воздухом заключается в образовании гидроксидов в реакциях с участием соединений железа. Поскольку добавка практически не изменяет продолжительность второй стадии периода индукции, можно предположить, что радикалы OH играют незначительную роль в низкотемпературном окислении диметилового эфира на этой стадии.

Ключевые слова: диметиловый эфир, самовоспламенение, промотирование, железосодержащие соединения, образование гидроксидов.

DOI 10.15372/FGV20170303

ВВЕДЕНИЕ

Диметиловый эфир (ДМЭ, CH_3OCH_3) в основном производится из природного газа, угля и этилового спирта и является реагентом органического синтеза. Интерес к горению и самовоспламенению ДМЭ возник благодаря перспективам его использования в качестве альтернативного моторного топлива. Хотя теплота сгорания ДМЭ несколько ниже, чем у традиционных топлив, но при его горении практически не образуются сажа и оксиды азота [1–3].

Химия горения ДМЭ в различных условиях изучается достаточно интенсивно, поэтому число работ по этой теме велико. Мы в статье ссылаемся на самый современный механизм окисления ДМЭ [4], использованный в расчетах.

При применении ДМЭ в качестве моторного топлива неизбежно возникает проблема пожаробезопасности. ДМЭ известен как огнеопасное соединение: нижний температурный

предел распространения пламени ДМЭ/воздух составляет $-81\text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Эффективный способ снижения горючести заключается во введении добавок химически активных соединений в малых концентрациях, способных повлиять на задержку самовоспламенения и другие характеристики горения того или иного горючего. Следовательно, изучение низкотемпературного окисления ДМЭ в присутствии ингибитора представляет значительный интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Также необходимо понять, какие реакции с участием ингибитора влияют на окисление ДМЭ, и предложить метод управления этими процессами.

В определенных условиях период индукции самовоспламенения смеси ДМЭ/воздух, как известно, включает в себя две стадии [6], завершение которых сопровождается образованием гидроксила, как показано на рис. 1. Резкое падение объемной концентрации OH после завершения первой стадии самовоспламенения авторы [6] объясняют образованием значительной концентрации формальдегида (CH_2O), который, как известно, является эффективной ловушкой радикалов, в том числе OH . Следует

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-08-00762-а, 14-03-01027-а).

© Шварцберг В. М., Большова Т. А., Шмаков А. Г., Коробейничев О. П., 2017.

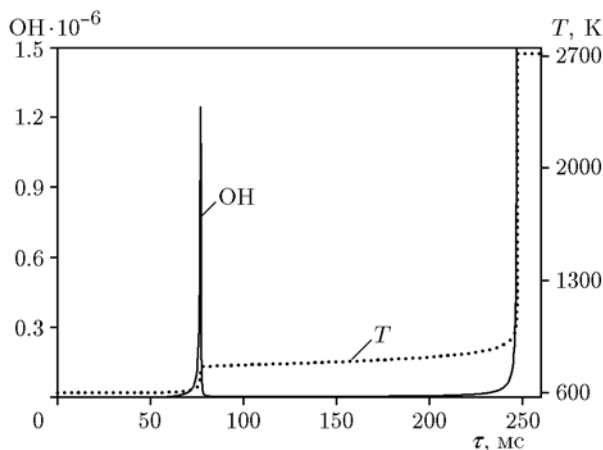


Рис. 1. Зависимость объемной доли радикала OH и температуры при самовоспламенении стехиометрической смеси ДМЭ/воздух от времени ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

отметить, что по нашим данным при начальном давлении $p_0 = 0.1$ МПа и начальной температуре $T_0 = 800$ К первая стадия самовоспламенения исчезает и самовоспламенение становится одностадийным. Гидроксил в конце первой стадии образуется в основном в реакциях термического распада пероксидных производных ДМЭ: $\text{HOOSCH}_2\text{OSCH}_2\text{O} = \text{OSCH}_2\text{OSCH}_2\text{O} + \text{OH}$, $\text{OOSCH}_2\text{OSCH}_2\text{O} = \text{HOOSCH}_2\text{OSCH}_2\text{O} + \text{OH}$ и некоторых других. Реакции, протекающие на первой и второй стадиях индукционного периода самовоспламенения эфира [6], различны; следовательно, будет отличаться и воздействие химически активных добавок.

Однако поиск ингибиторов, способных уменьшить индукционный период самовоспламенения уже при низких концентрациях, представляет сложную задачу. Например, по данным [7] галогенсодержащие соединения, которые, как правило, ингибируют горение углеводородов, в определенных условиях теряют свои ингибирующие свойства и уменьшают задержку самовоспламенения. Более того, при повышенной начальной температуре галогенсодержащие соединения снижают задержку самовоспламенения ряда горючих смесей [8–10], ускоряют детонацию ацетиленов [11] и способны самостоятельно гореть [12]. По имеющимся у нас данным действие ингибиторов на низкотемпературное окисление ДМЭ ранее не изучалось.

Целью нашей работы является исследование численными методами механизма воздействия железосодержащего соединения на само-

воспламенение смесей ДМЭ/воздух.

Пентакарбонил железа ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) известен как один самых эффективных химически активных ингибиторов. Химия его горения хорошо изучена [13–19], предложен и проверен механизм ингибирования горения добавками $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [13]. В соответствии с данными [13] при повышенной температуре пентакарбонил железа легко и необратимо разлагается с образованием атомарного железа и монооксида углерода: $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_2 \rightarrow \text{FeCO} \rightarrow \text{Fe}$. Образующийся монооксид углерода, будучи горючим, неизбежно влияет на процессы горения. С целью установить воздействие на самовоспламенение именно железа, без добавок монооксида углерода, мы использовали в качестве добавки атомарное железо (газ).

МОДЕЛИРОВАНИЕ

Моделирование самовоспламенения смесей ДМЭ/воздух проведено с помощью программы Senkin [20] из пакета CHEMKIN II [21] в адиабатических условиях при постоянном объеме. В расчетах использовались механизм горения ДМЭ [4] (301 реакция, 55 соединений) и механизм ингибирования соединениями железа [13]. Следует отметить, что в механизме [4] приведены только газофазные реакции и константы их скоростей. Полный механизм состоял из 361 элементарной реакции с участием 67 соединений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны зависимости длительности первой и второй стадий периода индукции самовоспламенения стехиометрической смеси ДМЭ/воздух от концентрации добавки атомарного железа при начальной температуре $T_0 = 600$ К. Видно, что добавка атомарного железа ускоряет окисление, сокращая первую стадию и не изменяя вторую. При увеличении концентрации добавки в четыре раза время первой стадии уменьшается незначительно (т. е. наблюдается насыщение промотирующего эффекта).

Следует отметить, что, если в качестве добавки использовать пентакарбонил железа, он также окажет промотирующее воздействие. Однако длительность индукционного периода будет несколько больше, чем в случае добавления атомарного железа. Это объясняется

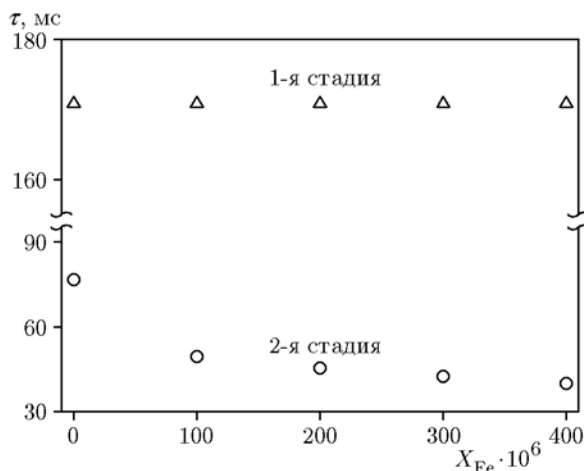


Рис. 2. Первая и вторая стадии периода индукции самовоспламенения стехиометрической смеси ДМЭ/воздух в зависимости от объемной концентрации добавки атомарного железа ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

дополнительным временем, необходимым для разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ до атомарного железа.

Поскольку ключевая роль гидроксила при низкотемпературном окислении ДМЭ хорошо известна [6], логично предположить, что промотирование происходит благодаря ускорению образования ОН в реакциях с участием соединений железа. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты работы [18], где сокращение индукционного периода самовоспламенения смеси H_2 /воздух в присутствии соединений железа объясняется образованием гидроксила. Кроме того, ранее было показано [22], что в пламенах H_2 /воздух/ Fe при атмосферном давлении радикал ОН образуется в реакциях с участием железосодержащих соединений. На рис. 3 приведены временные зависимости результирующих скоростей образования ОН в реакциях с участием соединений железа и профиль температуры в смеси ДМЭ/воздух/ Fe . Как видно на рис. 3, гидроксил действительно образуется в реакциях с участием соединений железа. Основной вклад в этот процесс вносит стадия $\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}$. Вклад стадий $\text{FeOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}_2 + \text{OH}$ и $\text{FeOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{FeOOH} + \text{OH}$ гораздо меньше. Следует отметить, что стадия $\text{FeOH} + \text{HO}_2$ играет ключевую роль как источник образования FeOOH .

Таким образом, механизм промотирования самовоспламенения ДМЭ атомарным железом связан с возникновением дополнительного пути

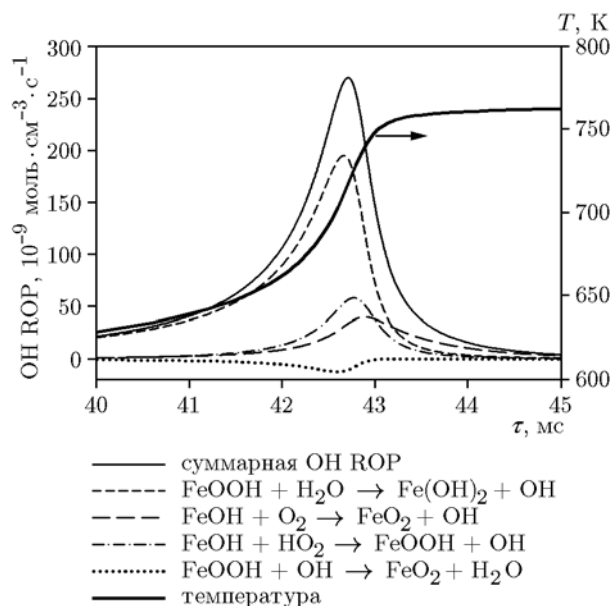


Рис. 3. Зависимость результирующей скорости образования радикала ОН (OH ROP) и температуры от времени при самовоспламенении стехиометрической смеси ДМЭ/воздух с добавкой атомарного железа (объемная доля $3 \cdot 10^{-4}$) ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

образования ОН в реакциях с участием железосодержащих соединений. Эффект ингибирования пламен атомарным железом по данным [22] связан в основном с рекомбинацией атомов водорода, которые играют второстепенную роль при низкотемпературном окислении. Следовательно, механизм ингибирования в данных условиях не реализуется, в то время как образование ОН в реакциях с участием железосодержащих соединений играет ведущую роль.

На рис. 4 показаны зависимости длительности первой стадии периода индукции самовоспламенения смесей ДМЭ/воздух без добавки ($\tau_{1,0}$) и с добавкой ($\tau_{1,\text{Fe}}$) атомарного железа (объемная доля 10^{-4}) от начальной температуры. Там же приведена зависимость эффективности промотирования, выраженной как относительное сокращение времени первой стадии при введении добавки: $\text{PE} = (\tau_{1,0} - \tau_{1,\text{Fe}}) / \tau_{1,0} \cdot 100$ %. Из полученных данных видно, что эффективность промотирования заметно возрастает с ростом начальной температуры горючей смеси, достигая максимума при $T_0 = 600$ К. Рост эффективности промотирования, по-видимому, связан с ускорением процессов образования гидроксидов в реакциях с участием железосодержащих соединений.

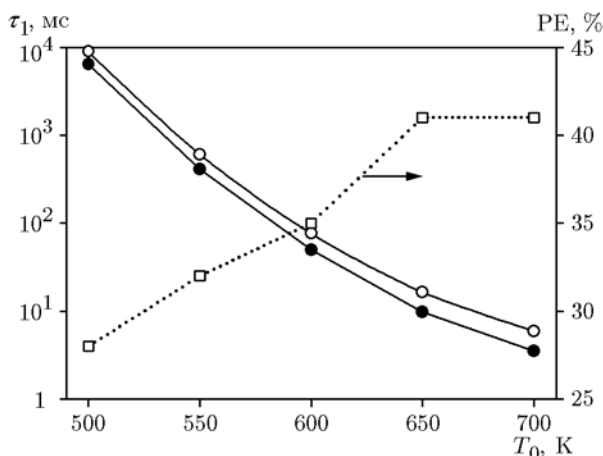


Рис. 4. Первая стадия периода индукции самовоспламенения смесей ДМЭ/воздух без добавки (светлые кружки) и с добавкой (темные кружки) атомарного железа (объемная доля 10^{-4}), а также эффективность промотирования (квадраты) в зависимости от начальной температуры горючей смеси

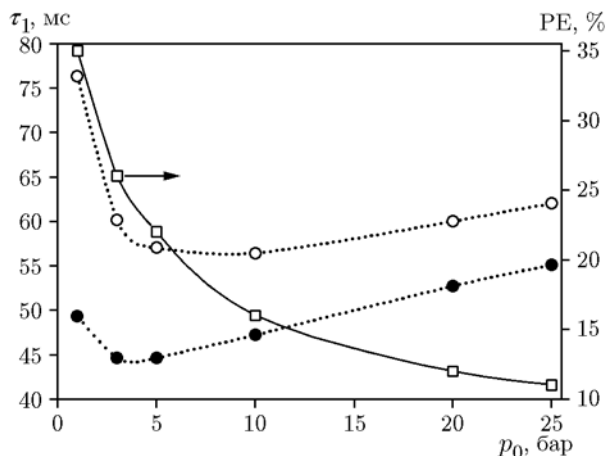


Рис. 5. Первая стадия периода индукции (кружки) и эффективность промотирования (квадраты) при самовоспламенении стехиометрических смесей ДМЭ/воздух без добавок (светлые кружки) и с добавкой (темные кружки) атомарного железа (объемная доля 10^{-4}) в зависимости от начального давления ($T_0 = 600$ К)

На рис. 5 для смеси ДМЭ/воздух приведены зависимости длительности первой стадии периода индукции самовоспламенения и эффективности промотирования атомарным железом от начального давления. В смеси без добавки величина $\tau_{1,0}$ достигает минимума при $p_0 = 5$ бар и монотонно возрастает. В смеси с до-

Длительность второй стадии периода индукции самовоспламенения стехиометрической смеси ДМЭ/воздух без добавки ($\tau_{2,0}$) и с добавкой атомарного железа (100 ppm) ($\tau_{2,Fe}$)

p_0 , МПа	$\tau_{2,0}$, мс	$\tau_{2,Fe}$, мс
0.1	172.8	172.3
0.3	13.7	13.6
0.5	5.0	5.0
1	1.5	1.5
2	0.5	0.6
2.5	0.4	0.6

бавкой величина $\tau_{1,Fe}$ ведет себя аналогично, но достигает минимума при $p_0 \approx 4$ бар. Эффективность промотирования заметно падает с ростом начального давления.

Следует отметить, что длительность второй стадии периода задержки, как видно из таблицы, резко снижается с ростом начального давления. Влияние добавки железа становится здесь заметным только при $p_0 \geq 20$ бар.

Изменение индукционного периода самовоспламенения ДМЭ с ростом давления, предсказанное моделированием, объясняется зависимостью констант скорости целого ряда тримолекулярных реакций, составляющих механизм окисления ДМЭ, от давления [4].

При изучении промотирования самовоспламенения смесей ДМЭ/воздух атомарным железом необходимо исследовать влияние коэффициента избытка горючего (ϕ) смеси на первую и вторую стадии периода индукции, а также на эффективность промотирования. Результаты моделирования показали, что в диапазоне $\phi = 0.5 \div 3$ добавка железа не влияет на продолжительность второй стадии. На рис. 6 приведены данные по длительности первой стадии для смесей без добавки и с добавкой атомарного железа. Видно, что в смесях без добавки первая стадия заметно сокращается с ростом ϕ . В смесях с добавкой ее продолжительность очень слабо зависит от состава смеси. Эффективность промотирования снижается с увеличением ϕ , что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации активных продуктов окисления железа ($FeO\cdot$, $FeOH$), которые играют ключевую роль в образовании радикалов OH (см. рис. 3). Хотя добавка атомарного железа не влияет на длительность второй стадии во всем диапазоне коэффициента избытка

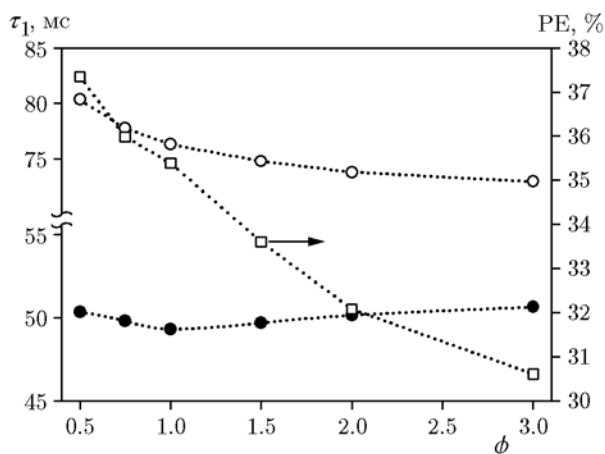


Рис. 6. Первая стадия периода индукции (кружки) и эффективность промотирования (квадраты) при самовоспламенении смесей ДМЭ/воздух без добавок (светлые кружки) и с добавкой (темные кружки) атомарного железа (объемная доля 10^{-4}) в зависимости от коэффициента избытка горючего ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

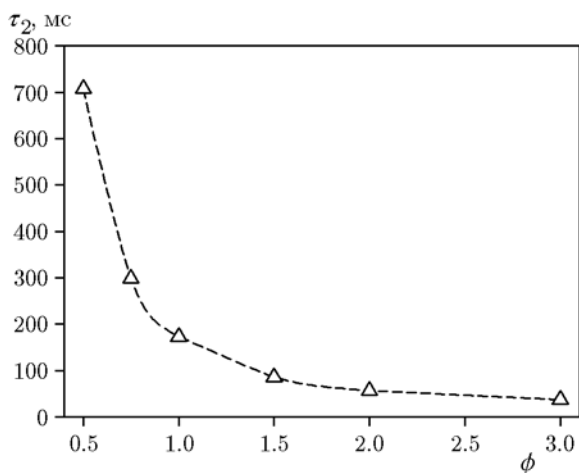


Рис. 7. Вторая стадия периода индукции самовоспламенения смеси ДМЭ/воздух в зависимости от коэффициента избытка горючего ($T_0 = 600$ К, $p_0 = 0.1$ МПа)

горючего, длительность первой стадии существенно зависит от этого коэффициента, резко уменьшаясь с его ростом — от 708 до 36.5 мс (рис. 7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что железосодержащие соединения, являющиеся эффективными ингибиторами предварительно перемешанных углево-

дородных пламен, проявляют себя промоторами самовоспламенения смесей ДМЭ/воздух, сокращая период индукции.

Механизм промотирования низкотемпературного окисления смесей ДМЭ/воздух атомарным железом включает в себя образование гидроксила в реакциях с участием соединений железа.

Показано, что добавка влияет только на первую стадию индукционного периода. Из этого ясно, что радикалы ОН играют незначительную роль на второй стадии.

Установлено, что эффективность промотирования заметно увеличивается с ростом начальной температуры горючей смеси, достигая максимума при $T_0 = 600$ К. Рост эффективности промотирования, по-видимому, объясняется ускорением процессов образования гидроксидов в реакциях с участием железосодержащих соединений.

Увеличение начального давления ощутимо снижает эффективность промотирования, что, возможно, объясняется ростом скорости рекомбинации радикалов, которые ответственны за промотирование.

Эффективность промотирования, как показали расчеты, снижается с увеличением коэффициента избытка горючего. Это объясняется снижением концентрации таких продуктов окисления железа, как FeOON и FeOH , играющих ключевую роль в образовании гидроксидов, в условиях избытка горючего.

ЛИТЕРАТУРА

1. Green C. J., Cockshutt N. A., King L. Dimethyl ether as a methanol ignition improver: substitution requirements and exhaust emissions impact // SAE Paper. — 1990. — V. 902155.
2. Rouhi M. Dimethyl ether use in diesel engines cuts soot and nitrogen oxides emissions, reduces engine noise // Chem. Eng. News. — 1995. — V. 73, N 22. — P. 37–39.
3. Hayashida K., Mogi T., Amagai K., Arai M. Growth characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in dimethyl ether diffusion flame // Fuel. — 2011. — V. 90. — P. 493–498.
4. Wang Zh., Zhang X., Xing L., Zhang L., Herrmann F., Moshhammer K., Qi F., Kohse-Höinghaus K. Experimental and kinetic modeling study of the low- and intermediate-temperature oxidation of dimethyl ether // Combust. Flame. — 2015. — V. 162. — P. 1113–1125.
5. Справочник. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов и средства их тушения /

- под ред. А. Н. Баратова, А. Я. Корольченко, Г. Н. Кравчук и др. — М.: Химия, 1990.
6. **Yamada H., Suzaki K., Sakanashi H., Choi N., Tezaki A.** Kinetic measurements in homogeneous charge compression of dimethyl ether: role of intermediate formaldehyde controlling chain branching in the low-temperature oxidation mechanism // *Combust. Flame.* — 2005. — V. 140. — P. 24–33.
 7. **Hastie J. W.** Molecular basis of flame inhibition // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* — 1973. — V. 77A. — P. 733–754.
 8. **Shin K. S., Park K., Kim K.** The addition effect of CH_3Cl on methane ignition behind reflected shock waves // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2001. — V. 22. — P. 330–332.
 9. **Babushok V., Noto T., Burgess D. R. F., Hamins A., Tsang W.** Influence of CF_3I , CF_3Br , and CF_3H on the high-temperature combustion of methane // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 107. — P. 351–367.
 10. **Baug J. C., Glaude P. A., Pommier P., Battin-Leclerc F., Scacchi G., Come G. M., Baronnet F., Paillard C.** Experimental and modelling study of the effect of CF_3H , C_2F_6 and CF_3Br on the ignition delays of methane-oxygen-argon mixtures behind shock waves // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* — 1997. — V. 94. — P. 460–476.
 11. **Drakon A. V., Emelianov A. V., Eremin A. V.** Influence of CF_3H and CCl_4 additives on acetylene detonation // *Shock Waves.* — 2014. — V. 24. — P. 231–237.
 12. **Babushok V. I., Linteris G. T., Meier O. C.** Combustion properties of halogenated fire suppressants // *Combust. Flame.* — 2012. — V. 159. — P. 3569–3575.
 13. **Rumminger M. D., Reinelt D., Babushok V. I., Linteris G. T.** Numerical study of the inhibition of premixed and diffusion flames by iron pentacarbonyl // *Combust. Flame.* — 1999. — V. 116. — P. 207–219.
 14. **Linteris G. T., Rumminger M. D., Babushok V. I., Tsang W.** Flame inhibition by ferrocene and blends of inert and catalytic agents // *Proc. Combust. Inst.* — 2000. — V. 28. — P. 2965–2972.
 15. **Rumminger M. D., Linteris G. T.** The role of particles in the inhibition of premixed flames by iron pentacarbonyl // *Combust. Flame.* — 2000. — V. 123. — P. 82–94.
 16. **Rumminger M. D., Linteris G. T.** The role of particles in the inhibition of counterflow diffusion flames by iron pentacarbonyl // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 128. — P. 145–164.
 17. **Linteris G. T., Katta V. R., Takahashi F.** Experimental and numerical evaluation of metallic compounds for suppressing cup-burner flames // *Combust. Flame.* — 2004. — V. 138. — P. 78–96.
 18. **Linteris G. T., Babushok V. I.** Promotion or inhibition of hydrogen-air ignition by iron-containing compounds // *Proc. Combust. Inst.* — 2009. — V. 32. — P. 2535–2542.
 19. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Shmakov A. G., Paletsky A. A., Shvartsberg V. M., Bolshova T. A., Korobeinichev O. P.** Inhibition of hydrogen-oxygen flames by iron pentacarbonyl at atmospheric pressure // *Proc. Combust. Inst.* — 2011. — V. 33, N 2. — P. 2523–2529.
 20. **Lutz A., Kee R., Miller J.** Senkin: A Fortran program for predicting homogeneous gas-phase chemical kinetics and sensitivity analysis // *Rep. SAND87-8248UC-4.* — Sandia Nat. Lab., 1987.
 21. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** CHEMKIN-II: A Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics // *Rep. SAND89-8009B.* — Sandia Nat. Lab., 1994.
 22. **Shvartsberg V. M., Bolshova T. A., Korobeinichev O. P.** Numerical study of inhibition of hydrogen/air flames by atomic iron // *Energy Fuels.* — 2010. — V. 24, N 3. — P. 1552–1558.

Поступила в редакцию 10/X 2016 г.