

ГОМОГЕННЫЙ ПИРОЛИЗ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В УСЛОВИЯХ АДИАБАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ*

И. В. Билера¹, С. Н. Хаджиев²

Аннотация: Методом адиабатического сжатия исследованы термические превращения диметилового эфира (ДМЭ) в области температур 1060–1920 К. В диапазоне степеней превращения 1,65%–96,7% определен детальный состав продуктов импульсного пиролиза ДМЭ. Впервые среди продуктов пиролиза ДМЭ найдены: пропан, пропилен, аллен, метилацетилен, бутадиен-1,3, винилацетилен, диацетилен, циклопентадиен, бензол и толуол. Показано, что при степенях превращения ДМЭ более 95% в температурном диапазоне 1700–1920 К выход этилена остается постоянным при одновременном снижении выходов метана и этана и резком увеличении выхода ацетилена.

Ключевые слова: ДМЭ; пиролиз; адиабатическое сжатие; формальдегид; этилен

Литература

1. *Гайворонский А. И., Марков В. А., Илатовский Ю. В.* Использование природного газа и других альтернативных топлив в дизельных двигателях. — М.: ИРЦ Газпром, 2007. 480 с.
2. *Park S. H., Lee C. S.* Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system // *Prog. Energ. Combust.*, 2013. Vol. 39. No. 1. P. 147–168. doi: 10.1016/j.pecc.2012.10.002.
3. *Хаджиев С. Н., Максимов А. Л., Кротова М. В.* Производство диметилового эфира: цель и возможности организации в России с учетом геополитического фактора // *Научн. ж. Росс. газового общества*, 2017. № 1. С. 43–53.
4. *Волнина Э. А., Кипнис М. А., Хаджиев С. Н.* Каталитическая химия диметилового эфира (обзор) // *Нефтехимия*, 2017. Т. 57. № 3. С. 243–262. doi: 10.7868/S0028242117030133.
5. *Zhao Z., Chaos M., Kazakov A., Dryer F. L.* Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2008. Vol. 40. No. 1. P. 1–18. doi: 10.1002/kin.20285.
6. *Sivaramakrishnan R., Michael J. V., Wagner A. F., et al.* Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: Experiment and theory // *Combust. Flame*, 2011. Vol. 158. No. 4. P. 618–632. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.12.017.
7. *Leifer E., Urey H. C.* Kinetics of gaseous reactions by means of the mass spectrometer. The thermal decomposition of dimethyl ether and acetaldehyde // *J. Am. Chem. Soc.*, 1942. Vol. 64. No. 4. P. 994–1001. doi: 10.1021/ja01256a070.
8. *Lossing F. P., Ingold K. U., Tickner A. W.* Free radicals by mass spectrometry. Part II. — The thermal decomposition of ethylene oxide, propylene oxide, dimethyl ether, and dioxane // *Disc. Faraday Soc.*, 1953. Vol. 14. P. 34–44. doi: 10.1039/DF9531400034.
9. *Anderson K. H., Benson S. W.* Termination products and processes in the pyrolysis of dimethyl ether // *J. Chem. Phys.*, 1962. Vol. 36. No. 9. P. 2320–2323. doi: 10.1063/1.1732883.
10. *Aronowitz D., Naegeli D.* High-temperature pyrolysis of dimethyl ether // *Int. J. Chem. Kinet.*, 1977. Vol. 9. No. 3. P. 471–479. doi: 10.1002/kin.550090314.
11. *Hidaka Y., Sato K., Yamane M.* High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves // *Combust. Flame*, 2000. Vol. 123. No. 1. P. 1–22. doi: 10.1016/S0010-2180(00)00122-X.
12. *Pyun S. H., Ren W., Lam K.-Yu., et al.* Shock tube measurements of methane, ethylene and carbon monoxide time-histories in DME pyrolysis // *Combust. Flame*, 2013. Vol. 160. No. 4. P. 747–754. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.12.004.
13. *Benson S. W.* Pyrolysis of dimethyl ether // *J. Chem. Phys.*, 1956. Vol. 25. No. 1. P. 27–31. doi: 10.1063/1.1742841.
14. *Колбановский Ю. А., Щипачев В. С., Черняк Н. Я. и др.* Импульсное сжатие газов в химии и технологии. — М.: Наука, 1982. 240 с.
15. *Билера И. В., Буравцев Н. Н.* Гомогенный пиролиз изопентана в условиях адиабатического сжатия // *Горение и взрыв*, 2016. Т. 9. № 1. С. 74–82.
16. *Билера И. В.* Высокотемпературный гомогенный пиролиз этана в реакторе адиабатического сжатия // *Горение и взрыв*, 2017. Т. 10. № 2. С. 12–17.

Поступила в редакцию 10.01.18

* Работа выполнена в ИНХС РАН в рамках Госзадания ФАНО России (№ 79).

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, bilera@ips.ac.ru

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук, khadzhiev@ips.ac.ru

HOMOGENEOUS PYROLYSIS OF DIMETHYL ETHER UNDER PULSED ADIABATIC COMPRESSION

I. V. Bilera and S. N. Khadzhiev

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation

Abstract: Thermal decomposition of dimethyl ether (DME) has been studied in a rapid compression machine over a temperature range 1060–1920 K. The main products (H_2 , CO, CH_4 , and formaldehyde) and minor products of reaction have been identified. Some of them like propane, propene, allene, methylacetylene, butadiene-1,3, vinylacetylene, diacetylene, cyclopentadiene, benzene and toluene were identified for the first time. It is shown that ethylene yield remains constant in the temperature range 1700–1920 K at the conversion degree of DME exceeding 95% along with the decrease of methane and ethane yields and the increase of acetylene yield.

Keywords: dimethyl ether (DME); pyrolysis; rapid compression machine (RCM); formaldehyde; ethylene

Acknowledgments

The work was fulfilled in the Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences as a part of State Task of the Federal Agency for Scientific Organizations of Russia (No. 79).

References

- Gayvoronskiy, A. I., V. A. Markov, and Yu. V. Ilatovskiy. 2007. *Ispol'zovanie prirodnogo gaza i drugikh al'ternativnykh topliv v dizel'nykh dvigatelyakh* [Utilization of natural gas and other alternative fuels in Diesel engines]. Moscow: Gazprom Pubs. 480 p.
- Park, S. H., and C. S. Lee. 2013. Combustion performance and emission reduction characteristics of automotive DME engine system. *Prog. Energ. Combust.* 39(1):147–168. doi: 10.1016/j.pecc.2012.10.002.
- Khadzhiev, S. N., A. L. Maksimov, and M. V. Krotova. 2017. Proizvodstvo dimetilovogo efira: tsel' i vozmozhnosti organizatsii v Rossii s uchetom geopoliticheskogo faktora [The production of dimethyl ether: The purpose and scope of the organization in Russia, given the geopolitical factor]. *Nauchn. zh. Ross. gazovogo obshchestva* [Scientific J. of the Russian Gas Society] 1:43–53.
- Vólnina, E. A., M. A. Kipnis, and S. N. Khadzhiev. 2017. Catalytic chemistry of dimethyl ether (review). *Pet. Chem.* 57(5):353–373. doi: 10.1134/S0965544117050139.
- Zhao, Z., M. Chaos, A. Kazakov, and F. L. Dryer. 2008. Thermal decomposition reaction and a comprehensive kinetic model of dimethyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* 40(1):1–18. doi: 10.1002/kin.20285.
- Sivaramkrishnan, R., J. V. Michael, A. F. Wagner, et al. 2011. Roaming radicals in the thermal decomposition of dimethyl ether: Experiment and theory. *Combust. Flame* 158(4):618–632. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.12.017.
- Leifer, E., and H. C. Urey. 1942. Kinetics of gaseous reactions by means of the mass spectrometer. The thermal decomposition of dimethyl ether and acetaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 64(4):994–1001. doi: 10.1021/ja01256a070.
- Lossing, F. P., K. U. Ingold, and A. W. Tickner. 1953. Free radicals by mass spectrometry. Part II. — The thermal decomposition of ethylene oxide, propylene oxide, dimethyl ether, and dioxane. *Dissc. Faraday Soc.* 14:34–44. doi: 10.1039/DF9531400034.
- Anderson, K. H., and S. W. Benson. 1962. Termination products and processes in the pyrolysis of dimethyl ether. *J. Chem. Phys.* 36(9):2320–2323. doi: 10.1063/1.1732883.
- Aronowitz, D., and D. Naegeli. 1977. High-temperature pyrolysis of dimethyl ether. *Int. J. Chem. Kinet.* 9(3):471–479. doi: 10.1002/kin.550090314.
- Hidaka, Y., K. Sato, and M. Yamane. 2000. High-temperature pyrolysis of dimethyl ether in shock waves. *Combust. Flame* 123(1):1–22. doi: 10.1016/S0010-2180(00)00122-X.
- Pyun, S. H., W. Ren, K.-Yu. Lam, et al. 2013. Shock tube measurements of methane, ethylene and carbon monoxide time-histories in DME pyrolysis. *Combust. Flame* 160(4):747–754. doi: 10.1016/j.combustflame.2012.12.004.
- Benson, S. W. 1956. Pyrolysis of dimethyl ether. *J. Chem. Phys.* 25(1):27–31. doi: 10.1063/1.1742841.
- Kolbanovskiy, Yu. A., V. S. Shchipachev, N. Ya. Chernyak, et al. 1982. *Impul'snoe szhatie gazov v khimii i tekhnologii* [Impulsive compression of gases in chemistry and technology]. Moscow: Nauka. 240 p.
- Bilera, I. V., and N. N. Buravtsev. 2016. Gomogennyy piroliz izopentana v usloviyakh adiabaticheskogo szhatiya [The homogeneous pyrolysis of isopentane under pulsed adiabatic compression]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 9(1):74–82.

16. Bilera, I. V. 2017. Vysokotemperaturnyy gomogennyy piroliz etana v reaktore adiabaticheskogo szhatya [The high-temperature homogeneous pyrolysis of ethane in the adiabatic compression reactor]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 10(2):12–17.

Received January 10, 2018

Contributors

Bilera Igor V. (b. 1968) — Candidate of Science in chemistry, leading research scientist, A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; bilera@ips.ac.ru

Khadzhiev Salambek N. (b. 1941) — Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Science in chemistry, professor, scientific head, head of laboratory, A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 29 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; khadzhiev@ips.ac.ru