

1,3-二甲基金刚烷热解和燃烧的 ReaxFF 反应动力学模拟

郁有祝¹, 姚胡银¹, 张凤英², 郭玉华¹, 杨立国¹, 牛永生¹, 王芳¹

(1. 安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 太原 030001)

摘 要:采用基于 ReaxFF 反应力场的分子动力学方法研究了 1,3-二甲基金刚烷(1,3-DMA)在不同温度和量浓度下的热解和燃烧反应。结果表明,1,3-DMA 热解反应开环方式有 5 种,产物主要为 H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 , 观察到 H_2 的生成方式有两种。1,3-DMA 燃烧反应主要产物是 H_2O 和 CHO 类小分子,观察到 H_2O 的生成方式有 2 种。同时研究了影响热解和燃烧反应速率的因素,温度越高、反应物质量浓度越大热解和燃烧反应速率越大。用 ReaxFF 动力学方法模拟所得到的结果与实际实验结果一致。

关键词:1,3-二甲基金刚烷;热解;燃烧;ReaxFF;反应动力学

中图分类号:O643

文献标志码:A

1,3-Dimethyladamantane(1,3-DMA)为多环或笼子形结构,高热值高密度使可用于航天飞机燃料,熔点为 243 K,黏度为 $3.779 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (293 K),是一个很有吸引力的高密度燃料或燃料添加剂,具有非常好的应用前景。Qin^[1]等人实验探索了 1,3-DMA 在不同温度(693~973 K)和压力(0.1~5.0 Mps)下热解主要产物随温度和压力的变化,利用气相色谱、液相色谱与核磁共振等方法探究了产物原子组成,其结果表明,温度越高或压力越大产物种类和分子总数越多。有机化合物燃烧和热解反应是由自由基引发的基元反应,温度高,速度快,航天飞机燃烧室温度可达到 2000 K 到 3000 K,常规的实验方法探究 1,3-DMA 的热解和燃烧达不到此高温,且研究分子微观变化,如断键,产物生成机理等也很难得出准确结果。

Duin 等人设计了 ReaxFF 反应力场^[2-4],运用原子间瞬时距离来计算键能、键角和二面角能,并利用键断裂和形成过程中键级的变化来描述真实结构模型中的化学反应,分子成键与断键等微观分析,其计算成本低,同时能够得到与量子力学方法计算结果相同的精度,并且对反应物、过渡态和产物都有比较可靠的描述^[5-6]。基于 ReaxFF 反应力场的分子动力学模拟方法已经成功用于 JP-10^[7]、煤中吡啶和吡啶分子^[8]等有机小分子的化学反应研究,模拟结果与实验和理论相吻合。ReaxFF 动力学模拟方法可以作为研究有机小分子高温燃烧和热解反应的一种有效途径。本文运用 ReaxFF 动力学方法模拟高温下 1,3-DMA 燃烧和热解过程,研究分子断键、主产物组成及影响热解和燃烧速率的因素。

1 模拟方法

模拟采用软件:ADF2014.07,使用 VanDuin 开发的 ReaxFF 程序模块^[9]和 Chenoweth^[10]开发的 C/H/O/N 体系力场参数模拟固化物模型的热裂解过程。计算平台为 Xenon E3-1230 V2 @3.1 GHz 和 8 Gb ECC 内存。

选取 1,3-DMA 为模型化合物,进行 11 种不同条件下的燃烧和热解实验,如表 1,建立 11 个周期性立方盒子作为模拟体系,每个盒子含有一定数量的 1,3-DMA 分子和氧气分子,1,3-DMA 和氧气数目及盒子密度如表 1 所示,对于每一个盒子在热解和燃烧实验前均在 ReaxFF 程序中进行能量最小化和分子动力学平衡,得到最优化模型。将所得优化过的模型盒子应用 C/H/O 反应力场进行热解和燃烧的分子动力学模拟,

收稿日期:2016-03-05;修回日期:2016-06-01.

基金项目:国家自然科学基金项目(21302003);河南省高等学校重点科研项目(16A150001).

第 1 作者简介(通信作者):郁有祝(1978-),男,河南安阳人,安阳工学院副教授,研究方向为计算化学,E-mail:119yyz@

每个实验模拟温度如表 1,模拟过程中使用周期性边界条件,在 NVT 系综和特定温度下,使用 Berendsen 控温方法,步长设为 0.25 fs,模拟时长均为 50 ps.

表 1 Reax FF 分子动力学模拟实验设计

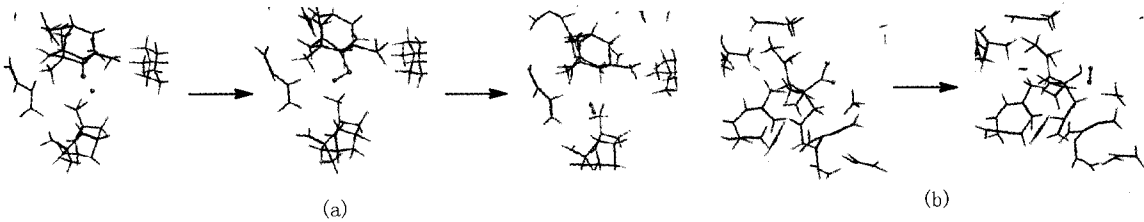
实验序号	1,3-DMA	氧气	t/K	$\rho/(g \cdot mL^{-1})$
1	5	0	2750	0.4038
2	20	0	2750	0.5120
3	40	0	2750	0.6978
4	40	0	2500	0.4038
5	40	0	2750	0.4038
6	40	0	3000	0.4038
7	5	50	2500	0.5024
8	5	50	2750	0.5024
9	5	50	3000	0.5024
10	5	70	2750	0.6352
11	5	85	2750	0.7348

2 结果与讨论

2.1 1,3-DMA 的热解模拟结果分析

通过对热解实验 1、2、3、4、5、6 的模拟结果进行分析,1,3-DMA 热解主要产物是 H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 等小分子,这与 Qin^[1] 等人通过实验方法热解 1,3-DMA 得出的实验结果一致.

H_2 作为 1,3-DMA 热解的主要产物,根据生成过程可将 H_2 的生成机理总结为两种,一种为先生成 H 自由基,然后进攻其他分子片段上的氢原子,分子间脱氢生成 H_2 ,另一种是两个氢原子靠近,在分子内直接生成 H_2 ,两种生成机理如图 1,其中大多数 H_2 的生成成为第一种途径.图 2 为实验 4、5、6 中 H 自由基数量随时间的变化图,温度越高,H 自由基含量越大.图 3 是不同温度下生成的 H_2 分子数,温度越高,生成的 H_2 分子数越多.通过对比图 3 和图 4 可以看出, H_2 的生成与 H 自由基有关,热解过程中氢自由基越多生成的 H_2 越多,此结论与类似物热解实验结果一致^[1], H_2 的一种主要生成机理就与 H 自由基有关,H 自由基含量越多 H_2 越多,从 H_2 生成机理方面也验证了上述结论.图 4 为 C-H 键断键的位置及断裂后生成的活性基团,这些位置的 C-H 键键能低,易断键,热解过程 C-H 键断裂生成游离的 H 自由基利于 H_2 分子的生成.



(a)H自由基夺氢方式; (b)分子内脱H₂.

图1 H₂ 的两种生成途径

1,3-DMA 热解开环方式对于其生成产物具有重要影响,通过对热解实验 1、2、3、4、5、6 的模拟过程进行分析,1,3-DMA 的热解开环方式如图 5 所示(a,b 分别代表两个环),a,b 环均打开主要有如下 4 种途径:(1) R1,R2 和 R3,(2)R2 和 R3,(3)R4 和 R2,(4)R5 和 R2.对于在 2750 K 下的模拟实验表明,R1 在 4 ps 左右开始开环,R2 及 R3 在 12 ps 左右开环,R4 在 14 ps 左右开环,R5 在 15 ps 左右开环.在各种开环方式中以 R1 途径开环方式为主.

图 6 是 1,3-DMA 体系在不同温度下主要产物的变化趋势图,可以看出,1,3-DMA 的热解产物主要为 CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_4H_6 ,随温度的升高 C_4H_6 分子数依次变为 4,7,6,基本上没增加, C_2H_2 的分子数依次变为 0,3,10,呈现快速增长的趋势, CH_4 分子数依次变为 0,14,17,也快速增多,说明随着温度的升高大分子逐渐裂解为小分子,产物主要以 C3,C2,C1 类小分子形式存在.2500 K 时生成第一个小分子

的时间为 17 ps, 2750 K 时为 6 ps 之后, 3000 K 时为 4 ps, 说明了温度的升高, 缩短了反应时间, 加速了反应的进行。

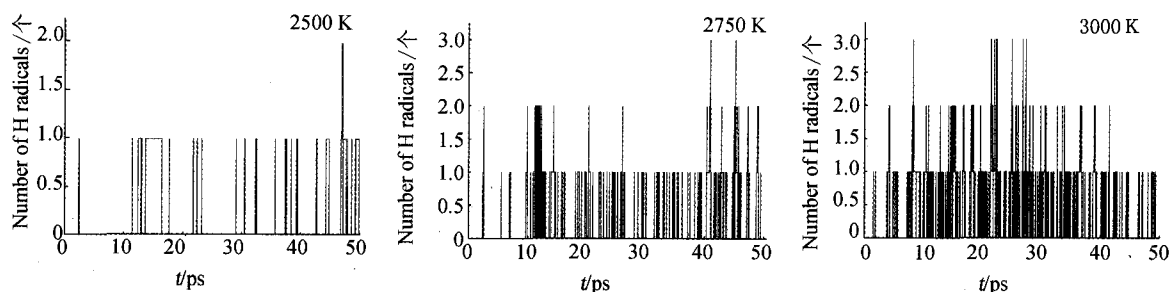


图2 不同温度下氢自由基含量

2.2 1,3-DMA 的燃烧模拟结果分析

通过对燃烧实验 7、8、9、10、11 的模拟结果进行分析, 1,3-DMA 燃烧主要产物是 H_2O 和 CH_2O 等小分子。

图 7 为水的两种生成过程, 根据对所有燃烧模拟过程的分析, 水的生成方式有两种, 首先分子片段上的 H 原子或 H 自由基与氧气结合经过若干步生成游离的 -OH, 随后一种方式是生成的 -OH 进攻 H 原子生成 H_2O , 另一种方式是生成的 -OH 直接进攻 H_2 得到 H 原子生成 H_2O , 第一种方式是 H_2O 的主要生成方式, 同时也说明反应中 -OH 的数目影响 H_2O 的生成, 游离的 -OH 基越多水的生成量越大。

图 8 是基于实验 7、8 和 9 考察 1,3-DMA 不同温度下的主要燃烧产物随时间的变化趋势, 结果表明, 2500 K 时主要产物是烃类小分子, 当温度升高到 2750 K 或 3000 K 时主要产物为碳氢氧化合物, 如 CH_2O 和 H_2O 等, 这说明 1,3-DMA 在温度不太高时分子断键困难, 随着温度的升高, 加速了反应进行, 生成的小分子越多且生成的越快。

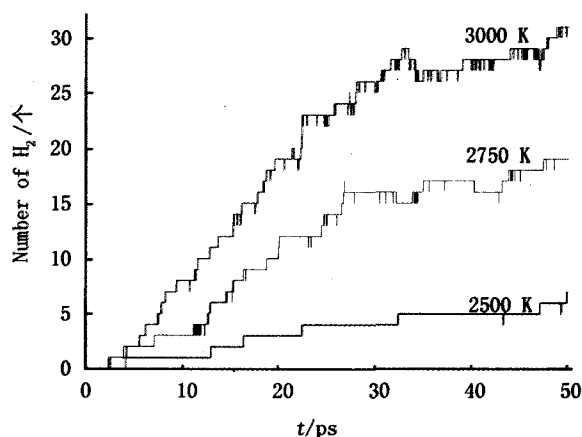


图3 不同温度下生成的 H_2 分子数

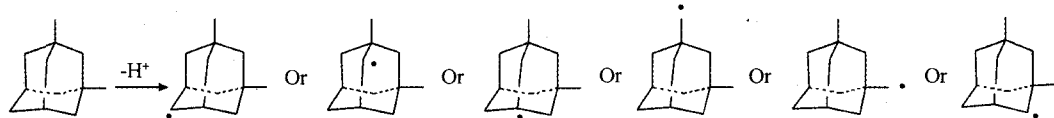


图4 C-H键断裂的方式

2.3 影响热解和燃烧速率的因素

2.3.1 影响热解速率的因素

图 9 是基于实验 4、5、6 考察温度对于 1,3-DMA 热解总产物影响, 通过对比可以看出, 温度越高, 反应速度越快, 生成的产物也越多, 这与实验结果相一致^[1]。

图 10 是基于实验 1、2、3 考察 1,3-DMA 的质量浓度对于热解反应的影响, 通过对比可以看出, 1,3-DMA 质量浓度为 $0.6978 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (高质量浓度燃料) 时在 1 ps 即开始反应, 1,3-DMA 质量浓度为 $0.512 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (中质量浓度燃料) 时在 3 ps 开始反应, 1,3-DMA 质量浓度为 $0.4038 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (低质量浓度燃料) 时在 4 ps 才开始反应, 反应物质量浓度越高体系中分子总数增加越快, 说明其他条件一定时, 反应物质量浓度越大, 反应速率越快。

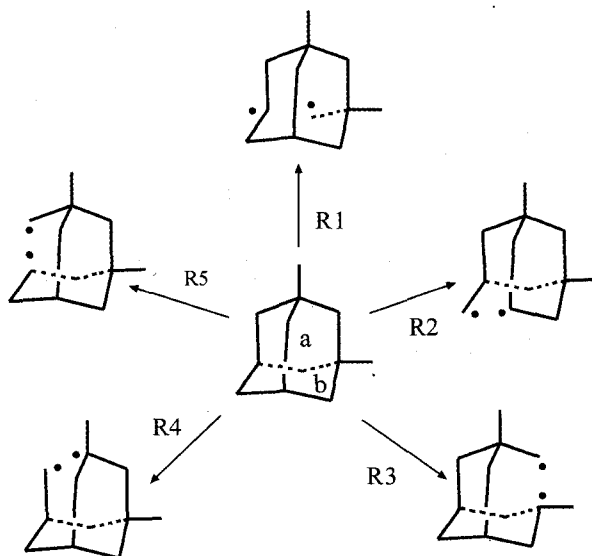


图5 1,3-DMA热解开环方式

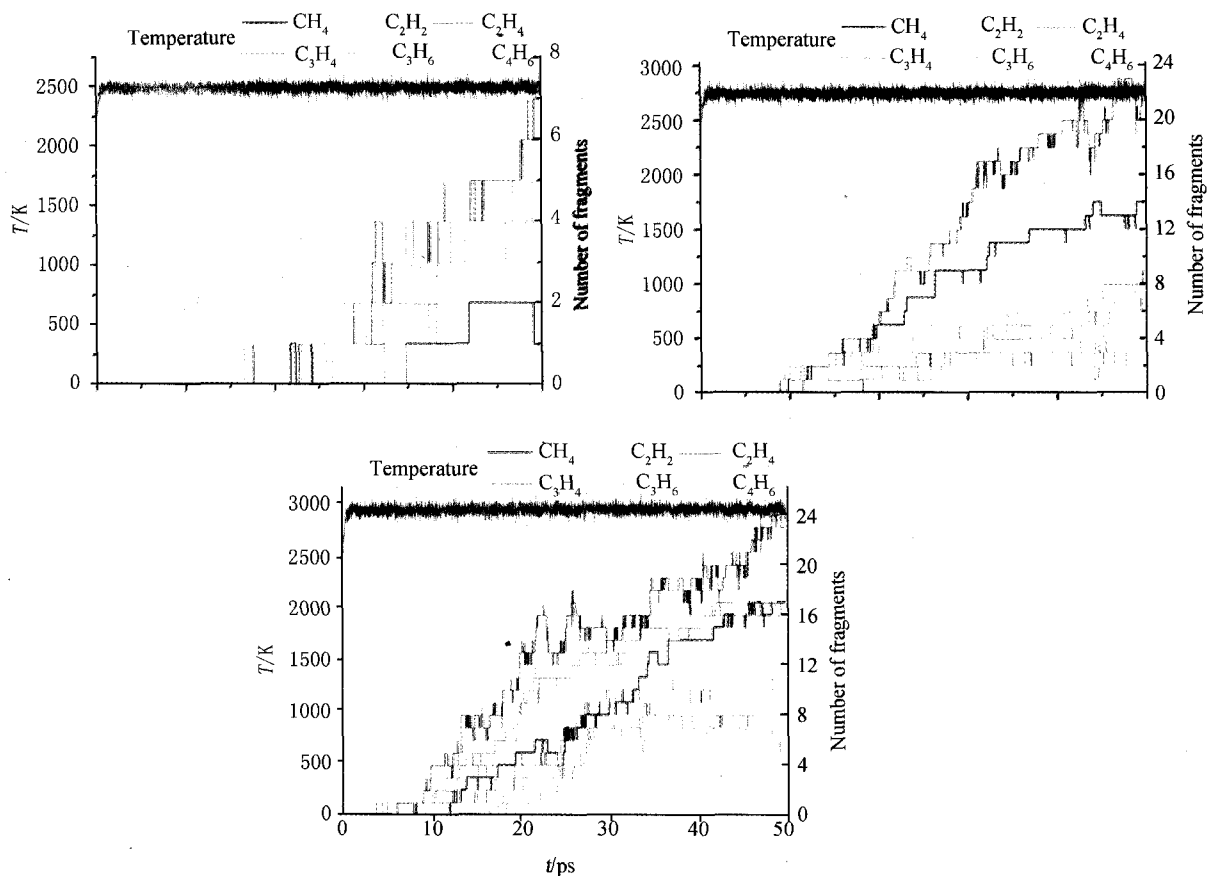
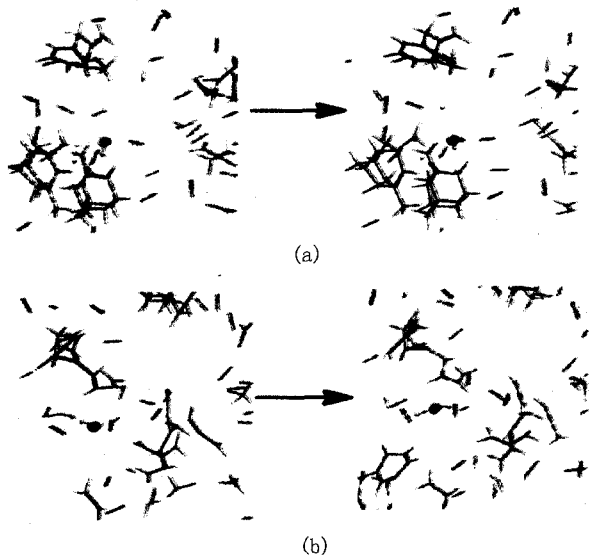


图6 温度分别为2500 K、2750 K、3000 K时主要热解产物

2.3.2 影响燃烧反应速率的因素

图 11 是基于实验 7、8、9 考察 1,3-DMA 燃烧反应总产物随温度的变化,对比可知,3000 K 总分子数在 5 ps 前就开始增加,2750 K 总分子数在 12 ps 左右开始增加,而 2500 K 时总分子数只在 31 ps 才发生分子数目的变化,说明温度升高可以加快化学反应速率.在相同的反应时间内,温度越高产物总数越多,当其他条

件一定时,温度升高将加快燃烧反应速率.



(a) -OH进攻H₂生成H₂O;(b) -OH进攻H原子生成H₂O.
图7 H₂O的两种生成方式

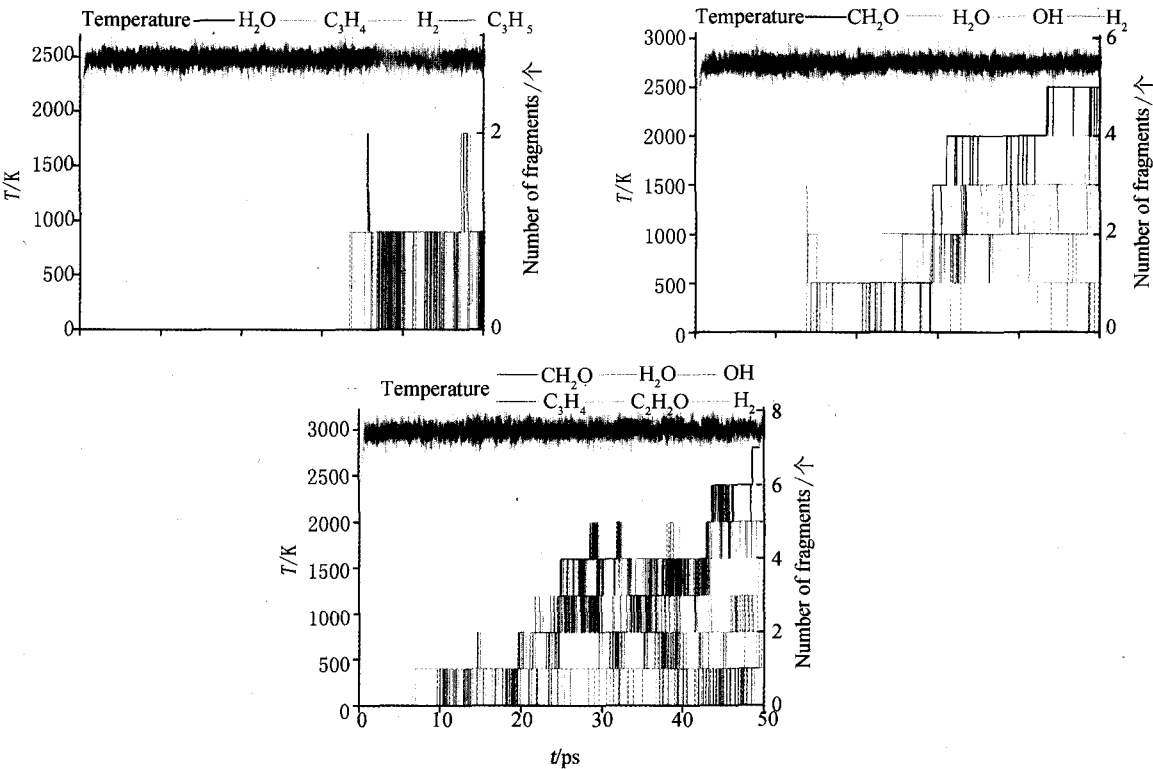


图8 不同温度下燃烧产物随时间的变化

图 12 是基于实验 8,10,11 考察体系中氧气质量浓度对于 1,3-DMA 燃烧反应总产物的影响,对比可知,当体系质量浓度为 $0.7348\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (高质量浓度氧气) 和 $0.6352\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (中质量浓度氧气) 时体系总分子数在 1 ps 时就开始变化,而氧气质量浓度为 $0.5024\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (低质量浓度氧气) 时分子总数在 4 ps 时才开始变化,且氧气质量浓度越高分子总数变化越剧烈,总体趋势分子不断增加,说明氧气质量浓度越高,燃烧反应速率越快,反应越剧烈.

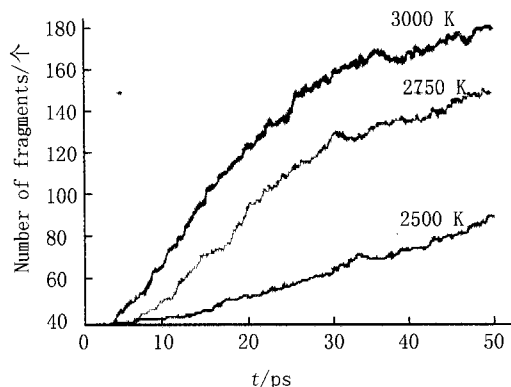


图9 不同温度下的热解总产物随时间的变化

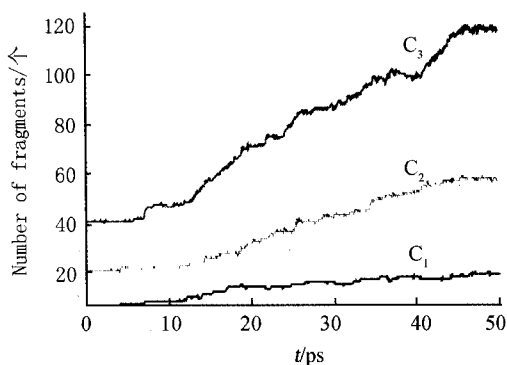
C₁低质量浓度, C₂中质量浓度, C₃高质量浓度.

图10 1,3-DMA的质量浓度对热解反应的影响

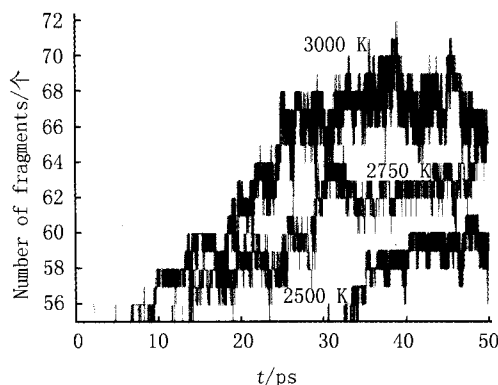


图11 不同温度下燃烧产物总分子数随时间的变化

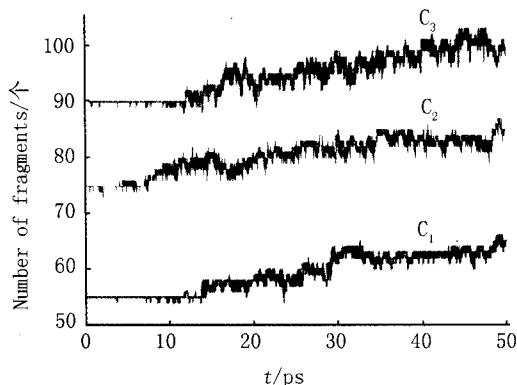
C₁低质量浓度, C₂中质量浓度, C₃高质量浓度.

图12 氧气质量浓度对燃烧反应总产物的影响

3 结 论

1) 整个热解和燃烧实验模拟所得产物和中间体均能被实验数据所证实,说明利用基于 Reax FF 反应力场的分子动力学计算模拟 1,3-DMA 的热解和燃烧方法可行。

2) 热解 1,3-DMA 的开环方式有 5 种, H₂ 的生成机理有 2 种,分别为分子间和分子内生成 H₂, H₂ 的生成与 H 自由基含量有关, H 自由基含量越大生成的 H₂ 越多. 不同温度下的热解产物主要有 H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₄, C₃H₆, C₄H₆, 温度高反应生成的主要是 C1, C2, C3 类小分子。

3) 1,3-DMA 燃烧主要产物与温度有关,温度越高生成的小分子越多,大多为碳氢氧类化合物,温度低生成的小分子少且主要是碳氢化合物,证明温度低 1,3-DMA 各原子间断键不容易. 燃烧主产物水的生成途径有两种。

4) 采用对比法研究影响热解和燃烧反应速率的因素,温度升高可以加快热解和燃烧的反应速率,1,3-DMA 质量浓度越大热解反应速率越快,氧气的质量浓度越高燃烧反应速率越快。

参 考 文 献

- [1] Yue Lei, Qin Xiaomei, Wu Xi, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of 1, 1'-bicyclohexyl[J]. Energy fuels, 2014, 28(7): 4523-4531.
- [2] VAN D A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. Reaxff: a reactive force field for hydrocarbons[J]. J Phys Chem A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [3] Kimberly C, Adri C T, Van D, et al. Goddard. Reaxff reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation

- [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [4] Amar M K, Adri C T van D, Alexei Y. Molecular dynamics simulations of laser-induced incandescence of soot using an extended reaxff reactive force field[J]. *J Phys Chem A*, 2010, 114(48): 12561-12572.
- [5] SALMON E, DUIN C T V A, LORANT F, et al. Early maturation processes in coal. part 2: reactive dynamics simulations using the reaxff reactive force field on morwell brown coal structures[J]. *Org Geochem*, 2009, 40(12): 1195-1209.
- [6] SALMON E, BEHAR F, LORANT F, et al. Early maturation processes in coal. part 1: pyrolysis mass balance and structural evolution of coalified wood from the morwell brown coal seam[J]. *Org Geochem*, 2009, 40(4): 500-509.
- [7] CHENOWETH K, VAN D A C T, DASGUPTA S, et al. Initiation mechanisms and kinetics of pyrolysis and combustion of jp-10 hydrocarbon jet fuel[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(9): 1740-1746.
- [8] 刘 佳, 郭 欣, 郑楚光. 煤中吡咯与吡啶类氮热解的分子动力学模拟[J]. *燃烧科学与技术*, 2015, 21(4): 357-362.
- [9] Adri C T, van D, YEHUDA Z, et al. Atomistic-scale simulations of the initial chemical events in the thermal initiation of triacetoneperoxide[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 127(31): 11053-11062.
- [10] ZHANG Luzheng, ZYBIN S V, VAN D A C T, et al. Carbon cluster formation during thermal decomposition of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene high explosives from reaxff reactive molecular dynamics simulations[J]. *J Phys Chem A*, 2009, 113(40): 10619-10640.
- [11] 刁智俊, 赵跃民, 陈 博, 等. 印刷电路板中环氧树脂热解的 ReaxFF 反应动力学模拟[J]. *化学学报*, 2012, 70(19): 2037-2044.

Thermal Decomposition and Combustion of 1,3-dimethyladamantane from Reactive Dynamics Using the ReaxFF Reactive Force Field

YU Youzhu¹, YAO Huiyin¹, ZHANG Fengying², GUO Yuhua¹,
YANG Liguoi¹, NIU Yongsheng¹, WANG Fang¹

(1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Thermal decomposition and combustion of 1,3-dimethyladamantane at various temperatures and concentrations are simulated by ReaxFF. The results show that there are six types of ring opening reactions during thermal decomposition, and the main pyrolysis products are H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_4 , C_3H_6 and C_4H_6 . Through thermal decomposition simulations, two main formation ways of H_2 are observed. The main products of combustion are H_2O and CHO , and two main formation ways of H_2O are also observed. Additionally, the main factors of thermal decomposition and combustion were studied. The higher temperature and reactant concentration, the higher reaction rates of pyrolysis and combustion. In this paper, the results which were simulated by ReaxFF are in accordance with experimental results.

Keywords: 1,3-dimethyladamantane; thermal decomposition; Combustion; ReaxFF; reactive dynamics simulations