

十氢化萘低温燃烧反应的动力学机理

李颖丽, 王静波, 李象远

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要 采用量子化学方法研究了十氢化萘低温燃烧的动力学机理, 获得了脱氢反应、自由基加氧反应及 1,5-氢迁移反应等反应的动力学参数, 并在 CBS-QB3 水平下获得了相关物种的热力学参数, 通过过渡态理论计算获得了具有紧致过渡态反应的高压极限速率常数, 而无能垒反应的速率常数则由变分过渡态理论得到. 基于此机理分析了十氢化萘低温反应的动力学规律和热力学机制. 相比于链烷烃和单环烷烃, 十氢化萘自由基加氧反应的速率常数随温度变化较快, 1,5-氢迁移反应的能垒较高, 揭示了物质结构对反应动力学的影响. 热力学平衡常数分析结果表明, 在低温下十氢化萘自由基加氧反应起主导作用. 通过拟合获得了所有反应 Arrhenius 形式的速率常数, 这些参数可用于双环烷烃低温燃烧机理的构建和优化.

关键词 十氢化萘; 低温机理; 速率常数; 燃烧反应; 动力学机理

中图分类号 O641

文献标志码 A

近年来, 大分子烃类燃料的理论及实验研究进展迅速, 促进了对航空发动机燃烧过程和大气污染机理的认识^[1]. 十氢化萘是航空燃料中最简单的多环烷烃, 因其具有较高的碳氢比, 对于改进航空燃料的性能起到日益重要的作用. 十氢化萘已被证明是先进航空燃料中热稳定及吸热性较好的燃料组分^[2], 此外其在燃气涡轮机和柴油发动机中也表现出良好的燃烧特性^[3], 因而对其燃烧机理的研究具有重要意义.

环烷烃作为航空燃料的主要成分, 对其燃烧特性的研究非常重要^[4]. 目前单环烷烃及其衍生物的燃烧反应机理和速率规律已经得到广泛研究, 并用于动力学模拟. 与链烷烃不同, 环张力及环上取代基的数量会影响环烷烃的反应. 三元环、四元环及五元环环张力较大(如五元环的环张力为 25.1~29.3 kJ/mol)易发生开环反应, 而较稳定的六元环环张力为 4.18 kJ/mol^[5], 因此含有六元环结构的十氢化萘分子可以提高燃料的热稳定性. 基于单环烷烃反应机理研究的结果, 科研工作者开展了双环烷烃十氢化萘的实验和机理研究. 在实验方面, Violi 等^[6]对十氢化萘的裂解进行了研究, 探索了反式和顺式十氢化萘裂解的反应途径. Dagaut 和 Ranzi 等^[7]在射流搅拌反应器(JSR)中研究了十氢化萘的氧化, 在 0.1 和 1 kPa 压力及 750~1350 K 温度下, 利用气相色谱联合质谱(GC-MS)测定了主要物种的浓度随时间的变化, 同时提出了十氢化萘的集总机理, 在宽温度范围内模拟了十氢化萘在射流搅拌反应器的产物分布, 获得了与实验一致的结果, 并与高温范围激波管点火延迟结果进行了对比. Zámotný 等^[8]研究了在 400 kPa, 1083 K 下十氢化萘在微热解反应器中的热裂解, 分析了十氢化萘在不同反应器中的热裂解机制; Ondruschka 等^[9]在 770~1020 K 宽温度条件下, 研究了管流石英反应器中十氢化萘的热裂解, 获得了裂解产物组分; Yang 等^[10]进行了甲基环戊烷和十氢化萘的内燃机燃烧实验, 通过气相色谱(GC)测得了燃烧尾气中的主要产物, 并据此提出了十氢化萘中低温燃烧的反应路径, 但并未给出反应涉及的动力学数据; 何九宁等^[4]进行了激波管点火延迟实验, 在 950~1395 K, 182~1656 kPa 范围内测得了十氢化萘点火延迟时间; Qi 等^[11]利用真空紫外光电离同步加速器研究了管流反应器中十氢化萘在低压和宽温范围(压力 4, 20 和 101 kPa, 温度 920~1500 K)的热裂解; Zhu 等^[12]和 Zhang 等^[13]使用高压激波管在 769~1202 K 温度范围内获得了十氢化萘的点火延迟时间, 低温点火呈现出明

收稿日期: 2018-03-01. 网络出版日期: 2018-05-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 91641120, 91741201)资助.

联系人简介: 王静波, 男, 博士, 副研究员, 主要从事碳氢燃料燃烧反应动力学研究. E-mail: wangjingbo@scu.edu.cn

显的负温度系数效应, 即碳氢分子体系在低温条件下会出现点火延迟时间 τ 随温度升高而变长, 如图 1(A) 所示. 基于 Ranzi 等^[7,14] 的十氢化萘集总机理, Zhu 等^[12] 进行了点火延迟的动力学模拟, 在 900 K 左右机理模拟的点火延迟时间高于实验结果, 他们认为这是由于以集总方法建立机理不能详细地包含低温反应路径, 并初步建议将集总机理涉及的低温反应速率常数乘以因子 2 以优化模拟结果. 在十氢化萘机理研究方面, 除了 Ranzi 等^[7,14] 提出的集总机理外, 谈宁馨等^[15] 通过 Reaxgen 机理自动生成程序构建了十氢化萘的高温燃烧详细机理, 模拟的点火延迟时间与实验值相符.

通过以上研究可见, 关于十氢化萘的机理研究仍缺乏低温燃烧反应途径与动力学数据. 目前关于链烷烃和单环烷烃的低温机理研究已经开展, 构建的低温机理可以描述正庚烷^[16] 和甲基环戊烷^[17] 的负温度系数效应. 通常, 由于低温条件下反应通道开放导致负温度系数效应, 其关键步骤是自由基和氧分子反应的歧化反应, 如图 1(B) 所示. 图 1(B) 中的过氧化反应是一个无能垒反应[图 1(C)], 其平衡常数 ($K_c = k_1/k_{-1}$, k_1 和 k_{-1} 分别为正逆反应速率常数) 的大小决定了过氧化低温反应和氢提取高温反应 2 条途径的竞争. 十氢化萘作为典型的双环化合物, 其低温氧化反应机制的计算研究尚不充分, 因此开展十氢化萘的低温燃烧反应机理研究十分必要. 本文通过量子化学方法进行十氢化萘低温反应机理的计算, 包括脱氢反应、自由基一步加氧、氢迁移及自由基二步加氧等主要的低温反应类型, 获得这些反应的速率常数, 探讨低温氧化反应中分子结构对反应能垒的影响以及低温反应的动力学和热力学控制机制, 为双环烷烃的低温燃烧机理构建提供动力学数据.

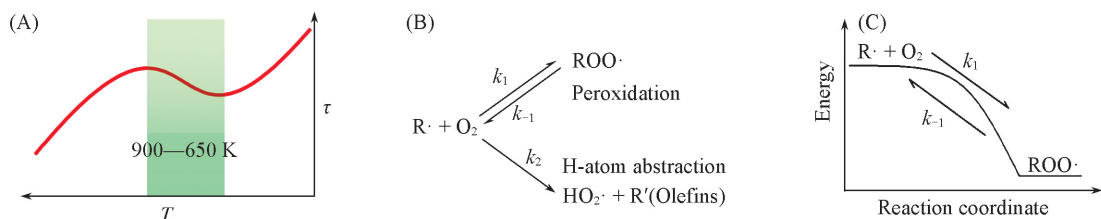


Fig.1 Negative temperature coefficient effect of low temperature ignition delay(A), the disproportionation reaction of radical oxidation(B) and the barrierless reaction for O_2 addition(C)

1 计算方法

电子结构计算均通过 Gaussian 09 程序包^[18] 进行, 在 B3LYP/CBSB7^[19,20] 水平下完成了对反应物、产物和过渡态的几何结构优化计算, 通过内禀反应坐标扫描^[21] 确认过渡态连接着反应物和产物. 频率计算结果表明, 所有反应物和产物都没有虚频而过渡态有且仅有一个虚频. 在 CBS-QB3 水平下^[22] 进行了物种的单点能计算. 关于碳氢化合物和含氧烃的研究表明, CASPT2/cc-pVDZ 方法对于无能垒 $R \cdot + O_2$ 缔合反应非常精确, 但这种方法的计算量与原子数呈指数正相关, 对于十氢化萘这种大分子体系难以采用 CASPT2/cc-pVDZ 高精度计算方法, 所以选择计算大分子体系常用的 CBS-QB3 组合方法进行单点能计算. 研究发现 CBS-QB3 方法能够实现对于 C, H, O 体系的精确能量计算, 计算误差小于 6.27 kJ/mol^[23]. 物质的标准生成焓 [$\Delta_f H_m^\ominus$ (298 K), kJ/mol] 采用原子化焓方法计算得到, 在 0 K 时, C, H, O 原子的标准生成焓实验值分别为 711.67, 216.16 和 249.18 kJ/mol^[24]. 表 S1 (见本文支持信息) 给出了十氢化萘机理中重要物种的热力学计算结果, 包括物种的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、等压摩尔热容 $C_{p,m}$ 和标准摩尔熵 S_m^\ominus .

本文所有反应的速率常数均采用 Chemrate 软件^[25] 计算得到. 对于具有紧致过渡态的反应, 采用传统过渡态理论计算其高压极限速率常数, 表达式如下:

$$k_\infty(T) = \kappa \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(T)}{Q^R(T)} \exp\left(-\frac{\Delta V^\ddagger(T)}{k_B T}\right) \quad (1)$$

式中: κ 为隧穿系数; σ 为反应的对称数; k_B 和 h 分别为 Boltzmann 常数和 Planck 常数; T 为温度; Q^\ddagger 和 Q^R 分别表示过渡态和反应物的配分函数 (包含平动、转动、振动贡献); ΔV^\ddagger 为经典势垒, 是过渡态

和反应物能量的差. 对于没有过渡态的无能垒反应, 如十氢化萘脱氢反应、自由基一步加 O_2 反应以及二步加 O_2 反应, 高压极限下的速率常数则采用变分过渡态理论计算得到. 变分过渡态理论是对过渡态理论的改进, 即根据过渡态理论速率常数表达式, 沿反应坐标 s 对每一温度 T 寻找速率常数的最小值, 计算公式如下:

$$k(T, s) = \sigma \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger(s)}{Q^R} e^{-v(s)/k_B T} \quad (2)$$

$$k(T) = \min_s k(T, s) \quad (3)$$

采用变分过渡态理论计算速率常数, 需要反应物沿反应坐标的几何结构、频率及单点能等信息.

2 结果与讨论

图 2 给出了十氢化萘的结构及原子位点信息. 十氢化萘初始裂解的 C—H 断键反应可发生在不同的位置. 根据分子的对称性, 十氢化萘有 3 种氢原子, 分别为 1 号位 H、2 号位 H 及 9 号位 H. 由图 2 可知, 十氢化萘 1, 2 号位上的 C—H 键有 16 个, 而 9 号位上的 C—H 键只有 2 个, 由于这样的数量差别, 十氢化萘初始反应发生于 1, 2 位的概率比发生于 9 位更大^[10], 因此选取 1, 2 位作为十氢化萘低温反应的初始断键位置. 基于 Zádor 等^[26] 总结的烷烃低温氧化反应的关键反应类型以及 Yang 等^[10] 通过实验主要产物推测的十氢化萘低温燃烧的反应路径, 进行了十氢化萘低温燃烧机理的量子化学计算, 机理包含反应如图 3 所示.

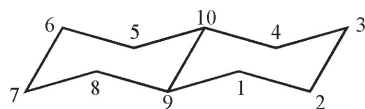


Fig.2 Structure and atomic sites of decalin

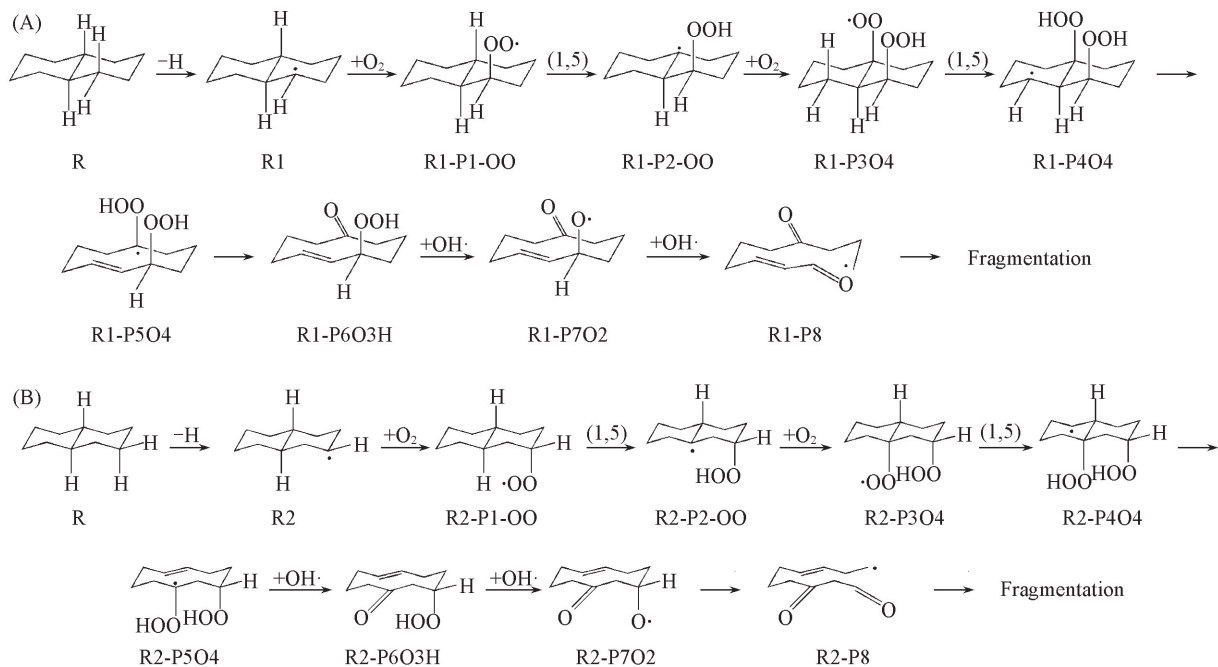


Fig.3 Low temperature oxidation reactions of decalin starting from C—H bond breaking at the α position (A) and β position (B)

Species designation is also given.

图 3(A) 给出了椅式构型的十氢化萘(R)自 1 位脱氢及其后续的低温反应. 相对于十氢化萘脱去平伏氢的情况, 十氢化萘脱去直立氢形成的自由基具有较小的空间位阻, 有利于后续的加氧反应^[10]和 1,5-氢迁移反应的发生. 十氢化萘的刚性骨架使 1,5-氢迁移反应的六元环过渡态有较大环张力. 十氢化萘经 1 位脱氢后生成自由基 R1, 该自由基随后与氧分子加成得到过氧自由基 R1-P1-OO, 然后发生分子内 1,5-氢迁移反应得到 R1-P2-OO 物种, 随后进行氧分子加成反应得到低温反应的二步加氧产物

R1-P3O4, 进而再次进行分子内 1,5-氢迁移反应得到 R1-P4O4. 在此结构中连接 2 个叔碳的 C—C 键 (由 9 号和 10 号碳原子连接形成) 是十氢化萘中最弱的 C—C 键, 可认为是诱发十氢化萘开环的反应步骤. 伴随着这个 C—C 键的断裂, 十氢化萘的 2 个六元环变成 1 个十元环, 形成含 OOH 基团、双键和自由基的物种 R1-P5O4, 该物种经二步 O—OH 键断裂反应为低温点火过程提供 OH 自由基, 生成的 R1-P7O2 经 C—C 断键反应实现十元环的开环. 研究表明在低温下 1,5-氢迁移比其它氢迁移反应更具有竞争力, 因此只考虑过氧自由基的 1,5-氢迁移反应^[27]. 类似于图 3(A), 图 3(B) 给出了十氢化萘自 2 位脱氢及其后续的低温反应.

计算得到的十氢化萘低温反应的势能曲线见图 4, 共 18 个反应. 图 4 中 R1-TS1, R1-TS2, R1-TS3, R1-TS4, R1-TS5 和 R1-TS6 表示十氢化萘自 1 号位开始的低温反应中所有过渡态的能量; R2-TS1 ~ R2-TS6 则表示十氢化萘自 2 号位开始的低温反应中过渡态的能量. 这些过渡态的结构见表 S2 (本文支持信息). 由 R1 和 R2 经一步加氧反应得到过氧自由基 R1-P1-OO 和 R2-P1-OO 反应的势能差分别为 -163.58 和 -163.83 kJ/mol. Zádor 等^[26]关于新戊烷自由基加氧得到过氧新戊烷自由基的反应势能差为 -159.48 kJ/mol, 与本文计算结果相符. 对于另一个重要的低温氧化步骤二步加氧反应, R1-P2-OO 和 R2-P2-OO 经二步加氧形成自由基 R1-P3O4 和 R2-P3O4 反应的势能差分别为 -240.77 和 -240.81 kJ/mol. 对于 4 个 1,5-氢迁移反应 R1-P1-OO → R1-P2-OO, R2-P1-OO → R2-P2-OO, R1-P3O4 → R1-P4O4 和 R2-P3O4 → R2-P4O4 的能垒分别为 175.09, 173.88, 203.18 和 206.45 kJ/mol. 这些结果与链烷烃过氧烷基自由基 1,5-氢迁移反应的能垒 94.98 kJ/mol 差别较大^[27], 主要是由于十氢化萘的刚性骨架导致其 1,5-氢迁移反应的六元环过渡态具有较大环张力. 因此对于双环烷烃的 1,5-氢迁移反应采用链烷烃或单环烷烃的动力学数据来近似给出是不可行的.

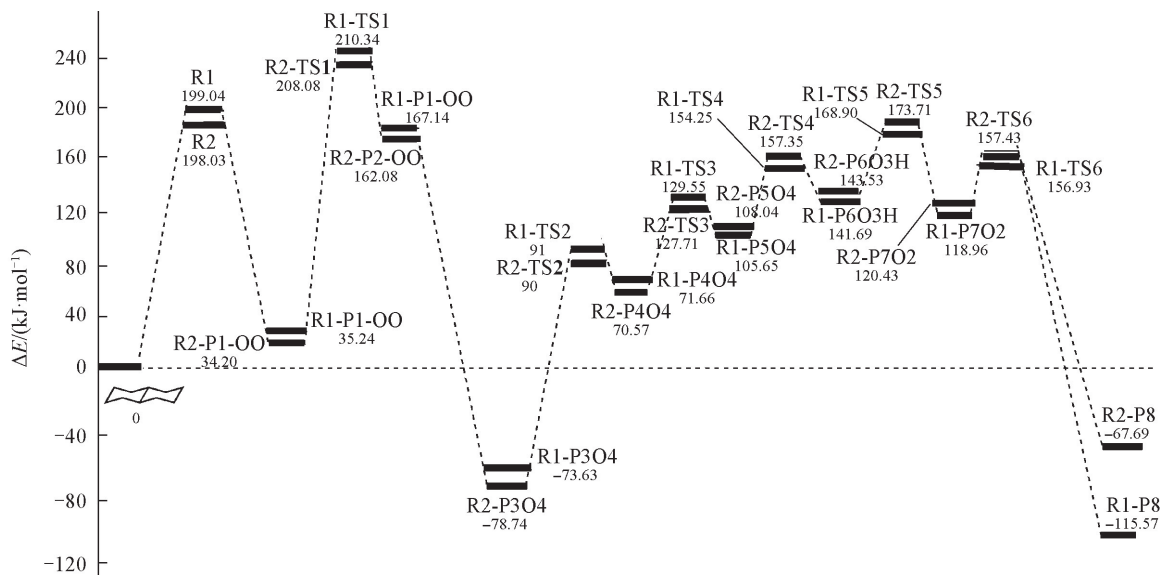


Fig.4 Potential energy surface for the low temperature oxidation reactions starting from the α position and β position of decalin

根据 CBS-QB3 的计算结果, 计算了 6 个无能垒反应 r1 ($R = R1 + H$), r2 ($R1 + O_2 = R1-P1-OO$), r4 ($R1-P2-OO + O_2 = R1-P3O4$), r10 ($R = R2 + H$), r11 ($R2 + O_2 = R2-P1-OO$) 和 r13 ($R2-P2-OO + O_2 = R2-P3O4$) 的速率常数. 在 UB3LYP/CBSB7 水平下对这 6 个反应相应的断键进行了扫描优化, 扫描步长为 0.010 nm. 脱氢反应 r1 ($R = R1 + H$) 的 C—H 键长从 0.108 nm 逐渐拉长到 0.508 nm, 一步加氧反应 r2 ($R1 + O_2 = R1-P1-OO$) 的 C—OO 键从 0.141 nm 变化到 0.543 nm, 二步加氧反应 r4 ($R1-P2-OO + O_2 = R1-P3O4$) 的 C—OO 键长从 0.143 nm 变化到 0.533 nm. 对于脱氢反应 r10 ($R = R2 + H$)、加氧反应 r11 ($R2 + O_2 = R2-P1-OO$) 及二步加氧反应 r13 ($R2-P2-OO + O_2 = R2-P3O4$) 也进行了类似处理, 获得了 6 个无能垒反应的最小势能曲线.

图 4 给出了十氢化萘 1 号位低温氧化路径上 3 个无能垒反应的最小势能曲线. 图 5(A) 中 C—H 键

键长增大到约 0.500 nm 时(C—H 键增大到约 0.400 nm), 势能达到极大值. 从图 5(B)和 5(C)可见, 对于加氧反应 C—OO 键键长增大 0.100~0.150 nm 时, 势能就很快达到极大值, 此时该键已经断裂. 这种势能曲线变化趋势反映了 C—H 和 C—OO 键能的差别. C—H 键能约为 586.02 kJ/mol, 要远高于 C—OO 键的键能 142.32~146.50 kJ/mol. 十氢化萘自 2 号位开始的低温反应路径上的 3 个无能垒反应的最小势能曲线见本文支持信息图 S1. 通过在势能曲线上取点, 在 CBS-QB3 水平下进行单点能计算, 采用 Chemrate 程序获得了这些无能垒反应的速率常数.

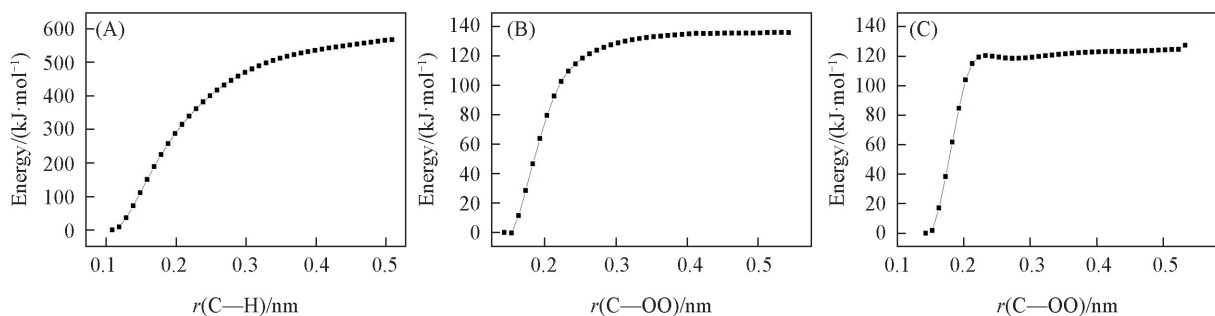


Fig.5 Potential energy profile at the UB3LYP/CBSB7 level for the barrierless reactions of $R=R1+H$ (A), $R1+O_2=R1-P1-OO$ (B) and $R1-P2-OO+O_2=R1-P3O4$ (C)

在 500~1500 K 温度范围内, 将所有反应的速率常数拟合合成双参数 Arrhenius 公式形式:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

由式(4)获得了反应的指前因子 A 和活化能 E_a , 结果列于表 1.

Table 1 High-pressure limit rate parameters for low temperature oxidation reactions of decalin in the temperature range of 500—1500 K*

Number of reaction	Reaction	lgA*	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
r1	$R=R1+H$	14.91	300.33
r2	$R1+O_2=R1-P1-OO$	-0.62	63.79
r3	$R1-P1-OO \rightarrow R1-P2-OO$	10.23	186.90
r4	$R1-P2-OO+O_2=R1-P3O4$	-8.17	-114.99
r5	$R1-P3O4 \rightarrow R1-P4O4$	5.82	181.46
r6	$R1-P4O4 \rightarrow R1-P5O4$	10.51	72.12
r7	$R1-P5O4 \rightarrow R1-P6O3H+OH$	12.39	65.93
r8	$R1-P6O3H \rightarrow R1-P7O2+OH$	11.22	40.56
r9	$R1-P7O2 \rightarrow R1-P8$	13.28	221.98
r10	$R=R2+H$	12.39	376.02
r11	$R2+O_2=R2-P1-OO$	-15.59	-4.77
r12	$R2-P1-OO \rightarrow R2-P2-OO$	13.04	214.23
r13	$R2-P2-OO+O_2=R2-P3O4$	-13.58	-126.50
r14	$R2-P3O4 \rightarrow R2-P4O4$	8.25	177.35
r15	$R2-P4O4 \rightarrow R2-P5O4$	8.48	63.67
r16	$R2-P5O4 \rightarrow R2-P6O3H+OH$	13.84	46.17
r17	$R2-P6O3H \rightarrow R2-P7O2+OH$	22.58	28.05
r18	$R2-P7O2 \rightarrow R2-P8$	11.26	214.78

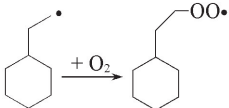
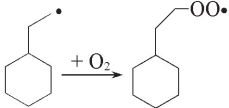
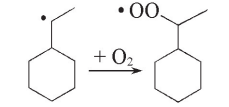
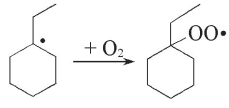
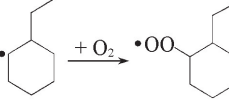
* For the bimolecular reaction, the unit of A is $mol^{-1} \cdot cm^3 \cdot s^{-1}$; for unimolecular reaction, the unit of A is s^{-1} .

为更好地反映速率常数的变化趋势, 将表 1 中十氢化萘自 1 号位开始的反应路径中所有无能垒反应(r3, r5~r9)的速率常数随温度的变化曲线绘于图 6. 由图 6 可知, 反应 r7 和 r8 在 300~1500 K 下, 其速率常数随温度变化不显著, 这是由于分子内脱去 OH 自由基反应的能垒不高; 反应 r7 和 r8 为链分支反应, 生成的 OH 有利于十氢化萘的点火. 反应 r3, r5 和 r6 是 1,5-氢迁移反应, 这些反应的速率常数随温度的升高而增大. 开环反应 r9 的能垒较高(221.98 kJ/mol), 因而在图 6 中其反应速率常数最小, 但随温度变化最快. 表 1 中十氢化萘自 2 号位开始的反应路径中所有无能垒反应(r12, r14~r18)的

速率常数随温度的变化曲线见本文支持信息图 S2, 这些反应的速率常数随温度变化趋势与图 6 类似.

关于环烷烃自由基与氧气结合反应 $R \cdot + O_2$ 的研究较少, Ning 等^[28] 进行了不同位置乙基环己烷自由基加氧反应的计算, 相应的结果见表 2. 在 JetSurF 2.0 机理中, Wang 等^[29] 对乙基环己烷自由基异构体的加氧反应给予了同一速率常数, 也列于表 2. 图 7 给出加氧反应 r2 和 r11 速率常数的计算结果与表 2 结果的对比. 由图 7 可知, 与乙基环己烷的结果相比, 十氢化萘自由基一步加氧 (特别是 2 号位一步加氧反应) 反应的速率常数随温度的变化较快, 说明了双环结构的加氧反应对温度的变

Table 2 Results of one-step O_2 addition to ethylcyclohexane radicals in the literature

Name of reaction	Specified reaction	$\lg[A/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})]$	$E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
JetSurF 2.0 ^[29]		12.06	-6.36
r1 ^[28]		10.52	-1.09
r2 ^[28]		10.36	-11.09
r3 ^[28]		12.28	-4.35
r4 ^[28]		11.28	-17.62

化更为敏感. Zhu 等^[12] 对十氢化萘低温反应进行了敏感度分析, 结果表明十氢化萘自由基的一步加氧和第二步加氧反应是关键反应.

在烷烃分子氢迁移反应研究方面, Xing 等^[30] 和 Miyoshi 等^[31] 分别进行了甲基环己烷 1,5-氢迁移和多种链烷烃 1,5-氢迁移反应的计算, 结果见表 3. 图 8 将十氢化萘 1,5-氢迁移反应的速率常数与文献^[30,31] 计算结果进行了对比, 可见, 在 500~1500 K 的温度范围内所有反应的速率常数都随温度的升高而增大, 但是十氢化萘 1,5-氢迁移反应的速率常数小于链烷烃和单环烷烃, 如温度在 900 K 时, 反应 r3 的速率常数比反应 Miyoshi-r1^[31] 的速率常数小约 6 个数量级, 这是因为十氢化萘的双环刚性骨架在进行 1,5-氢迁移反应时会形成具有 3 个环的过渡态结构, 这种增大的环张力提高了十氢化萘氢迁移反应的能垒约 83.72 kJ/mol, 见表 1 和表 3 中氢迁移反应的能垒差.

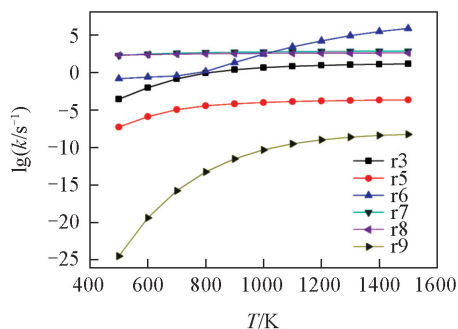


Fig.6 Temperature dependence of rate constants for reactions starting from α position of decalin with transition states

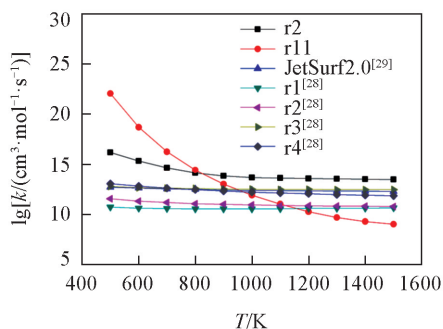


Fig.7 Rate constants comparison for one-step O_2 addition reactions between this work and those calculated by cited literature

Table 3 Kinetic parameters of 1,5 H-shift reactions from the literature

Name of reaction	Specified reaction	$\lg(A/s^{-1})$	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
r1 ^[31]		11.51	100.75
r2 ^[31]		11.77	97.28
r ^[30]		11.42	85.10
r3 ^[31]		11.78	85.35

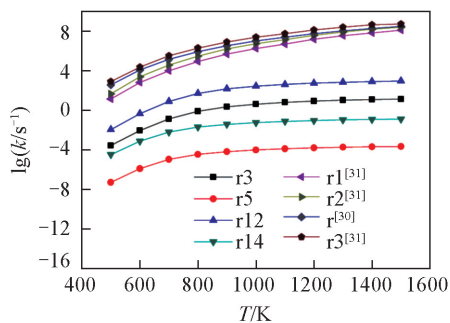
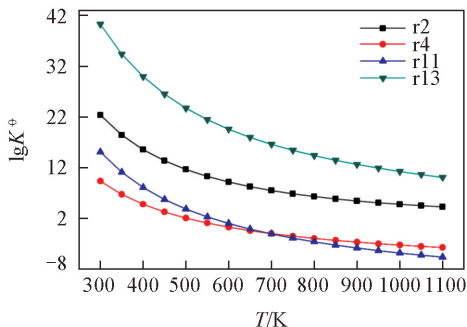


Fig.8 Rate constants comparison for 1,5 H-shift reaction and those calculated by the literature

Fig.9 Temperature dependence of equilibrium constants for O₂ addition to decalin radicals

以上进行了十氢化萘低温反应机理的动力学分析,热力学因素也是影响机理的重要方面.基于各个物种的 $\Delta_f H_m^\ominus$, $C_{p,m}$ 和 S_m^\ominus ,可以得到十氢化萘一步加氧和第二步加氧反应 r2 ($R1+O_2=R1-P1-OO$), r4 ($R1-P2-OO+O_2=R1-P3O4$), r11 ($R2+O_2=R2-P1-OO$)和 r13 ($R2-P2-OO+O_2=R2-P3O4$)的标准摩尔反应焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、标准摩尔反应熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和标准摩尔反应吉布斯自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$.根据热力学参数关系式可以得到反应的平衡常数 K^\ominus .

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (5)$$

$$K^\ominus = \exp\left[-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right] \quad (6)$$

图9给出了 K^\ominus 与温度的关系.可见,十氢化萘自由基加氧反应的平衡常数随温度的降低而增大.对于反应 r4 ($R1-P2-OO+O_2=R1-P3O4$),当温度在 600 K 时平衡常数为 1.71,当温度为 650 K 时其平衡常数为 0.35.反应 r11 ($R2+O_2=R2-P1-OO$)的平衡常数对温度的依赖关系与反应 r4 相近,当温度为 500 K 时,平衡常数为 107.77.对于反应 r2 和 r13,其平衡常数在 500 K 时分别为 4.10×10^{11} 和 5.06×10^{23} .这种趋势说明随着温度的降低,十氢化萘自由基的加氧反应将逐步起主导作用,生成的过氧烷基自由基打开了后续低温反应的通道.

3 结 论

采用量子化学方法研究了十氢化萘低温燃烧机理,获得了十氢化萘脱氢反应、自由基一步加氧反应、1,5-氢迁移反应、自由基第二步加氧反应及 $U(OOH)_2$ 断键形成 OH 反应的动力学参数,并在 CBS-QB3 水平下获得了相关物种的热力学参数.机理分析结果表明,十氢化萘的双环结构显著影响了反应的速率常数.与单环烷烃自由基加氧反应相比,十氢化萘自由基加氧反应的速率常数随温度变化较快;与链烷烃和单环烷烃相比,十氢化萘 1,5-氢迁移反应的能垒较高.热力学分析结果表明,十氢化萘自由基加氧反应在低温时将起主导作用,打开了后续低温反应的通道.本文计算获得的热力学和动力学参数可用于十氢化萘低温燃烧机理的构建和优化.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20180160>.

参 考 文 献

- [1] Hilpert M., Mora B. A., Ni J., Rule A. M., Nachman K. E., *Curr. Environ. Health Rep.*, **2015**, 2(4), 412—422
- [2] Ogawa H., Ibuki T., Takayuki M. A., Miyamoto N., *Energy Fuels*, **2007**, 21(3), 1517—1521
- [3] Ranzi E., *Energy & Fuels*, **2006**, 20(3), 1024—1032
- [4] He J. N., Li Y. L., Zhang C. H., Li P., Li X. Y., *Acta Phys. Chim. Sinica*, **2015**, 31(5), 836—842(何九宁, 李有亮, 张昌华, 李萍, 李象远. 物理化学学报, **2015**, 31(5), 836—842)
- [5] Battin-Leclerc F., *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **2008**, 34(4), 440—498
- [6] Kyungchan C., Violi A., *J. Org. Chem.*, **2007**, 72(9), 3179—85
- [7] Dagaut P., Ristori A., Frassoldati A., Faravelli T., Dayma G., Ranzi E., *Proc. Combust. Inst.*, **2013**, 34(1), 289—296
- [8] Zámostný P., Bělohav Z., Starkbaumová L., Patera J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2010**, 87(2), 207—216
- [9] Ondruschka B., Zimmermann G., Remmler M., Sedlackova M., Pola J., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **1990**, 18(1), 19—32
- [10] Yang Y., Boehman A. L., *Combust. Flame*, **2010**, 157(3), 495—505
- [11] Zeng M., Li Y., Yuan W., Zhou Z., Wang Y., Zhang L., Qi F., *Combust. Flame*, **2016**, 167(5), 228—237
- [12] Zhu Y., Davidson D. F., Hanson R. K., Zhu Y., Davidson D. F., Hanson R. K., *Combust. Flame*, **2014**, 161(2), 371—383
- [13] Zhang W. F., Xian L. Y., Yong K. L., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2016**, 32(9), 2216—2222(张巍峰, 鲜雷勇, 雍康乐. 物理化学学报, **2016**, 32(9), 2216—2222)
- [14] Ranzi E., Frassoldati A., Grana R., *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **2012**, 38(4), 468—501
- [15] Tan N. X., Wang F., Liu A. K., Guo J. J., Xu J. Q., Li S. H., Li X. Y., *The 29th Annual Meeting of the Chinese Chemical Society*, Beijing, **2014**(谈宁馨, 王繁, 刘爱科, 郭俊江, 徐佳琪, 李树豪, 李象远. 中国化学会第29届学术年会摘要集, 北京, **2014**)
- [16] Zhang K., Banyon C., Bugler J., Curran H. J., Rodriguez A., Herbinet O., Battin-Leclerc F., B' Chiro C., Heufer K. A., *Combust. Flame*, **2016**, 172(10), 116—135
- [17] Rashidi M. J. A., Mehl M., Pitz W. J., Mohamed S., Sarathy S. M., *Combust. Flame*, **2017**, 183, 358—371
- [18] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J. J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazyev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., Fox D. J., *Gaussian 09, Revision A.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**
- [19] Becke A. D., *J. Chem. Phys.*, **1998**, 98(7), 5648—5652
- [20] Lee C., Yang W., Parr R. G., *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1988**, 37(2), 785—789
- [21] Gonzalez C., Schlegel H. B., *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90(4), 2154—2161
- [22] Montgomery J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A., *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110(6), 2822—2827
- [23] Altarawneh M. K., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., Mackie J. C., *Combust. Flame*, **2013**, 160(1), 9—16
- [24] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database, NIST Standard Reference Database Number 101, Release 19, April **2018**, Editor, Russell D. Johnson III, <http://cccbdb.nist.gov/>
- [25] Mokrushin V. T. W., Zachariah M., Knyazev V., *Chem. Rate*, Version 1.5.8, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, **2009**
- [26] Zádor J., Taatjes C. A., Fernandes R. X., *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **2011**, 37(4), 371—421
- [27] Li S. J., Tan N. X., Yao Q., Li Z. R., Li X. Y., *Acta Phys. Chim. Sinica*, **2015**, 31(5), 859—865(李尚俊, 谈宁馨, 姚倩, 李泽荣, 李象远. 物理化学学报, **2015**, 31(5), 859—865)
- [28] Ning H. B., Gong C. M., Tan N. X., Li Z. R., Li X. Y., *Combust. Flame*, **2015**, 162(11), 4167—4182
- [29] Wang H., Dames E., Sirjean B., Sheen D. A., Tangko R., Violi A., Lai J. Y. W., Egolopoulos F. N., Davidson D. F., Hanson R. K., Bowman C. T., Law C. K., Tsang W., Cernansky N. P., Miller D. L., Lindstedt R. P., *A High-temperature Chemical Kinetic Model of n-alkane (up to n-dodecane), Cyclohexane, and Methyl-, Ethyl-, n-Propyl and n-Butyl-cyclohexane Oxidation at High Temperatures*, *JetSurF Version 2.0*, September 19, **2010**(<http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>)
- [30] Xing L., Zhang L., Zhang F., Jiang J., *Combust. Flame*, **2017**, 182(8), 216—224

[31] Miyoshi A., *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*(15), 3301—3325

Kinetic Mechanism Study on Low Temperature for Decalin Combustion[†]

LI Yingli, WANG Jingbo^{*}, LI Xiangyuan

(*College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract The kinetic mechanism of low-temperature decalin combustion was studied, including reaction types such as dehydrogenation reaction, radical oxygenation reaction and 1,5 H-shift reaction. The thermodynamic parameters of species were obtained at CBS-QB3 level. The high pressure limit rate constants for reactions with transition state were obtained by transition state theory calculations, while the rate constants for barrierless reactions were obtained by variational transition state theory. Based on this mechanism, the kinetic and thermodynamic behavior of decalin oxidation reactions at low temperature were analyzed. Compared with the corresponding results from linear alkanes and monocycloalkane, the rate constants of O₂-addition to decalin radical change more fast with temperature and the energy barriers of 1,5 H-shift reactions are higher, which reveal the influence of reactant structure on kinetics. The analysis result of thermodynamic equilibrium constants showed that the O₂-addition reaction to decalin radical plays a leading role at low temperature. The rate constants of Arrhenius form for all reactions were fitted and these parameters can be used in the construction and optimization of low temperature combustion mechanism of bicycloalkane.

Keywords Decalin; Low-temperature mechanism; Rate constant; Combustion reaction; Kinetic mechanism
(Ed.: Y, Z, S)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.91641120, 91741201).