

ReaxFF MD 方法揭示的 JP-10 热解吸热与氧化放热机理

刘 晗^{1,2}, 肖媛媛^{1,2}, 郑 默^{1,2}, 任春醒¹, 李晓霞^{1,2}

(1. 中国科学院 过程工程研究所 介科学与工程全国重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学 化学工程学院, 北京 100049)

摘 要: 认识裂解吸热和氧化放热反应机理对发展高超声速飞行器所需要的吸热型碳氢燃料极为重要。通过基于 ReaxFF 力场的反应分子动力学模拟(ReaxFF MD), 揭示了 JP-10 热裂解吸热与氧化放热的微观反应机理。升温模拟结果表明, JP-10 氧化体系总反应热效应由吸热转变为放热的转折点在 2 600 K 附近, 吸热阶段开环反应的吸热量约占总吸热量的 64%。在 JP-10 氧化阶段, H 自由基和 O₂ 反应生成 HO₂, 进而生成 HO 自由基以及含氧自由基生成 H₂O 的反应会大量释热, 约占总放热量的 54%。结果表明: 基于 ReaxFF MD 模拟、通过反应热分析识别重要反应是一种有潜力认识燃料分子结构对燃料裂解吸热能力及裂解产物组成对燃料氧化释热能力影响规律的新途径。

关键词: 吸热型碳氢燃料; 分子动力学模拟; ReaxFF; JP-10; 吸热反应机理; 氧化反应机理

中图分类号: V312.1

文献标志码: A

文章编号: 1672-9374(2024)05-0053-12

Pyrolysis endothermic and oxidative exothermic mechanisms of JP-10 unraveled by ReaxFF molecular dynamics simulation

LIU Han^{1,2}, XIAO Yuanyuan^{1,2}, ZHENG Mo^{1,2}, REN Chunxing¹, LI Xiaoxia^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Understanding the mechanisms of pyrolysis endothermic and oxidative exothermic reactions is vital in developing endothermic hydrocarbon fuel in reducing engine surface temperature of hypersonic vehicle. In this paper, the reaction mechanisms of endothermic and exothermic processes were revealed for the widely used endothermic fuel of JP-10 by ReaxFF molecular dynamics simulations (ReaxFF MD). The heat-up simulation results show that the transition point from endothermic to exothermic for the total reaction heat effect of JP-10 oxidation system is around 2 600 K. The absorbed heat of the ring-opening reactions in the endothermic stage accounts for about 64% of the total heat absorption. The stepwise reactions of H free radicals and O₂ into HO₂ and HO free radicals, and HO₂ and HO into H₂O will release

收稿日期: 2024-01-26 修回日期: 2024-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(22173106, 22279145); 中国科学院战略性先导科技专项(XDA0390502)

作者简介: 刘 晗(1996—), 男, 博士研究生, 研究领域为高密度吸热型碳氢燃料。

引用格式: 刘晗, 肖媛媛, 郑默, 等. ReaxFF MD 方法揭示的 JP-10 热解吸热与氧化放热机理[J]. 火箭推进, 2024, 50(5): 53-64.

LIU H, XIAO Y Y, ZHENG M, et al. Pyrolysis endothermic and oxidative exothermic mechanisms of JP-10 unraveled by ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2024, 50(5): 53-64.

a large amount of heat, accounting for about 54% of the total heat release in the oxidation stage. This work demonstrates that reaction energy analysis of ReaxFF MD simulations is potentially a new approach for identifying important reaction pathways and understanding the effects of fuel molecular structures on fuel endothermic capacity and fuel pyrolyzate composition on fuel oxidative exothermic capacity.

Keywords: endothermic hydrocarbon fuel; molecular dynamics simulation; ReaxFF; JP-10; endothermic reaction mechanism; oxidation reaction mechanism

0 引言

发展 $Ma > 5$ 的高超声速飞行器是航空器的战略发展方向。采用气膜冷却配合恰当材料只能解决 $Ma < 4$ 飞行器高温部件的热防护问题,机械制冷或非可燃冷却剂会增加飞行器负载,液氢燃料存在密度小、沸点低和储存难等问题,因此需要发展吸热型碳氢燃料作为可燃冷却剂,主要通过高温热解过程中的化学吸热反应冷却飞行器高温部件^[1-4]。高密度吸热型碳氢燃料通常指密度 0.8 g/cm^3 以上的燃料,能满足飞行器小型化、高机动性等需求,按照来源和密度可分为大比重煤油、合成多环烃类燃料、高张力笼状烃类燃料和加入添加剂的胶体燃料^[5-6]。JP-10 是美国开发的以环戊二烯为原料的合成多环烃类燃料,应用于各种导弹特别是巡航导弹,目前仍被广泛研究与应用^[7-8]。实验测得 JP-10 在 903 K, 3.2 MPa 条件下的热沉为 3.08 MJ/kg , 可达到马赫数 Ma 为 5~6 的飞行器冷却要求^[9]。

碳氢燃料燃烧的反应动力学模型与流体动力学模拟的耦合是超高声速飞行器设计的基础。飞行器中碳氢燃料的裂解过程是燃料吸热的主要阶段,其氧化放热过程发生于高温、高压和超快的极端条件,由于目前对热解反应过程的中间产物与组成以及燃烧过程的实验检测手段颇为有限,研究反应机理的主流方法量子力学 (quantum mechanics, QM) 也因计算代价过高难以应用,对燃料热解过程的吸热反应机理和氧化过程的放热反应机理的系统性认识仍然缺乏。

反应分子动力学 (reactive molecular dynamics, RMD) 是将基于第一性原理的反应力场 (reactive force field) 与分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD) 相结合,从微观层次研究化学反应演化过程的方法。其中反应力势可以基于电子结构的 QM 方法计算 (QM MD), 也可以采用基于原子的、利用实验数据和 QM 计算加工的经验反应力场计算。采用基

于键级的 ReaxFF 反应力场的反应分子动力学模拟方法 (ReaxFF MD) 最近 20 a 得以快速发展和应用^[10]。因无需预设反应路径、由 ReaxFF 自身负责描述反应演化过程的特性, ReaxFF MD 为从微观角度解释化学现象、认识极端条件下实验难以测量和表征的反应过程机理提供了新的途径, 在 RP-1、RP-3、JP-10 等航空燃料的热解和氧化反应模拟中均得到应用^[11-16]。

QM MD 可模拟的体系规模一般不超过 ~ 100 原子; ReaxFF MD 可模拟的规模为 $\sim 1\,000$ 原子。由于反应 MD 模拟是通过统计描述体系随时间的变化, 体系规模直接决定对化学反应采样的可统计性。为提升可模拟分子体系的时空尺度, 本课题组自主研发了国际上首个基于 GPU (graphics processing unit) 的 ReaxFF MD 高性能模拟程序系统 GMD-Reax^[17], 将单 GPU 可模拟体系规模提升到 $\sim 10\,000$ 原子水平, 计算性能也同时提升 1 个量级。特别是基于化学信息学方法自主研发的国际首个 ReaxFF MD 模拟结果反应分析与可视化程序系统 VARxMD^[18], 能够从超过 $\sim 10\,000$ 原子级别的化学反应模拟结果中获得包含成断键反应位点的化学反应、唯一物种演变、反应网络等完整的反应信息。将基于 GMD-Reax 和 VARxMD 的大规模 ReaxFF MD 方法^[19] 应用于 JP-10 热解反应机理研究, 获得了较为完整的 JP-10 热解反应路径, 对热解产物捕捉的结果与文献多种实验方法的报道一致, 模拟得到的小气体产物演化趋势与单脉冲激波管实验结果定性一致^[20]。本文利用课题组建立的 ReaxFF MD 模拟反应能量分析工具, 从反应热量分析的新维度研究 JP-10 燃烧过程的吸热与放热反应机制。

1 研究方法

1.1 ReaxFF MD 模拟与分析方法

ReaxFF MD 模拟流程与经典分子动力学模拟相似, 与经典分子动力学模拟方法不同的是,

ReaxFF MD 模拟包含的额外的基本变量是原子键级和电荷,键级是原子之间距离的函数,电荷则在每一个 MD 时间步进行动态优化。为了平滑描述化学反应过程中化学键的形成和断裂,ReaxFF 的势能函数的主要能量项如式(1)所示。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{vdWaaals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{Specific}} \quad (1)$$

ReaxFF 力场是通用反应力场,力场参数种类仅与元素类型相关。为了描述好反应过程,引入了多种校正,ReaxFF 力场中各能量项的函数形式远比经典力场复杂,具体细节请参见文献[10,21-22]。

根据式(1)可计算反应物种(包括自由基)的能量,基于反应条件下反应物和产物构象能量的变化可以计算反应热。由于在模拟高温反应历程时,同一反应物种在通过参与反应转变为另一物种之前可能处于不同的态(即构象不同,其构象能也不同),当同一个反应发生于整个反应历程的不同阶段时,计算得到的该反应的反应热可能存在数值上的差别,因此本文在分析一个反应路径的能量时,采用了平均反应热的概念,即采用了所有该类反应热量的算数平均值。由于 ReaxFF MD 模拟中存在大量振荡反应,本文在计算反应热时只考虑正向反应。在此基础上,本文通过反应频次和热量贡献率识别重要路径。

本文的模拟计算和反应分析都在课题组自有的 GPU 计算服务器和反应分析节点服务器上进行。计算采用 GMD-Reax 程序,模拟计算使用的 GPU 硬件为 NVIDIA Tesla V100 GPU;模拟结果的反应分析采用 VARxMD 软件。

1.2 模型构建与模拟策略

本文采用 JP-10 分子最稳定的挂式-椅式(exo-chair)构型作为构建热解和氧化模型的基础^[23-24],使用 Materials Studio 软件构建的 JP-10 单分子的 3D 模型如图 1 所示。结合考虑燃料燃烧的工况和计算代价,选取 0.1 g/cm^3 作为热解体系的密度,使用 Materials Studio 软件的 Amorphous Cell 模块构建包含 1 000 个 JP-10 分子、共 26 000 个原子的 JP-10 体系 3D 模型,通过 Dreiding 力场优化得到了边长为 $131 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的正方体、周期性边界的热解模型,如图 1 所示。采用相同的策略构建了当量比为 1、密

度为 0.1 g/cm^3 的包含 400 个 JP-10 分子和 5 600 个氧气分子的共 21 600 个原子的氧化模型。为了使体系能量达到最小化,模型在 ReaxFF 力场、CHO-2008 力场参数集^[25]、5 K 低温条件和 NVT 系综下进行 100 ps 的分子动力学模拟弛豫。

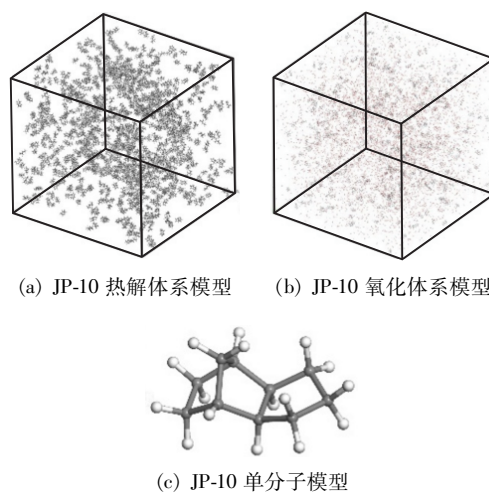


图 1 JP-10 热解体系模型(0.1 g/cm^3 , 26 000 个原子)、氧化体系模型(0.1 g/cm^3 , 21 600 个原子)与 JP-10 单分子模型($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)

Fig.1 JP-10 pyrolysis system model (0.1 g/cm^3 , 26 000 atoms), oxidation system model (0.1 g/cm^3 , 21 600 atoms) and JP-10 single molecule model ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$)

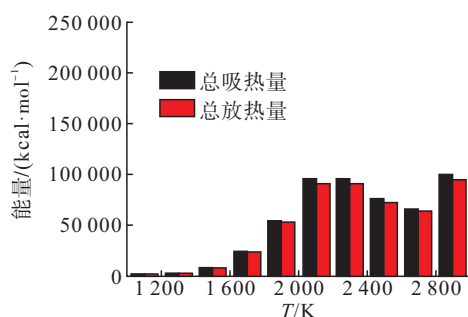
JP-10 的升温热解模拟和升温氧化模拟的计算策略均采用快速升温达到模拟条件起始状态的策略,即首先将模型在 10 ps 内快速升温至 1 000 K,然后以 2 K/ps 速率进行 1 000 ~ 3 000 K 内的慢速升温模拟;JP-10 恒温氧化模拟中则首先将氧化模型在 10 ps 内快速升温至 3 000 K,然后再进行 2 ns 的恒温模拟。JP-10 升温热解过程的平行模拟数为 4;JP-10 升温氧化模拟和恒温氧化过程的平行模拟数为 2。本文的 JP-10 热解的所有模拟均采用适用于 CHO 原子体系的力场参数集^[25],模拟步长为 0.1 fs ,原子轨迹和键级文件的输出间隔选取 0.5 ps ,以更好地捕捉到反应细节,模拟使用 NVT 系综,Berendsen 热浴控温系数为 0.1 ps 。

2 结果与讨论

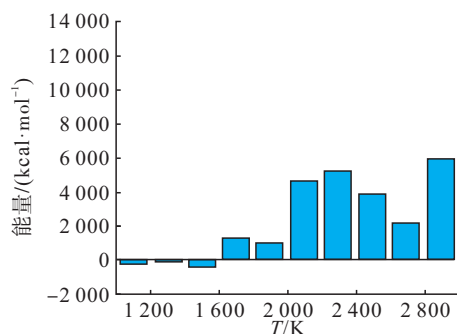
2.1 JP-10 燃烧过程反应能量变化特征

碳氢燃料高温反应中微观吸热和放热反应是

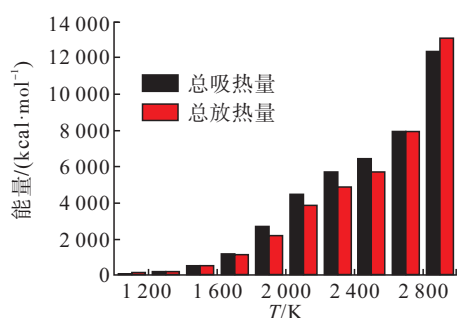
耦合伴随的复杂过程,为了分析燃料主要吸热反应的类型与发生的阶段,通过 1 000 ~ 3 000 K 之间 JP-10 分子体系的升温热解和升温氧化模拟分别获得了体系总反应能量随温度的变化趋势。图 2 以温度区间为单元划分为 10 段,以此考察了每个温度区间内的反应热。图 2(a)与图 2(c)结果显示,燃料燃烧过程在微观上的吸热和放热反应的总吸热量和总放热量的数值远高于净反应热,这是由于振荡反应造成的,即微观的单个反应会在正向和逆向反应过程中重复多次才能生成最终产物。由图 2(b)与图 2(d)可知,热解体系中总反应热效应体现为吸热,而氧化体系中总反应热效应体现为先吸热后放热。两者的区别主要体现在 2 600 K 之后,氧化体系中由于热解产物被逐渐氧化,造成总反应吸热量降低并转变为放热。



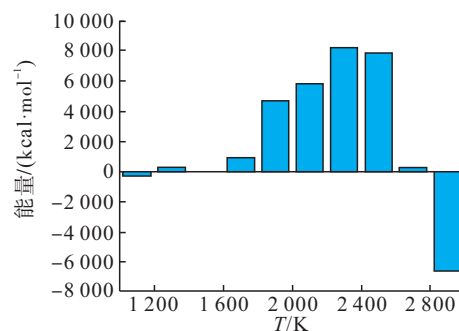
(a) 升温热解模拟反应总吸热量与总放热量



(b) 升温热解模拟净反应热



(c) 升温氧化模拟反应总吸热量与总放热量



(d) 升温氧化模拟净反应热

图 2 ReaxFF MD 模拟 JP-10 升温热解与氧化过程反应能量随温度变化趋势

Fig. 2 Evolution trends of reaction energy with temperature obtained from JP-10 heat-up oxidation process by ReaxFF MD simulation

模拟结果表明:JP-10 升温氧化产生的自由基种类繁多,主要有 H、HO、HO₂、O、CH₃、C₂H₃、C₂H₃O、C₂H₃O₂、C₂H₅、C₂O₂、C₂HO、C₂HO₂、C₃H₃、C₃H₃O、C₃H₃O₂、C₃H₅、C₃H₅O、C₃H₅O₂、C₄H₅、C₄H₅O、C₄H₇、C₄H₇O、C₅H₅、C₅H₅O、C₅H₇、C₅H₇O、C₆H₇、C₆H₉、C₇H₁₁、C₈H₁₁。其中数量较多的自由基为 HO、HO₂、C₂H₃、C₃H₅、C₅H₇,且含氧自由基均为 C₅ 及以下分子。稳定气体产物分子主要有 C₂H₂、C₂H₄、C₃H₄、C₄H₆。因此本文认为,JP-10 燃料发生开环反应后,C₁₀ 分子裂解至 C₅ 分子过程基本不发生氧化反应;氧化反应主要发生在 C₅ 及以下的小分子产物中,且 C₁-C₃ 分子的氧化反应占主导地位。考虑到 JP-10 升温氧化过程中 C₁₀ 分子裂解至 C₅ 分子过程基本不发生氧化反应,与 JP-10 纯热裂解模拟得到的结果相一致^[20],表明 JP-10 燃料的化学吸热来源于初始开环、裂解、深度裂解和脱氢反应,实际吸热量取决于燃料裂解的程度。JP-10 分子氧化过程从吸热到放热的转折源于 C₅ 以下小分子的深度裂解反应与氧化反应的竞争。基于 JP-10 热裂解吸热与氧化放热历程的特性,可以将 JP-10 氧化过程中的吸热与放热耦合现象进行解耦研究,为此采用慢速升温热解模拟(1 000 ~ 3 000 K,2 K/ps)分析 JP-10 的热解吸热反应机理,采用长时间恒温模拟(3 000 K,2 ns)分析 JP-10 的氧化放热反应机理。

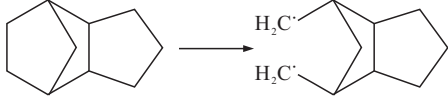

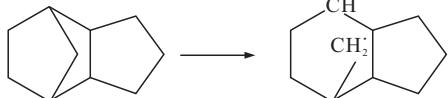
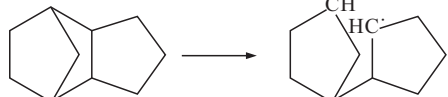



2.2 JP-10 热解吸热反应机理

通过 JP-10 升温热解模拟得到的 6 类主要反应分别为 JP-10 的初始开环反应、中间产物的后续开环反应、裂解反应、脱氢反应、氢转移反应和加氢反应。其中加氢反应的整体热效应为放热,剩余 5 类

均为净吸热反应,具体的主要反应类型、平均反应热、反应数量和计算得到的总反应热如表 1 ~ 表 3 所示。本文为了使反应式表达式简练,末端和自由基位点的 H 显式标出,其他位置的 H 未标出。

表 1 JP-10 热解初始开环反应及反应热统计结果

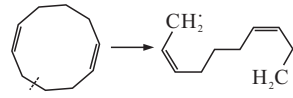
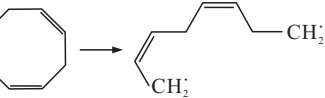
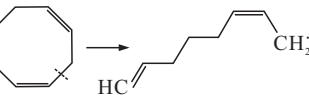
Tab.1 Reaction energy statistics in initial ring-opening reactions of JP-10 pyrolysis

| 反应位点 | 反应式 | 平均反应热/(kcal · mol ⁻¹) | 反应数量 | 总反应热/(kcal · mol ⁻¹) |
|------|---|------------------------------------|------|-----------------------------------|
| 1 |  | 14.75 | 54 | 797 |
| 2 |  | 15.90 | 168 | 2 673 |
| 3 |  | 15.66 | 362 | 5 670 |
| 4 |  | 15.51 | 158 | 2 451 |
| 5 |  | 14.59 | 175 | 2 554 |
| 6 |  | 16.03 | 56 | 898 |
| 7 |  | 17.05 | 27 | 460 |

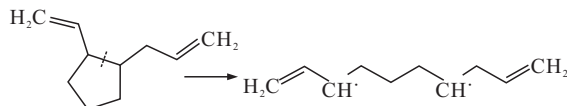
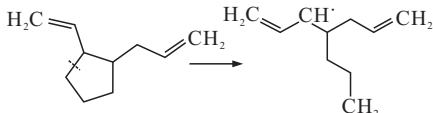
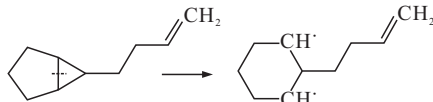
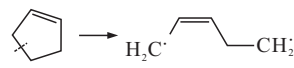
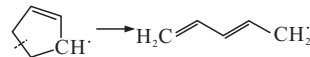
由于 JP-10 的第一步开环反应缺乏活性自由基的诱导,需要吸收大量的热量才能使 C-C 单键断裂即发生单分子裂解反应。表 1 列出了 JP-10 分子 7 个位点的开环反应的平均反应热和反应数量,总吸热量为 15 503 kcal/mol。结合图 2(b)中结果提示的 JP-10 在 2 000 ~ 2 600 K 之间热裂解反应的吸热量为 14 038 kcal/mol,主要由初始开环反应所贡献。

表 2 JP-10 热解中间产物的主要开环反应及反应热统计结果

Tab.2 Reaction energy statistics in main ring-opening reactions of JP-10 pyrolysis intermediates

| 反应式 | 平均反应热/(kcal · mol ⁻¹) | 反应数量 | 总反应热/(kcal · mol ⁻¹) |
|---|------------------------------------|------|-----------------------------------|
|  | 15.57 | 29 | 451 |
|  | 14.03 | 45 | 631 |
|  | 17.30 | 13 | 225 |

续表

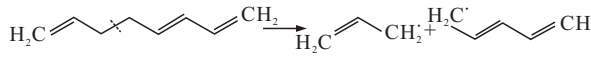

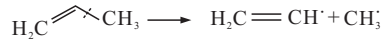
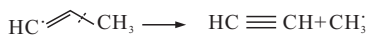
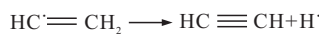
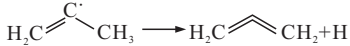
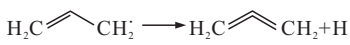
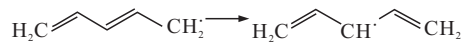

| 反应式 | 平均反应热/(kcal · mol ⁻¹) | 反应数量 | 总反应热/(kcal · mol ⁻¹) |
|---|------------------------------------|------|-----------------------------------|
|  | 16.67 | 22 | 367 |
|  | 14.70 | 12 | 176 |
|  | 8.58 | 8 | 69 |
|  | 18.58 | 39 | 725 |
|  | 2.25 | 11 | 25 |

JP-10 热解中间产物主要有 1,6-环葵二烯、1,4-环辛二烯、环戊烯和多种带支链环戊烷,进一步开环反应生成 C₅-C₁₀直链和支链烃,如表 2 所示,总热效应为 2 669 kcal/mol。由于这些环烃还可能发

生其他类型的开环反应,且具有较强的同分异构体,除了直接开环还可能先断裂支链,因此模拟中的后续开环反应吸热量更高。

表 3 JP-10 热解模拟中的主要裂解、脱氢和氢转移反应及反应热统计结果

Tab.3 Reaction energy statistics in main pyrolysis, dehydrogenation and hydrogen transfer reactions of JP-10 pyrolysis

| 反应类型 | 反应式 | 平均反应热/(kcal · mol ⁻¹) | 反应数量 | 总反应热/(kcal · mol ⁻¹) |
|------|---|------------------------------------|------|-----------------------------------|
| 裂解 |  | 9.50 | 142 | 1 350 |
| |  | 15.08 | 68 | 1 025 |
| |  | 17.94 | 23 | 413 |
| |  | 6.37 | 59 | 376 |
| |  | 24.78 | 136 | 3 370 |
| 脱氢 |  | 19.64 | 106 | 2 083 |
| |  | 16.69 | 39 | 651 |
| 氢转移 |  | 11.40 | 52 | 593 |
| |  | 1.85 | 215 | 397 |

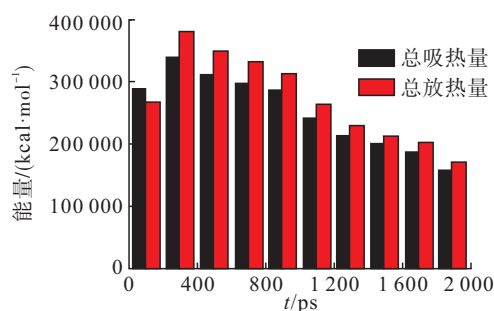
如表 3 所示,JP-10 开环产物的裂解反应趋势是 $C_8 \rightarrow C_5 + C_3$ 、 $C_5 \rightarrow C_3 + C_2$ 、 $C_4 \rightarrow C_2 + C_2$ 、 $C_3 \rightarrow C_2 + C_1$,主要发生在 2 600 K 之后。表 3 中 4 类裂解反应的总热效应为 3 164 kcal/mol。 C_8 链烃以辛三烯为主,由 JP-10 分子经过多步开环、脱乙烯所生成; C_6 和 C_7 链烃数量较少,因此未列出; C_5 链烃主要是戊二烯,由 C_8 链烃裂解和环戊烯开环生成的 C_5H_7 (戊二烯自由基)加氢所生成, C_5H_7 会裂解生成 C_2H_2 和 C_3H_5 自由基; C_4 物种主要是丁二烯,由 JP-10 恒温热解机理结果^[20]可知,丁二烯在高温条件下会裂解为乙烯基; C_3 物种主要是 C_3H_5 (丙烯基),有 3 种同分异构体,容易发生裂解反应的结构是 $CHCHCH_3$,其继续裂解会生成乙炔和 CH_3 自由基,该反应是 CH_3 的主要来源。表 3 中 3 类主要脱氢反应总热效应为 6 104 kcal/mol,是 2 600 K 后高温条件下最主要的吸热反应。碳氢小分子自由基能够通过脱氢反应生成稳定 Π 键与 H 自由基,JP-10 热解体系的主要自由基为 CH_3 、 C_2H_3 、 C_3H_5 和 C_5H_7 ,其中 CH_3 较难脱氢生成亚甲基 CH_2 、 C_5H_7 更易发生裂解反应,因此脱氢反应主要发生在 C_2H_3 和 C_3H_5 自由基上。表 3 中 2 类主要氢转移反应热效应为 990 kcal/mol。例如, C_5H_7 和 C_3H_5 的氢转移反应均为伯碳自由基转变为更稳定的仲碳自由基的过程,因产物在高温条件处于能量较高的构象,使得反应热效应体现为吸热,不同于常规认识。

表 1~表 3 的数据表明:JP-10 的开环、裂解、脱氢与氢转移反应的总吸热量为 28 430 kcal/mol;JP-10 的初始开环反应与后续开环反应的总吸热量为 18 172 kcal/mol,约占总吸热量的 64%,且 JP-10 在 2 600 K 之前发生的吸热反应主要为初始开环反应。

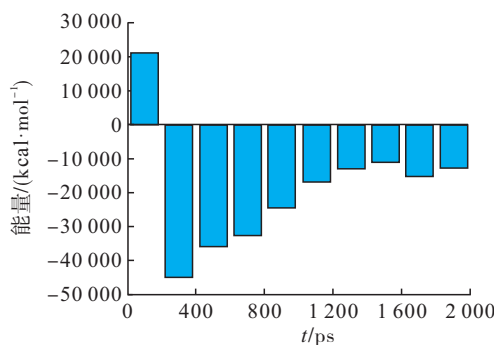
2.3 JP-10 氧化放热反应机理

由于碳氢燃料的氧化反应的发生相对于热解反应需要更长时间及更高温度,因此利用 3 000 K、2 ns 模拟时长和当量比为 1 的恒温模拟分析 JP-10 的氧化反应机理,该模拟条件下 O_2 消耗量达到 82.7%,相应的 CO_2 产率为 73.9%, H_2O 产率为 82.3%,可以认为氧化反应进行得相当充分,方便考

察比较完整的氧化反应历程。模拟结果显示, H_2O 的生成时间比 CO_2 更早,而 H_2 数量很少。JP-10 氧化过程中会生成大量的氧化中间产物,数量最多的为 CH_2O (甲醛)、 $HCCOH$ (乙炔醇)、 H_2CCO (乙烯醛)、 $HOCCOH$ (乙炔二醇)、 $OCCO$ (乙烯二醛)。HO 与 HO_2 是氧化过程中最重要的两种自由基,最高可占自由基总量的 45.14%,在 500 ps 左右达到峰值。JP-10 分子体系总反应能量随温度的变化趋势如图 3 所示,反应前 200 ps 内由于裂解吸热导致净反应热为正,200 ps 后开始大量放热,放热量随时间减少,与 HO 和 HO_2 自由基的演变趋势一致。



(a) 反应总吸热量与总放热量



(b) 净反应热

图 3 ReaxFF MD 模拟 3 000 K 下 JP-10 恒温氧化过程得到的反应能量随温度变化趋势

Fig. 3 Trend of reaction energy from JP-10 oxidation process at 3 000 K by ReaxFF MD simulation

JP-10 恒温氧化模拟中放热量最高的 20 个反应和对应数量、反应热如表 4 所示,总放热量为 -47 504.31 kcal/mol,其中 H 和 O_2 生成 HO、 HO_2 自由基和 H_2O 的反应的总放热量为 -25 487.81 kcal/mol,约占总放热量的 54%。

表 4 JP-10 氧化过程中的主要放热反应

Tab. 4 Main exothermic reactions of JP-10 oxidation process

| 序号 | 反应式 | 平均反应热/(kcal · mol ⁻¹) | 反应数量 | 总反应热/(kcal · mol ⁻¹) |
|----|--|-----------------------------------|------|----------------------------------|
| 1 | $O_2 + H \cdot \rightarrow HO_2 \cdot$ | -33.88 | 632 | -21 409.84 |
| 2 | $HO_2 \cdot + HO \cdot \rightarrow O_2 + H_2O$ | -34.85 | 117 | -4 077.97 |
| 3 | $HO \cdot + CHO \cdot \rightarrow HCOOH$ | -23.55 | 117 | -2 755.08 |
| 4 | $HO_2 + H \cdot \rightarrow 2HO \cdot$ | -49.33 | 55 | -2 713.66 |
| 5 | $HO \cdot + HCCOH \rightarrow H_2O + HCCO \cdot$ | -9.76 | 183 | -1 786.44 |
| 6 | $H \cdot + H_2O \rightarrow H_3O \cdot$ | -23.33 | 68 | -1 586.25 |
| 7 | $HO \cdot + HOCCOH \rightarrow H_2O + HOCCO \cdot$ | -8.50 | 184 | -1 564.00 |
| 8 | $HO \cdot + C_2H_2 \rightarrow HCCHOH \cdot$ | -11.63 | 118 | -1 372.02 |
| 9 | $O \cdot + H_2O \rightarrow 2HO \cdot$ | -1.71 | 674 | -1 150.93 |
| 10 | $HO \cdot + HCCO \cdot \rightarrow OCCHOH$ | -13.98 | 77 | -1 076.28 |
| 11 | $HO \cdot + CO \rightarrow H \cdot + CO_2$ | -16.89 | 61 | -1 029.99 |
| 12 | $HO \cdot + HOCCOH \rightarrow H_2O + OCCOH \cdot$ | -6.62 | 151 | -999.47 |
| 13 | $HO \cdot + C_2H_3 \cdot \rightarrow CH_2CHOH$ | -15.53 | 61 | -947.63 |
| 14 | $HO \cdot + \cdot CCOH \rightarrow HOCCOH$ | -17.28 | 50 | -863.87 |
| 15 | $HO \cdot + HCCOH \rightarrow H_2O + \cdot CHCO$ | -4.69 | 170 | -797.01 |
| 16 | $HO \cdot + C_2O_2 \rightarrow OCCOOH \cdot$ | -12.40 | 64 | -793.86 |
| 17 | $HO \cdot + \cdot CHCO \rightarrow OCCHOH$ | -14.54 | 48 | -697.73 |
| 18 | $HO \cdot + H_2O \rightarrow H_3O_2 \cdot$ | -17.75 | 39 | -692.11 |
| 19 | $O_2 + CHO \cdot \rightarrow CHO_3 \cdot$ | -7.89 | 79 | -622.99 |
| 20 | $HO \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow CH_3OH$ | -13.50 | 42 | -567.18 |

JP-10 的氧化反应主要发生在 C₀-C₃ 物种之间,按照反应历程的顺序可以概括为如下步骤。

1) 体系中的各类分子发生脱氢反应后产生 H 自由基作为引发剂。H 可以由 JP-10 热解中间产物和氧化中间产物脱氢生成。O₂ 和 H 发生多步反应后先生成 HO₂, 最终生成 HO, 如图 4 所示。当 HO 浓度较高时, HO₂ 可以与 HO 生成终产物 H₂O, 这是 H₂O 生成较早的原因。在高温高压的模拟条件下, H₂O 也可能与 O₂ 反应生成 HO, 作为新的链引发反应。

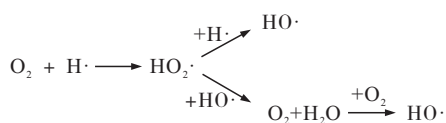


图 4 ReaxFF MD 模拟 JP-10 氧化过程得到的 C₀ 物种氧化反应机理

Fig. 4 Oxidation mechanism of C₀ species obtained by JP-10 oxidation ReaxFF MD simulation

2) C₃ 物种主要为 C₃H₄ (丙二烯) 与 C₃H₅ (丙烯基), 热解条件下 C₃H₅ 容易发生脱氢反应生成 C₃H₄ 或发生深度裂解反应生成 CH₃ 和 C₂H₂。但在氧化条件下, 模拟发现 C₃H₅ 更易与 HO 反应生成相对稳定的产物 C₃H₅OH (丙烯醇), 如图 5 所示。C₃H₅OH 在高温条件下会分解为 C₂H₃ 和 CH₂OH (甲醇自由基), C₂H₃ 与 CH₂OH 的氧化过程如图 6 与图 7 所示。

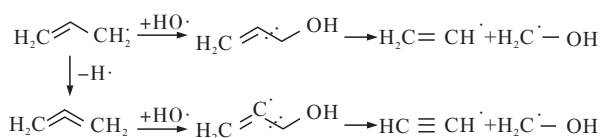


图 5 ReaxFF MD 模拟 JP-10 氧化过程得到的 C₃ 物种氧化反应机理

Fig. 5 Oxidation mechanism of C₃ species obtained by JP-10 oxidation ReaxFF MD simulation

3) C_2 物种主要为 C_2H_3 (乙烯基)、 C_2H_4 (乙烯) 和 C_2H_2 (乙炔), 在高温热解条件下存在着 C_2H_4 脱氢生成 C_2H_3 、 C_2H_3 再脱氢生成 C_2H_2 的反应趋势; 而在氧化条件下, C_2 的氧化过程较为复杂, 如图 6

所示。 C_2H_3 、 C_2H_4 和 C_2H_2 都会先生成 CH_2CHO (乙烯醇自由基), 再经过脱氢反应生成 $CHCOH$ (乙炔醇), 其与 CH_2CO (乙炔醛) 互为异构体, 能够相互转化。

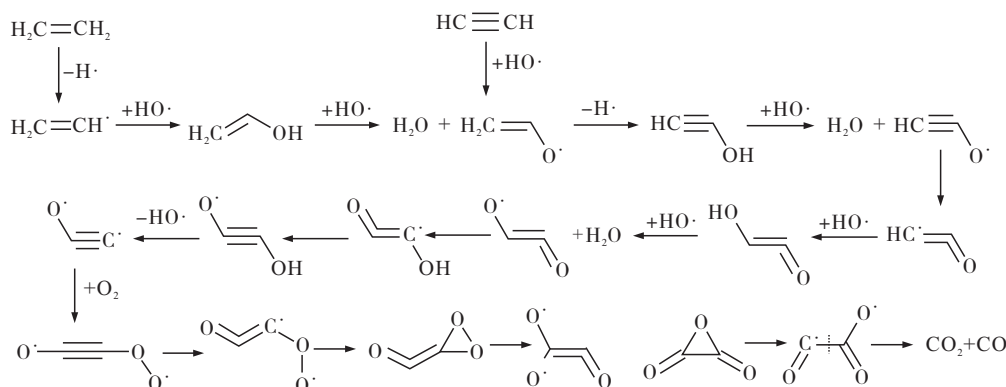


图 6 ReaxFF MD 模拟 JP-10 氧化过程得到的 C_2 物种氧化反应机理

Fig. 6 Stepwise oxidation reaction mechanism of C_2 species obtained by ReaxFF MD simulations of JP-10 oxidation

4) 氧化模拟中 C_1 物种主要为 CH_2OH , 基本都由 C_3 物种分解得到, 其后续氧化路径如图 7 所示。与 C_2 物种氧化类似, CH_2OH 依次发生了脱氢反应、HO 加成反应、 O_2 加成生成 COO 结构。不同的是,

HO 加成产物 $HCOOH$ (甲酸) 发生脱氢反应以及 O_2 加成产物 $HCOOO$ 脱去 O 自由基均会生成 $HCOO$ (甲酰基), $HCOO$ 能直接脱氢生成 CO_2 。

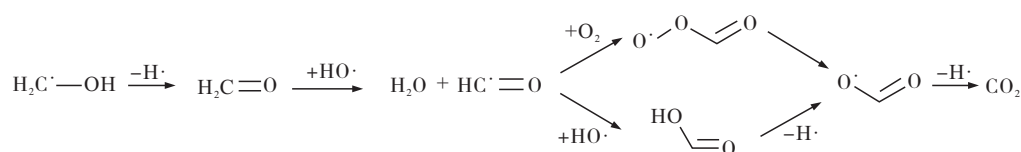


图 7 ReaxFF MD 模拟 JP-10 氧化过程得到的 C_1 物种氧化反应机理

Fig. 7 Oxidation mechanism of C_1 species obtained by JP-10 oxidation ReaxFF MD simulation

从 C_0 - C_3 物种的氧化机理得出 JP-10 的氧化反应过程可以概括为 H 与 O_2 先生成 HO_2 再生成 HO, 该过程是最主要的放热反应。H 在整个氧化过程中循环生成与消耗, 是链反应最初的引发剂, 而 HO 是直接氧化 C_0 - C_3 小分子烃的最主要的氧化剂; C_3 物种先与 HO 反应生成稳定产物 C_3H_5OH (丙烯醇), 再分解为 C_2 与 C_1 物种分别被氧化; C_2 分子的氧化路径是最复杂和重要的部分, 经历了多步脱氢、HO 加成、氢转移、 O_2 加成、COO 构型转变才生成 H_2O 和 CO_2 , 其中 $CHCOH$ (乙炔醇) 与异构体 CH_2CO (乙炔醛) 为重要中间产物; C_1 分子氧化过程与 C_2 类似, 经过脱氢、HO 加成、氢转移、 O_2 加成反应后生成 H_2O 和 CO_2 。

2.4 模拟结果与文献对比

基于理论方法提出的最早的 JP-10 燃烧模型 (San Diego 燃烧模型) [26] 包含 36 个物种和 174 个反应, 物种包括 O_2 、 H_2 、 H_2O 、 HO_2 、 H_2O_2 、H、OH、O、CO、 CO_2 、 CH_4 、 CH_3 、 CH_3O 、 CH_2OH 、 CH_2O 、CHO、singlet CH_2 、triplet CH_2 、CH、 C_2H 、HCCO、 CH_2CO 、 CH_2CHO 、 C_2H_2 、 C_2H_3 、 C_2H_4 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_3H_3 、 C_3H_4 、 C_3H_5 、 C_3H_6 、 C_3H_7 、 C_4H_6 、 C_5H_8 和 JP-10, 其中大部分重要物种的类型与本工作模拟结果一致, 但本文模拟得到的 CH、 CH_2 、 C_2H 、 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_3H_6 和 C_3H_7 物种数量较少, 原因是 CH、 CH_2 、 C_2H 物种相对不稳定, 且 C_2H_5 、 C_2H_6 、 C_3H_6 、 C_3H_7 物种 H/C 比较高。San Diego 燃烧模型中 C_5 以上的分子的裂解

集总反应与 C_3 及以下的烃类小分子的氧化反应与本文 ReaxFF MD 模拟结果一致。

Gao 等^[27]通过激波管实验与 RMG 反应路径生成结合的方法获得的 JP-10 燃烧反应机理模型约含 700 个物种、15 000 个反应。JP-10 分子热解阶段会生成包含环戊烯、环己烯和芳香环结构的分子,并伴随着 C_2H_4 、 C_2H_3 、 C_2H_2 、 C_3H_3 、H、 H_2 分子或自由基的生成,其物种类型与本文的 ReaxFF MD 模拟结果基本一致。区别在于模拟得到的芳烃数量极少,含氧产物的反应路径有所不同,模拟发现 JP-10 还存在裂解生成 C_5 、 C_8 链烃分子的重要路径。

清华大学 Zhong 等^[28]结合 San Diego 燃烧模型和 Gao 模型,通过燃烧弹实验获得的 JP-10 燃烧模型包括 189 个物种和 1 287 个反应。 C_5 以上大分子的反应机理中包含 C_6H_6 分子脱氢、氧化生成 C_6H_5O 与 CO 的反应路径。其他热解阶段的产物主要为苯、环戊二烯、环戊烯、1,3-戊二烯、 C_4H_6 、 C_3H_3 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CH_3 和 H,与本文结果一致。不同的是,文献[28]的敏感性分析结果显示层流火焰主要受 C_0 - C_3 反应控制, CH_3 加 H 生成 CH_4 的链终止反应较为重要,点火延迟则不仅由 C_0 - C_3 控制,也与 JP-10 和热解初级产物的反应有关。与本文结果的差异主要体现在 CH_3 的反应上,本文的 JP-10 裂解模拟发现 CH_3 与 H 生成较晚,常见于 JP-10 已完全裂解成 C_5 及以下大小的分子之后,相对于表 4 中的反应重要性较低。天津大学 Jiang 等^[29]基于 HyChem 理论^[30]提出了改进后的 JP-10 的燃烧模型,包括 127 个物种和 866 个反应。本文模拟结果得到的 JP-10 热解主要产物中 C_6H_6 和 C_7H_8 分子数量较少,其他热解产物如 H、 CH_3 、 C_3H_3 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_5H_6 与文献[29]的模型基本一致。文献[29]认为其改进的模型预测能力体现为增加了醛类氧化中间产物(甲醛与乙醛),与本文 ReaxFF MD 结果中乙烯醛与甲醛分别是 C_2 和 C_1 氧化路径的重要物种大体一致。文献[29]通过层流火焰和点火延迟的敏感性分析指出 H 和 O_2 生成 HO 以及 CO 和 HO 生成 CO_2 和 H 的反应较为重要,本文模拟发现更多的机理细节,即 JP-10 氧化过程中 H 与 O_2 先生成 HO_2 、再生成 OH,且生成 HO_2 的反应释热量占主导地位,同时 CO 与 HO 生成 CO_2 与 H 的反应也是重要的释热反应。

ReaxFF MD 模拟获得的反应数量和种类繁多,尤其是在活性自由基较多的氧化体系中,因此模拟结果能较好地覆盖已有文献中提到过的物种与反应。但本文提出的反应机理是基于反应数量和能量排序所总结获得,并且为了减少计算代价设置的模拟温度和压力较高。因此本文仍存在与文献不一致的结果,如热解阶段芳香烃的生成反应、 C_5 以上烃分子的氧化反应、 CH_3 自由基的相关反应等。本工作的模拟结果在反应路径上也提供了新的认识,如 C_{10} 物种到 C_5 物种裂解的反应路径; C_0 机理中 O_2 与 H 生成 HO 自由基的多步反应路径; C_1 - C_3 机理中 C_2 机理相对复杂与重要。

3 结论

本文利用 ReaxFF MD 对 JP-10 的热解和氧化模拟分别获得了主要的反应种类和能量贡献。升温模拟结果表明:2 600 K 之前 JP-10 氧化体系裂解吸热反应占主导,开环反应是热解前期的主要吸热来源,约占总吸热量的 64%;2 600 K 之后,脱氢和深度裂解反应是此时的主要吸热来源,但由于热解产物被逐渐氧化,脱氢和深度裂解的吸热反应会与氧化放热反应竞争,使得体系整体呈放热。氧化阶段初期先发生 C_0 物种反应,即 H 和 O_2 生成 HO_2 、 HO_2 生成 HO 以及 HO 加氢生成 H_2O ,其放热量占主导地位,约占总放热量的 54%。随后 C_3 及以下的烃类小分子才逐渐被氧化生成 H_2O 和 CO_2 , H_2O 相比 CO_2 生成较早。模拟得到的主要热解产物和氧化小分子中间产物能较好地覆盖已有文献结果。本工作提出的对 ReaxFF MD 模拟结果进行反应热分析的方法有助于识别燃料燃烧的重要反应路径及认识相应的吸热与放热反应机理。

参考文献

- [1] 刘大响,金捷. 21 世纪世界航空动力技术发展趋势与展望[J]. 中国工程科学, 2004, 6(9): 1-8.
LIU D X, JIN J. The development trends and prospect of world aeropropulsion technology in the 21st century [J]. Strategic Study of CAE, 2004, 6(9): 1-8.
- [2] 符全军,燕珂,杜宗罡,等. 吸热型碳氢燃料研究进展[J]. 火箭推进, 2005, 31(5): 32-36.
FU Q J, YAN K, DU Z G, et al. Research progress of

- endothermic hydrocarbon fuels [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2005, 31(5): 32-36.
- [3] EDWARDS T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion; 1903-2003 [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1089-1107.
- [4] 王镜淇, 王成刚, 陈雪娇, 等. RBCC 组合动力用液体推进剂研究进展 [J]. *火箭推进*, 2022, 48(6): 101-112.
- WANG J Q, WANG C G, CHEN X J, et al. Research progress of liquid propellant development for RBCC engine [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2022, 48(6): 101-112.
- [5] 熊中强, 米镇涛, 张香文, 等. 合成高密度烃类燃料研究进展 [J]. *化学进展*, 2005, 17(2): 359-367.
- XIONG Z Q, MI Z T, ZHANG X W, et al. Development of synthesized high-density hydrocarbon fuels [J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17(2): 359-367.
- [6] 杜宗罡, 史雪梅, 符全军. 高能液体推进剂研究现状和应用前景 [J]. *火箭推进*, 2005, 31(3): 30-34.
- DU Z G, SHI X M, FU Q J. Development status and prospect of higher energy liquid propellant [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2005, 31(3): 30-34.
- [7] 周劲松, 冯渐超, 张志勇, 等. 环戊二烯合成巡航导弹用高密度烃燃料 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2003, 1(2): 17-21.
- ZHOU J S, FENG J C, ZHANG Z Y, et al. Synthesis of high density hydrocarbon fuel from cyclopentadiene for cruise missile [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 1(2): 17-21.
- [8] 焦燕, 冯利利, 朱岳麟, 等. 美国军用喷气燃料发展综述 [J]. *火箭推进*, 2008, 34(1): 30-35.
- JIAO Y, FENG L L, ZHU Y L, et al. Review of American military jet fuels development [J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2008, 34(1): 30-35.
- [9] 邢燕, 方文军, 谢文杰, 等. 吸热型碳氢燃料模型化合物在超临界条件下的裂解及热沉测定 [J]. *化学学报*, 2008, 66(20): 2243-2247.
- XING Y, FANG W J, XIE W J, et al. Thermal cracking and heat sink measurement of model compounds of endothermic hydrocarbon fuels under supercritical conditions [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(20): 2243-2247.
- [10] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: A reactive force field for hydrocarbons [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [11] CHENOWETH K, VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, et al. Initiation mechanisms and kinetics of pyrolysis and combustion of JP-10 hydrocarbon jet fuel [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(9): 1740-1746.
- [12] HAN S, LI X X, ZHENG M, et al. Initial reactivity differences between a 3-component surrogate model and a 24-component model for RP-1 fuel pyrolysis evaluated by ReaxFF MD [J]. *Fuel*, 2018, 222: 753-765.
- [13] ZHAO P, HAN S, LI X X, et al. Comparison of RP-3 pyrolysis reactions between surrogates and 45-component model by ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7176-7187.
- [14] ASHRAF C, SHABNAM S, JAIN A, et al. Pyrolysis of binary fuel mixtures at supercritical conditions: A ReaxFF molecular dynamics study [J]. *Fuel*, 2019, 235: 194-207.
- [15] LELE A, KWON H, GANESHAN K, et al. ReaxFF molecular dynamics study on pyrolysis of bicyclic compounds for aviation fuel [J]. *Fuel*, 2021, 297: 120724.
- [16] KWON H, LELE A, ZHU J Q, et al. ReaxFF-based molecular dynamics study of bio-derived polycyclic alkanes as potential alternative jet fuels [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118548.
- [17] ZHENG M, LI X X, GUO L. Algorithms of GPU-enabled reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2013, 41: 1-11.
- [18] LIU J, LI X X, GUO L, et al. Reaction analysis and visualization of ReaxFF molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2014, 53: 13-22.
- [19] LI X X, ZHENG M, REN C X, et al. ReaxFF molecular dynamics simulations of thermal reactivity of various fuels in pyrolysis and combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15): 11707-11739.
- [20] LIU H, LIANG J H, HE R N, et al. Overall mechanism of JP-10 pyrolysis unraveled by large-scale reactive molecular dynamics simulation [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 237: 111865.
- [21] SENFTLE T P, HONG S, ISLAM M M, et al. The ReaxFF reactive force-field: Development, applications and future directions [J]. *NPJ Computational Mathematics*, 2016, 2: 15011.
- [22] MAO Q, FENG M Y, JIANG X Z, et al. Classical and reactive molecular dynamics: Principles and applications in combustion and energy systems [J]. *Progress in Ener-*

- gy and Combustion Science, 2023, 97: 101084.
- [23] QIN X M, XIE H J, YUE L, et al. A quantum chemistry study on thermochemical properties of high energy-density endothermic hydrocarbon fuel JP-10 [J]. Journal of Molecular Modeling, 2014, 20(4): 2183.
- [24] ZEHE M J, JAFFE R L. Theoretical calculation of jet fuel thermochemistry. 1. tetrahydrodicyclopentadiene (JP10) thermochemistry using the CBS-QB3 and G3 (MP2)//B3LYP methods [J]. The Journal of Organic Chemistry, 2010, 75(13): 4387-4391.
- [25] CHENOWETH K, VAN DUIN A C T, GODDARD W. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(5): 1040-1053.
- [26] LI S, VARATHARAJAN B, WILLIAMS F. Chemistry of JP-10 ignition [J]. AIAA Journal, 2001, 39: 2351-2356.
- [27] GAO C W, VANDEPUTTE A G, YEE N W, et al. JP-10 combustion studied with shock tube experiments and modeled with automatic reaction mechanism generation [J]. Combustion and Flame, 2015, 162(8): 3115-3129.
- [28] ZHONG B J, ZENG Z M, ZHANG H Z. An experimental and kinetic modeling study of JP-10 combustion [J]. Fuel, 2022, 312: 122900.
- [29] JIANG H P, SHEN W, BAI S J, et al. Revised HyChem modeling combustion chemistry of air-breathing high-energy density jet fuel: JP-10 [J]. Combustion and Flame, 2023, 248: 112578.
- [30] WANG H, XU R, WANG K, et al. A physics-based approach to modeling real-fuel combustion chemistry-I. evidence from experiments, and thermodynamic, chemical kinetic and statistical considerations [J]. Combustion and Flame, 2018, 193: 502-519.