

DOI: 10.19666/j.rlfed.202404077

基于 ReaxFF-MD 与 TG-IR 探究充油电缆中 烷基苯绝缘油热解机理

刘志峰¹, 杨伟琪², 廖建平¹, 朱志平², 汪红梅²

(1.南方电网超高压输电公司电力科研院, 广东 广州 510663;

2.长沙理工大学化学化工学院, 湖南 长沙 410114)

[摘要] 海底充油电缆的安全稳定运行至关重要, 但内部的十二烷基苯 (DDB) 绝缘油在热故障导致的局部高温下会快速热解和产气。基于反应分子动力学模拟 (ReaxFF-MD) 和热重-红外光谱 (TG-IR) 实验, 对十二烷基苯绝缘油的热解和产气过程进行探究。热解模拟结果表明: 十二烷基苯分子初始裂解反应主要为 C—C 键的断裂产生长链大分子, 后逐渐热解产生小烷基自由基和烯烃分子, DDB 最终会热解为侧链为 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 基团的短链烷基苯分子。热解过程中主要特征气体为 C_2H_4 、 H_2 、 CH_4 , 与 IR 实验结果相同, 特征气体生成的主要反应机理分别为: β 位 C—C 键的断裂、加氢反应和脱氢反应; $\cdot\text{H}$ 自由基攻击其他自由基上的 H 原子; 甲基自由基 ($\cdot\text{CH}_3$) 与游离的氢 ($\cdot\text{H}$) 自由基反应。动力学结果表明 TG 实验与 ReaxFF-MD 的活化能分别为 86.606 kJ/mol 以及 99.867 kJ/mol, 相近的活化能进一步验证了仿真结果的合理性。研究结论为深入了解十二烷基苯绝缘油的裂解和产气机理提供了理论支持。

[关键词] 十二烷基苯; 热解; 产气; ReaxFF-MD; TG-IR; 反应机理

[引用本文格式] 刘志峰, 杨伟琪, 廖建平, 等. 基于 ReaxFF-MD 与 TG-IR 探究充油电缆中烷基苯绝缘油热解机理[J]. 热力发电, 2024, 53(12): 151-160. LIU Zhifeng, YANG Weiqi, LIAO Jianping, et al. Probing the pyrolysis mechanism of alkylbenzene insulating oil in oil-filled cables based on ReaxFF-MD and TG-IR[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(12): 151-160.

Probing the pyrolysis mechanism of alkylbenzene insulating oil in oil-filled cables based on ReaxFF-MD and TG-IR

LIU Zhifeng¹, YANG Weiqi², LIAO Jianping¹, ZHU Zhiping², WANG Hongmei²

(1.Electric Power Research Institute of Southern Power Grid EHV Transmission Company, Guangzhou 510663, China;

2.College of Chemistry and Chemical Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: The safe and stable operation of submarine oil-filled cables is critical, but the internal dodecylbenzene (DDB) insulating oil is subject to rapid pyrolysis and gas production at localized high temperatures due to thermal faults. Against this issue, the pyrolysis and gas production processes of dodecylbenzene insulating oil are investigated based on reactive molecular dynamics simulations (ReaxFF-MD) and thermogravimetric-infrared spectroscopy (TG-IR) experiments. The pyrolysis simulation results show that, the initial cracking reaction of the dodecylbenzene molecule is mainly the breaking of C—C bond to produce long-chain macromolecules, and then the gradual pyrolysis produces small alkyl radicals and olefinic molecules, and the DDB will eventually be pyrolyzed to the short-chain alkylbenzene molecules with the side chains of $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, $\cdot\text{CH}_3$ and $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ groups. The

收稿日期: 2024-04-19

基金项目: 南方电网超高压输电公司科技项目 (CGYKJXM20220080); 湖南省教育厅科学研究重点项目 (23A0269); 湖南省学位与研究生教学改革研究项目 (2021JGYB133)

Supported by: Science and Technology Project of Southern Power Grid Ultra High Voltage Transmission Company (CGYKJXM20220080); Scientific Research Key Project of Hunan Provincial Department of Education (23A0269); Research Project of Degree and Postgraduate Teaching Reform in Hunan Province (2021JGYB133)

第一作者简介: 刘志峰 (1995), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为电力化学, 1412149786@qq.com。

通信作者简介: 朱志平 (1963), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电力化学, zhuzp@csust.edu.cn。

main characteristic gases during pyrolysis are C_2H_4 , H_2 , and CH_4 , which are the same as the results of IR experiments, and the main reaction mechanisms for the generation of the characteristic gases are: (i) the breaking of the C—C bond at the β -position, the hydrogenation reaction, and the dehydrogenation reaction; (ii) the attack of $\cdot H$ radicals to the H atoms on other radicals; and (iii) the reaction of the methyl radicals ($\cdot CH_3$) with the free hydrogen ($\cdot H$) radicals, respectively. The kinetic results show that the activation energies of the TG experiment and ReaxFF-MD are 86.606 kJ/mol as well as 99.867 kJ/mol, respectively, and the similar activation energies further validate the reasonableness of the simulation results. The study conclusion provides theoretical support for deep understanding of the cracking and gas production mechanism of dodecylbenzene insulating oil.

Key words: dodecylbenzene; pyrolysis; gas production; ReaxFF-MD; TG-IR; reaction mechanism

充油电缆具有耐压强度高、性能稳定、寿命长等优点,目前仍是海底电缆、过江电缆等高电压、大容量场合的首选电缆,如广东—海南联网 500 kV、广州抽水蓄能 4 回 500 kV 等工程。国内充油电缆的绝缘油一般为软质十二烷基苯 (DDB) [1-5]。充油电缆在运行过程中,其绝缘油会受到热[6-8]等因素的影响,加速十二烷基苯裂化和产气速率,导致绝缘性能降低,影响电力设备安全稳定运行。因此研究烷基苯在热应力下的热解过程,并分析烷基苯绝缘油特征气体的产气路径,将对充油电缆绝缘领域具有重要意义。

国内外学者从宏观角度研究了十二烷基苯绝缘油在热作用下的劣化和产气规律。英国南安普敦大学的 Hosier 等人 [9-10] 进行了十二烷基苯绝缘油在不同温度下的热老化实验,利用红外光谱证明了芳香酮和脂肪族羧酸主要是在老化的十二烷基苯上形成的。廖建平等人 [6] 则是利用溶解气体分析 (DGA) 技术对十二烷基苯绝缘油在不同温度下的热解产气进行分析,研究结果表明在热场的作用下,标志性气体为 C_2H_4 、 CH_4 和 H_2 。目前十二烷基苯绝缘油的现有相关研究较少,并且主要是研究十二烷基苯绝缘油在老化过程中理化电气性能的变化,缺乏对其在微观结构方面的探究,不能确切地对热故障下十二烷基苯绝缘油的热解机理和产气规律进行解释。

近些年来,学科之间交叉的加深 [11], 计算化学备受关注。在电气用油学科中利用反应力场 [12] (reactive force field, ReaxFF) 进行分子动力学模拟 (molecular dynamics, MD) 实验,其计算精度高,运算量少,现已经成为研究油类等物质热解 [13-15] 过程的主流方法之一。Cong 等人 [16] 利用 ReaxFF-MD 模拟研究了铜对绝缘油裂化的催化机理。Arvelos 等人 [17] 对环己酮进行热解模拟,利用模拟来证实了实验的反应路径。郑含博等 [18] 利用密度泛函理论 (DFT) 和 ReaxFF-MD 对棕榈油的热故障进行了微观机理研究,分析了热解过程中氢键的数量变

化,揭示了天然酯绝缘油耐用性高的原因。这些成功的案例为利用 ReaxFF-MD 模拟对研究油类物质热解机理奠定了基础。此外还有学者利用 TG-IR 相结合的方法来研究物质的分子组成 [19-20] 以及热解路径 [21] 之间的关系,并结合 ReaxFF-MD 来研究物质的热解机理 [22]。

本文利用 ReaxFF-MD 来模拟十二烷基苯绝缘油在热场下的热解过程和产气规律,并结合 TG-IR 测试对其进行验证。研究温度对十二烷基苯绝缘油热解的影响,并将其模拟结果与实验热解产气规律 [6] 和热分析实验结果进行对比。此外,还利用 DFT 方法计算十二烷基苯绝缘油模型的键解离能 (BDE),对十二烷基苯绝缘油初始热解进行分析。

1 理论和实验

1.1 ReaxFF 反应力场简介

ReaxFF 反应力场最早是由 Van Duin 在 2001 年提出,其能量函数如式(1)所示,该方法综合了量子力学 (QM) 和分子力学 (MM),依据键级 (BO) 的大小对 2 个原子之间是否成键进行判断,通常 $BO \geq 0.3$ [23] 时,则认为原子之间形成了化学键。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{Coulomb}} + E_{\text{lp}} \quad (1)$$

式中: E_{bond} 为键能; E_{lp} 为孤对电子能量项; E_{over} 和 E_{under} 分别为矫正项中的过配位和欠配位原子能量; E_{val} 为键角能量项; E_{pen} 为修正函数; E_{tors} 为扭转角能量项; E_{conj} 为共轭效应能量项; E_{vdWaals} 为范德华相互作用; E_{Coulomb} 为库仑相互作用。ReaxFF 力场通过计算当前时刻的势能来计算出下一个时刻原子键的距离和键能,进而得出下个时刻原子间化学键的断裂和生成情况 [24]。

1.2 键能计算

本文使用 DFT 法对十二烷基苯结构的侧链进行键的解离能 (BDE) [25] 计算,由于仅是对单个分子进

行计算,因此计算过程不需要添加弥散函数。计算使用应用广泛的杂化泛函 B3LYP,为了保证计算的精度,最终选择 6-311G 基组^[26],计算的原理^[27]如下:

$$\text{BDE}(A-B) = H(\cdot A) + H(\cdot B) - H(A-B) \quad (2)$$

式(2)右侧 3 项分别对应片段的生成焓。本文中所有的量子化学计算均在 Gaussian 09 程序中进行。

1.3 反应动力学模拟

本文选取侧烷基链不带支链的软质十二烷基苯绝缘油进行模拟,单个十二烷基苯绝缘油分子如图 1 所示,图中白色为 H,灰色为 C。具体操作如下:

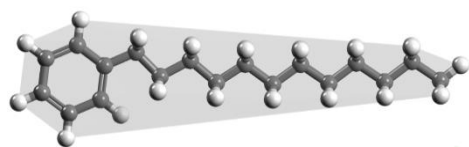


图 1 十二烷基苯的分子结构
Fig.1 Molecular structure of dodecylbenzene

1) 建模 构建一个含有 40 个烷基苯绝缘油分子、密度为 0.400 g/cm³ 的周期性盒子,再进行 500~800 K 的退火处理,然后在 298 K 的温度下,依次进行 50 ps 的 100.00 MPa 和 0.1 MPa 压强的结构弛豫,最终得到的模型边长为 26.74 Å,体系密度为 0.856 g/cm³,与实际密度 0.859 g/cm³ 接近,然后通过 N (粒子数) V (体积) T (温度) 的正则系统,在温度 298 K 的条件下进行 100 ps 的动力学平衡,平衡后的体系如图 2 所示。

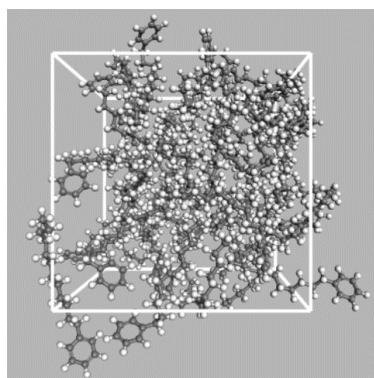


图 2 温度 298 K 下十二烷基苯绝缘油模型
Fig.2 Dodecylbenzene insulating oil model at 298 K

2) 升温热解模拟 利用 LAMMPS 软件进行升温速率为 20 K/ps 非等温热解,势函数文件选择 CHO2016.ff^[28],升温范围为 300~3 000 K,模拟过程中步长为 0.20 fs,达到 3 000 K 后再进行 10 ps 的恒温热解,并利用 reaxff/species 和 reaxff/bonds 等命令对热解过程中的产物和化学键的变化进行

统计分析,同时使用 Auto RMA 对得到的 bond 文件进行分析^[29]。

3) 恒高温热解模拟 为了研究温度对十二烷基苯绝缘油裂化的影响,选择 NVT 系统进行 2 000、2 200、2 400、2 600、2 800 K 的恒高温热解动力学模拟实验,控温方法为 Berendsen 法,步长设为 0.25 fs,模拟时长设为 100 ps,每 1 000 步输出为 1 帧,其他设置与上文一致。

模拟温度高于烷基苯绝缘油过热分解的实际温度主要是因为计算能力的限制,模拟时间尺度(皮秒级)远小于实验中的反应时间(秒级)。根据阿伦尼乌斯方程和 Sorensen 等人^[30]提出的“温度加速反应动力学”理论,提高反应温度会大大提高反应速率,特别是对于具有较高能垒的反应,并且升高温度对反应机制和反应产物的影响较小。此外,之前的 ReaxFF-MD 研究^[19,31-32]表明,提高温度只会加快反应速率,增加分子和中间体间碰撞次数,温度的升高不会影响热解过程。因此,本文选择 2 000~3 000 K 区间温度进行十二烷基苯的热解过程,此区间既可以降低烷基苯热解反应体系的计算成本,又可以保证烷基苯分子热解过程中的反应可以被 Auto RMA 软件所追踪到。

1.4 TG-IR 实验

烷基苯绝缘油的 TG-IR 实验中样品采用 5 mg 未老化的十二烷基苯绝缘油(产自英国普睿司曼公司),使用热重分析仪(TGA 8000)进行热重分析,热解过程中释放的气态产物则由 FTIR(Spectrum 3)在线监测,这些仪器均是由 PerkinElmer Company, USA 公司生产。TG 过程升温速率为 20 °C/min,升温范围为 50~300 °C,吹扫气和保护气均为氮气;FTIR 过程为实时扫描,扫描波长范围为 4 000~400 cm⁻¹;设置气体传输管的温度为 250 °C,以防止挥发性产物的冷凝。

2 结果分析与讨论

2.1 升温热解模拟结果

升温速率 20 K/ps 时十二烷基苯模型热解温度及其分子数目的变化如图 3 所示。由图 3 可知:十二烷基苯分子在 84.4 ps、2 008.02 K 处开始逐渐热解,84.4 ps 前其分子数目并未发生变化,在 129.4 ps 时全部热解,此时的温度为 2 858.02 K;产生的气体小分子主要为 C₂H₄、H₂、CH₄、C₃H₆ 以及 C₃H₈,而 C₂H₆ 和 C₂H₂ 分子出现量相对较少,且仅在末尾阶段才被观察到。由此可见十二烷基苯分子在受热

分解过程中的特征气体是 C_2H_4 、 H_2 、 CH_4 ，并且热解过程中会产生中长链的中间体如图 4 所示。

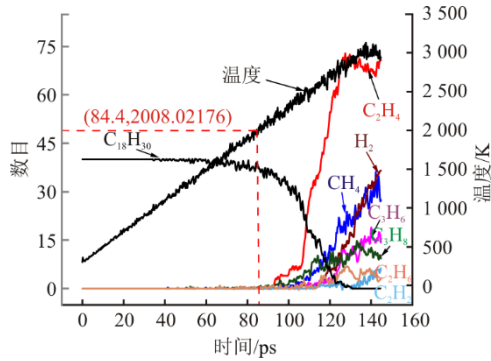


图 3 升温速率 20 K/ps 时十二烷基苯模型热解温度及其分子数目的变化

Fig.3 Changes of pyrolysis temperature and molecular number of dodecylbenzene model at heating rate of 20 K/ps

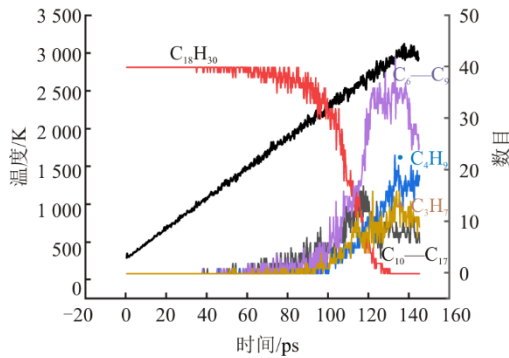


图 4 升温过程中体系大分子与重要自由基的数目变化

Fig.4 Changes of the number of macromolecules and important free radicals in the system during heating process

气体小分子的产生时间比十二烷基苯分子开始热解时间晚 10 ps 左右，并且 C_2H_4 分子数目在 106 ps (2 433 K) 之后才开始剧烈增加。因此可以得出十二烷基苯在热解过程中是先裂解成为长链分子，然后随着热解的进行再裂解成为短链分子。此外，整个热解过程，十二烷基苯的裂解速度和特征气体分子的生成速率都是随着温度的升高而逐渐加快，随着温度的升高，裂解产物迅速增加，短链分子不断积累。

观察图 4 可见，在 20 K/ps 的升温热解过程中伴随着十二烷基苯分子的逐渐裂解，热解前期逐渐产生 C_{10} — C_{17} 的长链分子，在 116 ps 达到峰值 15，并在达到峰值之后开始逐渐减少。 C_6 — C_9 则是带有苯环的分子，在热解过程中苯环在达到 3 000 K 之前稳定存在，说明十二烷基苯分子在热解过程中主要是烷基侧链的断裂。此外还对短链自由基进行统

计，发现其中 $\cdot C_4H_9$ 以及 $\cdot C_3H_7$ 自由基的在热解的过程中先是平稳增加，随后分别稳定在 17 以及 10，证明该自由基是热解过程中十分重要的一种中间体。

2.2 恒高温热解分析

对于恒高温热解过程，主要分析十二烷基苯分子的热解以及短链气态小分子的变化。

2.2.1 恒高温热解过程分析

不同温度下十二烷基苯随着时间的变化如图 5 所示。由图 5 可知，温度对十二烷基苯的热裂解速率有显著的影响，随着温度的升高十二烷基苯的裂解速度呈现出快速增长的趋势。在模拟到 100 ps 时，2 000 K 和 2 200 K 温度下分别还剩余 25 个和 11 个十二烷基苯分子，而 2 400、2 600、2 800 K 分别在 68、26、15 ps 完成 40 个十二烷基分子的热解（在此认为当十二烷基苯分子的个数低于 2 个的时候已完全热解）。不同温度下短链分子 C_1 — C_4 数目变化如图 6 所示。

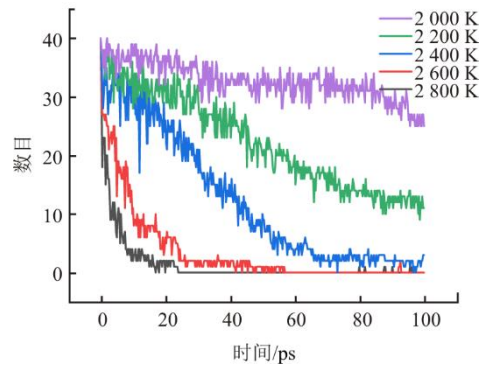


图 5 不同温度下十二烷基苯随着时间的变化

Fig.5 Change of dodecylbenzene with time at different temperatures

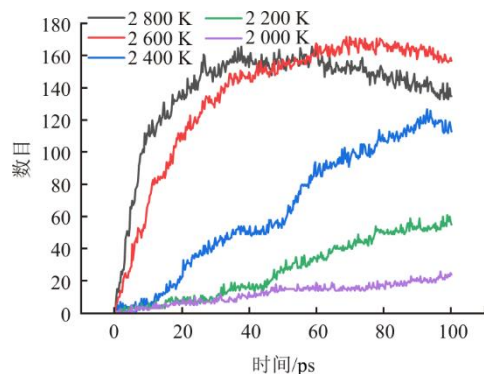


图 6 不同温度下短链分子 C_1 — C_4 数目变化

Fig.6 Changes in the number of short-chain molecules C_1 — C_4 at different temperatures

由图 6 可知：当温度范围为 2 000 ~2 400 K 时，在 100 ps 的热解过程中，气态分子都呈上升趋势，

并未达到峰值,这是因为在皮秒级的时间尺度中,此范围属于中温过热范畴,分子间的碰撞以及十二烷基苯自身的热解速率都是较为缓慢的;当温度达到 2 600 K 和 2 800 K 时,分别在 68.75 ps 时到达峰值 172 和 36.5 ps 时达到峰值 165,随后数目相对平稳。

不同温度下 C_2H_4 分子的数目变化如图 7 所示。从图 7 对 C_2H_4 的分析可以看出,在温度范围 2 000~2 600 K 时,其产气速率随温度的升高而增大,而 2 800 K 温度下, C_2H_4 的气体数目达到峰值之后呈现逐渐减少的趋势,可能是因为温度过高,导致其双键的不稳定性加剧,会发生双键与自由基加成反应。对 H_2 分子进行了统计,具体如图 8 所示。

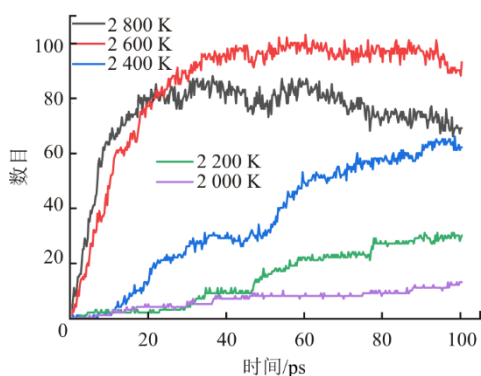


图 7 不同温度下 C_2H_4 分子的数目变化
Fig.7 Change of C_2H_4 molecule numbers at different temperatures

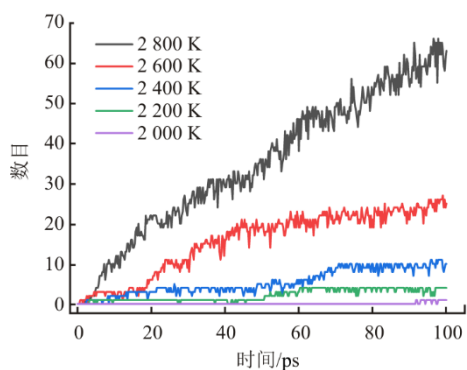


图 8 不同温度下 H_2 分子的数目变化
Fig.8 Change of H_2 molecule numbers at different temperatures

由图 8 可知,温度越高,则其分子数目越多,并都没有达到峰值,这是因为模拟的体系中还有很多游离的 $\cdot H$,温度越高,会加剧分子运动,增大 $\cdot H$ 基团与其他自由基的碰撞,从而加速热解反应。对 C_1 (代表 $\cdot CH_3$ 和 CH_4) 进行统计,结果如图 9 所示。由图 9 可知,其整体变化趋势与 H_2 的变化趋势一样,其数目与温度和时间呈现正比。对 C_2H_2 进行

统计发现其仅在 2 600 K 以及 2 800 K 热解温度下出现,并且数目低于 10。由此可知十二烷基苯分子在热应力的作用下产生的特征气体为 CH_4 、 H_2 和 C_2H_4 。

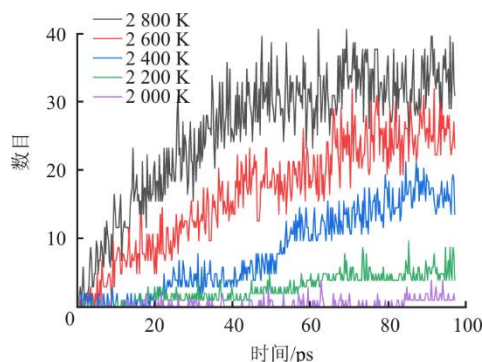


图 9 不同温度下 C_1 分子的数目变化
Fig.9 Change of C_1 molecule numbers at different temperatures

此外对最终产物进行分析,发现热解到 100 ps 时,体系中仍存在大量的苯环,这是因为苯环自身的由于共轭效应使其 $C-H$ 和其 $C-C$ 键键能较大^[33],不易进行脱氢以及开环反应,因此十二烷基苯绝缘油自身在热解时,主要是侧烷烃链进行解离热解以及脱氢反应,为此利用 DFT 法计算十二烷基苯的侧烷基链上各个 $C-C$ 键的解离能 (BDE) 大小如图 10 所示,键的标号从靠近苯环开始依次是 1—12,图中的十二烷基苯结构是利用 B3LY/6-311G 基组结构优化之后得到的,最靠近苯环的碳与苯环所处同一个平面中,其他的碳分子则是与苯环呈一定夹角。由分析计算结果可知:在 1 处的 $C-C$ 键的 BDE 达到 409.572 kJ/mol,这是因为该键会受到苯环 $\pi-\pi$ 键共轭效应的影响,使其更加稳定;2 处和 12 处的 BDE 会略大于其他键,这是因为 2 处依旧会受到苯环分子的影响,而 12 处作为烷基链末端,受其他分子的影响比较小。

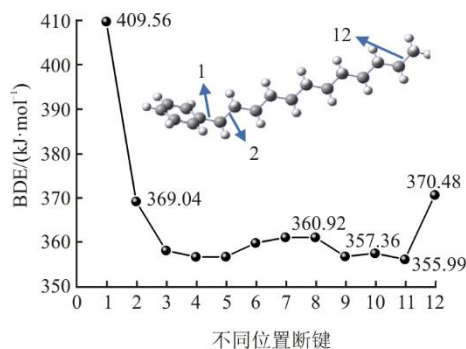


图 10 十二烷基苯侧链上不同位置 $C-C$ 键的 BDE
Fig.10 BDE of $C-C$ bonds at different positions on the side chain of dodecylbenzene

2.2.2 特征气体热解路径分析

借助 Auto RMA 可视化软件对 2 600 K 温度下进行反应分子动力学得到的 bond 文件进行分析^[34], 可以得到各个阶段的反应路径, 将得到的结果进行统计分析, 得到特征气体 C₂H₄、H₂ 以及 CH₄ 的产生和消耗路径如图 11 所示。从图 11a)可知, C₂H₄ 的生成路径可分为 4 类: 1) 烷烃类基团发生 β 位 C—C 键的断裂, 如·C₄H₉→·C₂H₅+C₂H₄, 这是产生 C₂H₄ 的主要路径, 占比达到 67%; 2) 短链烷基苯分子的侧链发生断裂; 3) ·C₂H₅ 这一类分子的脱氢反应, 如·C₂H₅→C₂H₄+·H; 4) ·C₂H₃ 分子的加氢反

应, 如·C₂H₃+·H→C₂H₄。C₂H₄ 的消耗路径则为上述反应的逆反应。从图 11b)可知, H₂ 的生成路径主要为·H 自由基攻击气体分子与自由基上的 H 原子, 如·H+C₂H₄→·C₂H₃+H₂, 消耗路径主要是逆反应。从图 11c)可知, CH₄ 的主要产生路径是·H 与·CH₃ 自由基反应, 如·H+·CH₃→CH₄, 此外还有少量的烷烃自由基以及短链烷基苯自由基的 α 位 C—C 键断裂产生 CH₄ 分子。CH₄ 的消耗路径主要为·H 自由基攻击 CH₄, 如·H+CH₄→·CH₃+H₂, 此外还有 CH₄ 分子与其他烯烃类的自由基发生加成反应。

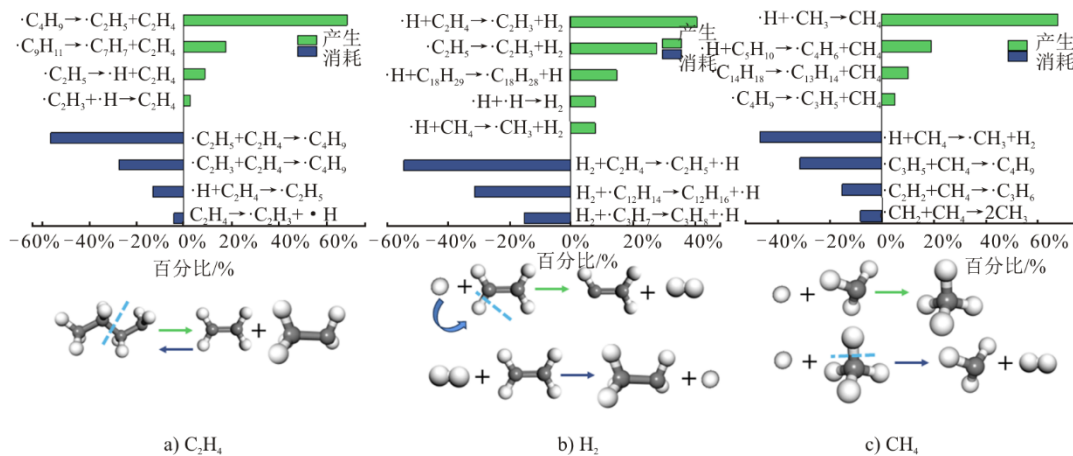


图 11 特征气态分子的生成和消耗路径统计

Fig.11 Statistics of generation and consumption paths of characteristic gaseous molecules

2.3 TG-IR 结果分析

2.3.1 TG 曲线与非等温热解动力学分析

活化能 (E_a) 是决定化学反应速率的内因, 利用 TG 过程中的失重曲线以及非等温热解中的主体反应物的质量变化曲线进行活化能的计算, 据以往的研究方法, 利用一级反应模型计算失重曲线的活化能^[35], 其动力学方程如式(3)所示:

$$\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

式中: α 为转化率, %; T 为温度, K; A 为指数前因子, min^{-1} ; R 为通用气体常数, $\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; β 为加热速率, K/min 。

热解发生的前期以及后期热解速率都较为缓慢, 因此计算活化能的转化率范围为 0.20%~0.85%, 即 TG 热解的温度范围为 414.00~467.12 K, 而 ReaxFF MD 的热解温度范围为 2 152~2 611 K, 计算的最终结果如图 12 所示, 可知其计算的活化能分别为 86.606 kJ/mol 及 99.867 kJ/mol, 此外, 在给定温度范围内, ReaxFF MD 模拟得出的烷基苯热解

失重曲线与 TG 实验数据非常吻合。

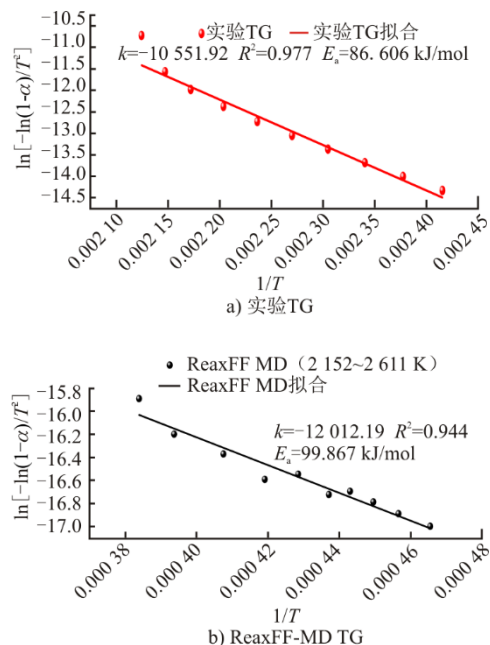


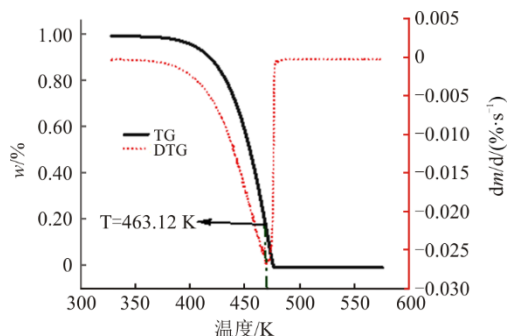
图 12 实验 TG 与 ReaxFF MD 反应模型拟合图
Fig.12 Fitting diagram of experimental TG and ReaxFF MD reaction model

由此可表明尽管 ReaxFF MD 的模拟温度和时间尺度与热重实验中不同,但在各自的温度区间内,2 个实验得到的热力学结果吻合良好,这一发现进一步验证了,升高温度仅是加速原子之间的碰撞,对反应机理的研究影响不大。

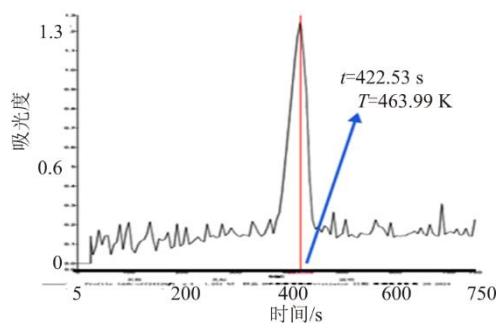
2.3.2 气体红外结果分析

TG-IR 联用过程中的热重以及红外数据如图 13 所示。从图 13a)中可以看出,烷基苯绝缘油达到最大热解速率时对应的温度为 463.12 K,该温度与图 13b)中达到最大吸光度时的时间相同,此时三维红外谱图中的也出现最大透光率,对此,将该温度附近的红外光谱进行分析,如图 13d)所示。图 13d)中可以观察到明显的红外峰变化:在 3000 cm^{-1} 附近出现明显的双峰,分别为 2866 cm^{-1} 和 2932 cm^{-1} ,分别对应着亚甲基以及亚甲基的 C—H 的对称伸缩振动以及非对称伸缩振动^[36]; 3032 cm^{-1} 和 3072 cm^{-1} 对应与不饱和双键相连接的 C—H 的振动^[37];而在 $1586\sim 1456\text{ cm}^{-1}$ 波长范围内的峰则是对应着芳香族的 C=C 以及大 π 键振动^[38];此外在 698 cm^{-1} 处有一个较为强烈的峰,该峰是顺式 RCH=CHR 结构中的 C—H 振动^[37]。

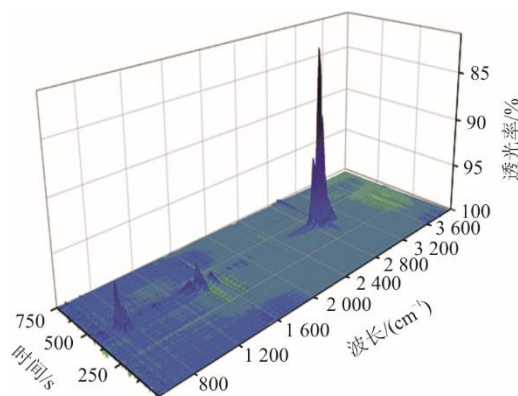
从红外光谱可知,烷基苯绝缘油在热解过程中会产生烷烃类以及烯烃类的气态小分子,苯环峰所占的峰面积比例要远低于甲基和烯烃类的基团峰面积,由此可知烷基苯绝缘油在热解过程中其侧链以及烷烃类自由基易发生持续断键热解反应。



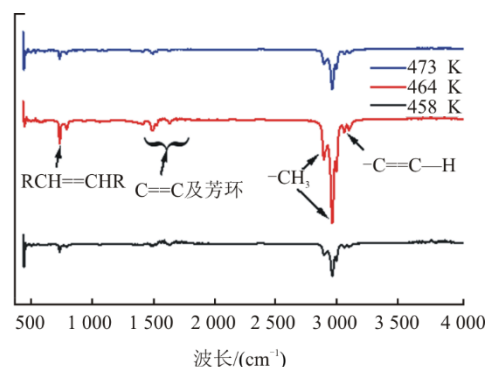
a) 烷基苯TG-DTG曲线



b) 红外测试过程中透射率吸光度变化



c) 三维红外光谱



d) 不同温度下红外光谱

图 13 烷基苯绝缘油 20 K/min 升温速率下 TG-IR 联用数据
Fig.13 TG-IR data of alkylbenzene insulating oil at heating rate of 20 K/min

2.4 十二烷基苯绝缘油热解机理分析

通过上述模拟计算以及 TG-IR 结果分析,得到十二烷基苯绝缘油热解的主要路径,对十二烷基苯绝缘油热解和产气机理进行阐述,十二烷基苯的热解机理如图 14 所示,其中红色分子为主要中间体,蓝色分子为主要产物。

十二烷基苯绝缘油在高温热故障下会发生侧链 C—C 键的断裂,这是因为碳氢键之间的键能要大于 C—C 键间的键能^[39],并且苯环开环所需的能量要远大于烷基侧链断裂所需的能量。由此可知十二烷基苯分子首先生成较大的烃基(如 $\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ 等)以及带有中长烷基链的烷基苯自由基(如 $\cdot\text{C}_{13}\text{H}_{19}$ 等);随着能量的积累,逐渐发生 C—C 以及 C—H 键的断裂,烃类自由基不断发生热解,产生 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 以及 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 等自由基。依据对产物的统计发现, $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 以及 $\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ 是裂解的过程中主要十分重要的中间体,该自由基的主要反应(图 14)为:断键产生 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 以及 C_3H_6 ;带有中长烷基链的烷基苯分子会不断发生侧链的断裂,最终形成苯环上带有 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 基团的短链烷基苯分子。

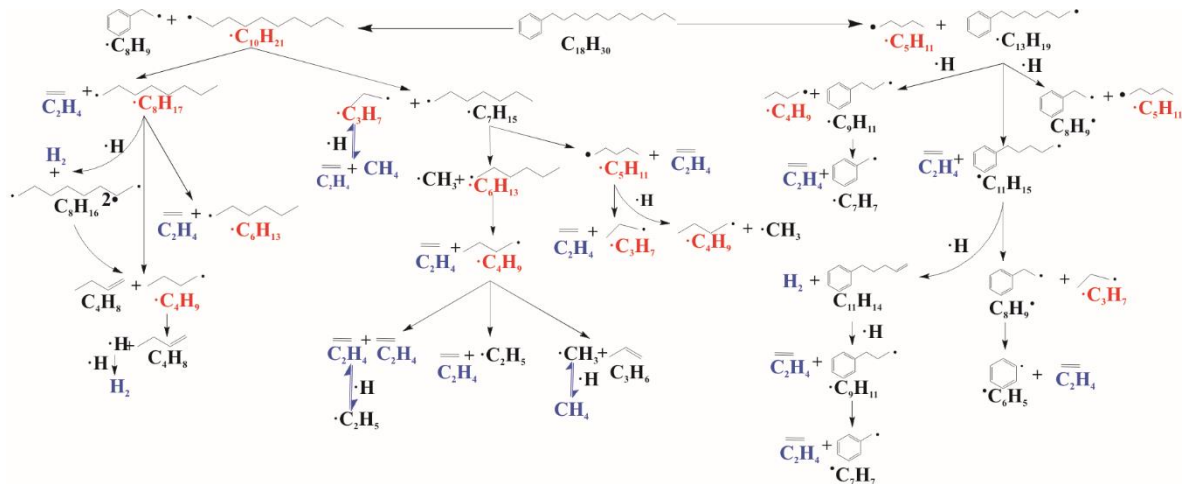


图 14 十二烷基苯热解机理
Fig.14 Pyrolysis mechanism diagram of dodecylbenzene

3 结 论

1) 根据模拟热解过程可知, 在皮秒级别时间尺度的热解过程中, 十二烷基苯分子的初始热解温度为 2 000 K 以上, 热解过程中, 先是 C—C 键的断裂产生长链分子, 后逐渐为 C—C 以及 C—H 断键产生小分子自由基, 十二烷基苯最终和逐渐热解为侧链为 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 和 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 基团的短链烷基苯分子。

2) 分析气体反应路径可知, $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 以及 $\cdot\text{C}_4\text{H}_9$ 是裂解的过程中主要十分重要的中间体, 其会发生 β 位 C—C 键的断裂, 产生气体小分子为 C_2H_4 、 H_2 、 CH_4 、 C_3H_6 以及 C_3H_8 。热解过程中的特征气体为 C_2H_4 、 H_2 、 CH_4 , 其生成的主要路径分别为: β 位 C—C 键的断裂、加氢反应和脱氢反应; $\cdot\text{H}$ 自由基攻击其他自由基上的 H 原子; 甲基自由基 ($\cdot\text{CH}_3$) 与游离的氢 ($\cdot\text{H}$) 自由基反应。

3) TG-IR 实验结果与 ReaxFF-MD 结合分析可知, 热重过程以及模拟过程的活化能分别为 86.606 kJ/mol 及 99.867 kJ/mol, 红外结果与模拟计算的结果相同, 相近的活化能与特征官能团进一步验证了仿真结果的合理性。本文有助于对十二烷基苯绝缘油裂解、产气过程的深入理解。

[参考文献]

- [1] 廖建平, 楚金伟, 高帆, 等. 海底电缆用烷基苯绝缘油的性能研究进展[J]. 绝缘材料, 2021, 54(10): 20-25.
LIAO Jianping, CHU Jinwei, GAO Fan, et al. Research progress on performance of alkylbenzene insulating oil for submarine cable[J]. Insulating Materials, 2021, 54(10): 20-25.
- [2] 常宪民, 王友功. 变压器油与十二烷基苯混合油的老

化特性[J]. 变压器, 1986(3): 27-31.

CHANG Xianmin, WANG Yougong. Aging characteristics of transformer oil mixed with dodecylbenzene[J]. Transformer, 1986(3): 27-31.

- [3] 赵良善. 国产十二烷基苯在高压变压器上应用的研究[J]. 绝缘材料通讯, 1988(5): 23-28.
ZHAO Liangshan. Study on the application of domestically produced dodecylbenzene on high voltage transformers[J]. Insulating Materials Newsletter, 1988(5): 23-28.
- [4] 吴庆华, 陈建康, 郑伟, 等. 中国首条 500 kV 海底电缆线路工程的设计[J]. 中国电业(技术版), 2014(10): 46-54.
WU Qinghua, CHEN Jiankang, ZHENG Wei, et al. Design of China's first 500 kV submarine cable line project[J]. China Electricity (Technical Edition), 2014(10): 46-54.
- [5] 韦华达. 十二烷基苯高压充油电缆合成油的研究与应用[J]. 绝缘材料通讯, 1980(2): 11-19.
WEI Huada. Research and application of synthetic oil for high voltage oil-filled cables with dodecylbenzene[J]. Insulating Materials Newsletter, 1980(2): 11-19.
- [6] 廖建平, 楚金伟, 高帆, 等. 烷基苯热解产气规律与基于 DGA 的充油电缆故障诊断[J]. 绝缘材料, 2021, 54(8): 109-114.
LIAO Jianping, CHU Jinwei, GAO Fan, et al. Pyrolysis gas production law of dodecylbenzene and fault diagnosis of oil-filled cable based on DGA[J]. Insulating Materials, 2021, 54(8): 109-114.
- [7] 王娟, 付龙飞, 王笑微, 等. 电力用油红外光谱检测技术[J]. 热力发电, 2024, 53(2): 177-183.
WANG Juan, FU Longfei, WANG Xiaowei, et al. Infrared spectroscopy detection technology for electric power oil[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(2): 177-183.
- [8] 周攀, 杨伟琪, 田晨, 等. 复合添加不同类型抗氧化剂对变压器油纸热老化性能的影响[J]. 热力发电, 2022, 51(8): 174-179.
ZHOU Pan, YANG Weiqi, TIAN Chen, et al. Influence of adding different antioxidants on thermal aging properties of transformer oil-paper insulation[J]. Thermal Power Generation, 2022, 51(8): 174-179.

- [9] HOSIER I L, VAUGHAN A, SUTTON S, et al. Chemical, physical and electrical properties of aged dodecylbenzene: thermal ageing of mixed isomers in air[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2007, 14(5): 1113-1124.
- [10] HOSIER I L, KOILRAJ J E A, VAUGHAN A S. Effect of aging on the physical, chemical and dielectric properties of dodecylbenzene[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2016, 23(6): 3389-3396.
- [11] 秦宁, 闵清, 李博, 等. 计算化学相关研究进展[J]. 交叉科学快报, 2018, 2(4): 111-132.
QIN Ning, MIN Qing, LI Bo, et al. Progress in computational chemistry[J]. Intersectional Science Letters, 2018, 2(4): 111-132.
- [12] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [13] 李庆民, 黄旭炜, 刘涛, 等. 分子模拟技术在高电压绝缘领域的应用进展[J]. 电工技术学报, 2016, 31(12): 1-13.
LI Qingmin, HUANG Xuwei, LIU Tao, et al. Application progresses of molecular simulation methodology in the area of high voltage insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(12): 1-13.
- [14] 寇正. 分子模拟技术在高电压绝缘领域的应用浅析[J]. 内燃机与配件, 2018(10): 228-229.
KOU Zheng. Application of molecular simulation technology in the field of high voltage insulation[J]. Internal Combustion Engine and Accessories, 2018(10): 228-229.
- [15] 张猛, 姚婷, 郭力, 等. 反应分子动力学在润滑油高温氧化研究中的应用[J]. 合成润滑材料, 2020, 47(4): 13-17.
ZHANG Meng, YAO Ting, GUO Li, et al. The application of reactive force fields molecular dynamics on elevated temperature oxidation research of lubricants[J]. Synthetic Lubricants, 2020, 47(4): 13-17.
- [16] CONG H, HU X, DU Y, et al. Micro-mechanism influence of copper on thermal decomposition of vegetable oil-paper insulation based on ReaxFF-MD[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(3): 906-914.
- [17] ARVELOS S, ABRAHÃO O, HORI C E. ReaxFF molecular dynamics study on the pyrolysis process of cyclohexanone[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 141: 104620.
- [18] ZHENG H, LI X, FENG Y, et al. Investigation on micro-mechanism of palm oil as natural ester insulating oil for overheating thermal fault analysis of transformers[J]. High Voltage, 2022, 7(4): 812-824.
- [19] ZHENG F, WAN K, HUANG F, et al. Assessing pyrolysis behavior of silicon-containing arylacetylene resin via experiments and ReaxFF MD simulations[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 164: 105528.
- [20] 何翔, 刘建忠, 杨雨濛, 等. 基于热重红外联用技术的不同煤种燃烧特性研究[J]. 热力发电, 2016, 45(11): 29-35.
HE Xiang, LIU Jianzhong, YANG Yumeng, et al. Combustion characteristics of different coals based on TG-DSC-FTIR coupled technology[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45(11): 29-35.
- [21] QIAO Y, WANG B, ZONG P, et al. Thermal behavior, kinetics and fast pyrolysis characteristics of palm oil: analytical TG-FTIR and Py-GC/MS study[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 199: 111964.
- [22] LIU J X, YANG X C, JIANG X, et al. Pyrolysis mechanisms of coal extracts based on TG-FTIR and ReaxFF MD study[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 227: 107124.
- [23] 闫江燕, 王学磊, 李庆民, 等. 绝缘纸高温裂解的分子动力学模拟研究[J]. 中国电机工程学报, 2015, 35(22): 5941-5949.
YAN Jiangyan, WANG Xuelei, LI Qingmin, et al. Molecular dynamics simulation on the pyrolysis of insulating paper[J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(22): 5941-5949.
- [24] 赵彤, 石雷, 张远涛, 等. 基于分子模拟的绝缘纸高温裂解过程水分产生及其破坏作用研究[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(15): 4548-4556.
ZHAO Tong, SHI Lei, ZHANG Yuantao, et al. Study on H₂O formation during the pyrolysis of insulating paper and its destructive effect based on molecular simulation[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(15): 4548-4556.
- [25] XIN L, LIU C, LIU Y, et al. Thermal decomposition mechanism of some hydrocarbons by ReaxFF-based molecular dynamics and density functional theory study[J]. Fuel, 2020, 275: 117885.
- [26] CHEN Z, SUN W, ZHAO L. High-temperature and high-pressure pyrolysis of hexadecane: molecular dynamic simulation based on reactive force field (ReaxFF)[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2017, 121(10): 2069-2078.
- [27] 周年荣, 何潇, 郭新良, 等. 大豆绝缘油的氧化路径仿真分析研究[J]. 绝缘材料, 2022, 55(3): 93-99.
ZHOU Nianrong, HE Xiao, GUO Xinliang, et al. Simulation analysis on oxidation path of soybean insulating oil[J]. Insulating Materials, 2022, 55(3): 93-99.
- [28] ASHRAF C, VAN DUIN A C. Extension of the ReaxFF combustion force field toward syngas combustion and initial oxidation kinetics[J]. Journal of Physical Chemistry A Molecules Spectroscopy Kinetics Environment & General Theory, 2017, 121(5): 1051-1068.
- [29] 贺兴处, 陈德珍, 梅振飞, 等. CaO催化PE热解及H₂O对催化过程影响的 ReaxFF MD 研究与机理分析[J]. 化工学报, 2021, 72(9): 4665-4674.
HE Xingchu, CHEN Dezhen, MEI Zhenfei, et al. ReaxFF MD study on the pyrolysis of PE catalyzed by CaO and the effect of H₂O on the catalytic process and mechanism analysis[J]. CIESC Journal, 2021, 72(9): 4665-4674.
- [30] SORENSEN M R, Voter A F J. Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events[J]. The Journal of Chemical Physics, 2000, 112(21): 9599-9606.
- [31] WANG X M, WANG Q, PAN S, et al. The non-isothermal thermal decomposition evolution of the Fushun oil shale kerogen based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 169: 105869.
- [32] 曾奕凡, 吴广宁, 杨雁, 等. 基于分子模拟的硅绝缘油高温裂解及水分的影响机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(4): 1369-1377.

- ZENG Yifan, WU Guangning, YANG Yan, et al. Study on the pyrolysis mechanism of silicon insulating oil and the influence of moisture on it based on molecular simulation[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(4): 1369-1377.
- [33] 苑文浩. 单支链芳香烃宽范围燃烧反应动力学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016: 1.
YUAN Wenhao. Investigation on the combustion Kinetics of mono-substituted aromatics over a wide range of conditions[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016: 1.
- [34] 贺兴处, 陈德珍. 典型聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯废料共热解初期反应特性的 ReaxFF 分子模拟研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(3): 346-356.
HE Xingchu, CHEN Dezhen. ReaxFF MD study on the early stage co-pyrolysis of mixed PE/PP/PS plastic waste[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(3): 346-356.
- [35] HONG D, GAO P, WANG C. A comprehensive understanding of the synergistic effect during co-pyrolysis of polyvinyl chloride (PVC) and coal[J]. Energy, 2022, 239: 122258.
- [36] TUDORACHI N, MUSTATA F. Thermal degradation and evolved gas analysis of some vegetable oils using TG/FT-IR/MS technique[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2015, 119(3): 1703-1711.
- [37] QIAO Y, WANG B, ZONG P, et al. Thermal behavior, kinetics and fast pyrolysis characteristics of palm oil: analytical TG-FTIR and Py-GC/MS study[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 199: 111964.
- [38] QIU Y, ZHONG D, ZENG K, et al. Effects of cellulose-lignin interaction on the evolution of biomass pyrolysis bio-oil heavy components[J]. Fuel, 2022, 323: 124413.
- [39] YU X W, ZHANG C H, WANG H W, et al. High-temperature pyrolysis of N-tetracosane based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. ACS Omega, 2023, 8(23): 20823-20833.

(责任编辑 邓玲惠)

广告目次

《热力发电》	封三
国核自仪系统工程有限公司	后彩插 1
西安热工研究院有限公司	后彩插 2—27
《热力发电》宣传页	后彩插 28