

# 1,3,5-三甲基苯的热解研究

王占东, 杨玖重, 谢铭丰, 张李东, 李玉阳, 蔡江淮, 齐飞

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

王晶

(中国科学院力学研究所, 北京 100190)

**摘要** 替代燃料主要包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃及芳烃等。本文利用分子束质谱结合同步辐射单光子电离技术研究了芳烃类替代燃料 1,3,5-三甲基苯在流动管反应器中的热解过程。通过扫描光电离效率谱探测到了质量数为 2-202 的 60 多种热解产物, 包括大量同分异构体和自由基。通过测量不同温度下的光电离质谱获得了燃料的初始分解温度、热解产物的初始生成温度等一系列重要信息, 对于 1,3,5-三甲基苯分解路径的基元反应研究具有重要意义。根据实验结果和理论分析得到了 1,3,5-三甲基苯主要的初始分解路径。

**关键词** 替代燃料, 1,3,5-三甲基苯, 同步辐射单光子电离, 分子束取样质谱, 热解, 分解路径

## 引言

汽油、煤油、柴油等化石燃料都是复杂碳氢化合物的混合物, 为了减少这些燃料燃烧时产生的污染和提高燃烧效率, 有必要建立有效的反应动力学模型。但是, 由于这些化石燃料的成分过于复杂, 研究起来非常困难。一种有效的策略是选择几种典型的碳氢化合物进行组合来模拟真实碳氢燃料燃烧的物理化学过程<sup>[1]</sup>。首先获得各替代组分的详细的燃烧动力学模型, 然后把各替代组分的动力学模型组合起来, 并考虑燃料间的相互作用, 即可以得到替代燃料的详细动力学模型, 进而可以用来模拟真实燃料的燃烧特性。替代一般包括物理替代和化学替代两种<sup>[2]</sup>: 物理替代燃料具有和真实燃料相似的物理特性, 如密度、比热、粘性和热传导系数等, 可以用来模拟燃料的储存、加热及流动等物理过程; 化学替代燃料具有和真实燃料相似的化学组成及相似的点火延迟、绝热火焰温度、层流火焰速度和化学反应速率等化学特性, 可以用来模拟燃料的点火、燃烧以及裂解和结碳等化学过程。替代燃料主要包括直链烷烃、支链烷烃、环烷烃及芳烃等, 这与商用航空煤油的组成相似<sup>[3]</sup>。1,3,5-三甲基苯是一种含有三个甲基支链的单环芳烃, 作为替代燃料中芳烃组分的一种, 可以用

来模拟实际燃料燃烧中的炭黑形成和排放。Moss 和 Aksit<sup>[4,5]</sup> 研究了两组份的替代燃料: 正十烷和 1,3,5-三甲基苯火焰中的炭黑形成并进行了模拟。Roubaud 等<sup>[6]</sup>研究了 11 种烷基取代苯(包括 1,3,5-三甲基苯)在快速压缩机中的自点火特性。目前对于 1,3,5-三甲基苯的研究较少, 还没有发现与该燃料相关的理论计算和动力学模型。

本文选取 1,3,5-三甲基苯为研究对象, 利用分子束取样结合同步辐射单光子电离技术研究了该燃料在流动管反应器中的低压热解。通过扫描光电离效率谱, 鉴定了热解产物。根据实验结果和理论分析得到了 1,3,5-三甲基苯主要的初始分解路径。

## 1 实验方法

### 1.1 实验装置

同步辐射单光子电离与分子束质谱相结合, 是一种非常适合于热解、燃烧研究的新方法<sup>[7]</sup>。图 1 所示是用于研究 1,3,5-三甲基苯热解的实验装置。流动管反应器固定在热解炉中, 通过控温仪对热解炉进行加热, 可以改变反应器中的反应温度。1,3,5-三甲基苯的流量通过福立色谱泵进行控制, 经过自制的气化灌气化后由载气(Ar)带入流动管中, 压力控制在

1-5 Torr, 以减少热解产物再次碰撞而引发的二次反应。热解产物通过超声分子束取样进入到电离室, 被同步辐射单色光电离后由反射式飞行时间质谱探测。

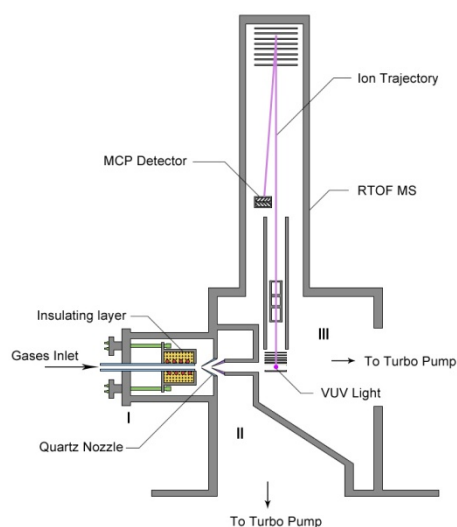


图1 用于替代燃料热解研究的实验装置图 (I) 热解室 (II) 差分室 (III) 电离室

## 1.2 实验模式

根据同步辐射的特性, 实验采用两种模式:

### 1) 温度扫描模式

该模式为固定光子能量, 改变热解炉的温度。此方法可以获得热解产物随温度变化的一系列光电离质谱, 进而可以得到热解产物随温度变化的摩尔分数曲线。

### 2) 能量扫描模式

该模式为在固定的热解温度下, 扫描光子能量, 可以得到各个物种的光电离效率谱, 进而得到各个物种的电离能, 和文献电离能进行比较, 可以对热解产物进行鉴定。

## 1.3 实验条件

1,3,5-三甲基苯购自 Alfa Aesar, 纯度为 98+%, 样品流量 0.063 ml/min (液体), Ar 流量 0.500 标准升/分钟(SLM), 样品浓度 2%, 热解室压力 2.00 Torr。

## 2 实验结果

### 2.1 光电离质谱图

图 2 所示为光子能量为 11.07 eV 下, 得到的四个不同温度下热解产物的光电离质谱。在

该能量下大部分的热解产物都能够被电离, 产生信号。从图中可以看出, 随着温度的升高, 母体的信号逐渐变弱, 到 1839 K 时母体信号很弱, 说明热解已基本完全。与之相对应, 随着母体信号的变弱, 热解产物的种类逐渐变多, 信号逐渐变强。为了鉴定热解产物, 我们选取在大部分热解产物信号较强的温度下, 扫描光子能量, 这样可以得到光电离效率谱。从该谱图上可以得到热解产物电离能拐点, 和文献电离能进行比较, 就可以对热解产物进行鉴定。

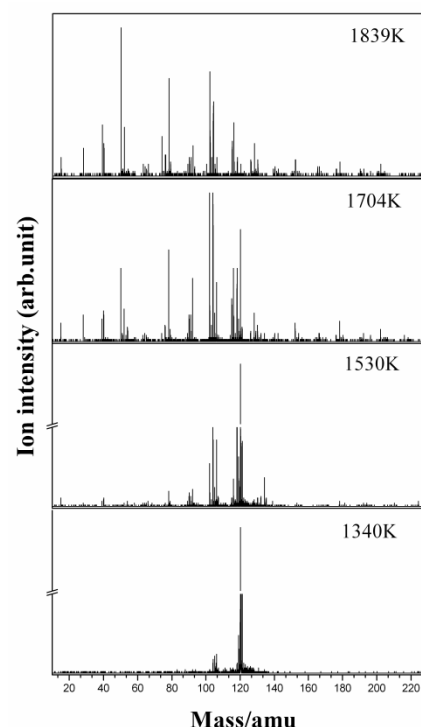


图2 光子能量为 11.07 eV 时, 热解温度为 1340 K, 1530 K, 1704 K, 1839 K 下的光电离质谱。

### 2.2 热解产物的鉴定

图 3 所示为四种热解产物的光电离效率谱 (PIE 谱)。对于  $m/z=78$  的产物, 如图 3a 所示, 在 8.41 和 9.22 eV 处有两个拐点, 分别对应于富勒烯 (IE=8.36 eV [8]) 和苯 (IE=9.22 eV [8])。图 3b 所示为  $m/z=91$  的 PIE 谱, 7.23 eV 处的拐点和苯基的电离能相对应 (IE=7.24 eV [8])。对于  $m/z=106$  (图 3c), 在 8.54 eV 处出现拐点, 这和间二甲苯 (IE=8.55 eV [8]) 及邻二甲苯 (IE=8.56 eV [8]) 的电离能相对应。根据 1,3,5-三甲基苯的结构, 形成间二甲苯的可

能性更大一些。图 3d 所示为  $m/z=116$  的 PIE 谱, 电离能的拐点出现在 8.16 eV, 这和茛的电离能相对应 ( $IE=8.14$  eV [8])。因此, 利用光电离效率谱可以准确地鉴定热解产物的结构。

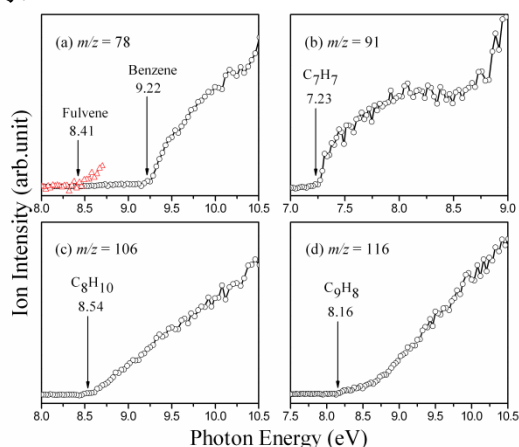


图 3  $m/z$  为 78, 91, 106, 116 的热解产物光电离效率谱。

表 1 给出了该热解实验中探测到的物种及其出现温度。从表中可以看出, 实验中探测到质量数为 2-202 的 60 多种热解产物。其中, 包括一系列的自由基和同分异构体。对热解产物结构的准确鉴定是理解热解机理的重要前提。

### 2.3 初始热解步骤

根据热解产物的出现温度, 我们利用量化方法计算了 1,3,5-三甲基苯的初始热解反应。所有的计算在 Gaussian 03 软件上进行。使用 B3LYP/6-31G(2df,p)方法进行结构优化和频率计算。图 4 所示为氢进攻 1,3,5-三甲基苯的主要反应路径图。

如图所示, H 进攻反应的能垒都不是很高, 说明这些反应都比较容易发生。在这些路径中, 能量最低的路径为生成 PC1( $C_9H_{11}$ )和  $H_2$  的路径, 过渡态的能量仅为 1.5 kcal/mol, 说明该路径是最容易发生的, 这和实验的结果相一致,  $C_9H_{11}$  和  $H_2$  的出现温度为 1131 K, 是最先生成的产物。PC3(间二甲苯)的生成经过了两个过渡态 TS3(4.7 kcal/mol)和 TS32(-0.7 kcal/mol), 以及一个中间体 INT3(-20.5 kcal/mol), 该路径也是很容易发生的, 实验发现间二甲苯的出现温度也比较低, 为 1288 K。

与生成 PC1 和 PC3 的路径相比, 生成 PC2( $C_8H_9$ ) 的路径的能垒要高一些 (TS2, 35.6 kcal/mol)。实验中探测到的  $C_8H_9$  产物为 PC2 的同分异构体 3-甲基苄基, 从结构上看 3-甲基苄基要比 PC2 更稳定, 说明 PC2 很容易异构化为 3-甲基苄基。生成 PC4 的路径要复杂一些, 经过了三个过渡态和两个中间体, 与生成 PC1, PC2, PC3 的路径相比, 其能垒和产物的生成焓都高了很多。

图 5 所示为 1,3,5-三甲基苯热解的主要初始反应路径。从图中可以看出, 1,3,5-三甲基苯热解主要生成间二甲苯, 3,5-二甲基苄基和 3-甲基苄基。而 3-甲基苄基是间二甲苯热解的起始分解产物, 所以 1,3,5-三甲基苯在初始热解后, 后续的反应可以参照间二甲苯的分解路径。另外, 还需考虑 3,5-二甲基苄基的其它反应。

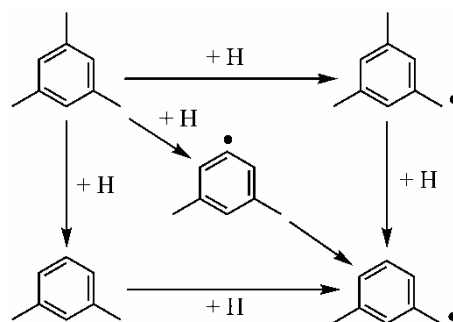
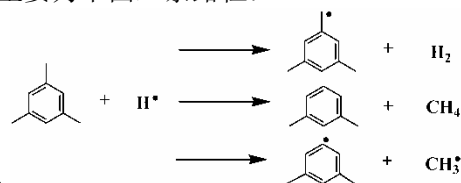


图 5 1,3,5-三甲基苯热解的主要初始反应路径

### 3 结论与展望

本文利用分子束质谱结合同步辐射单光子电离技术研究了芳烃类替代燃料 1,3,5-三甲基苯在流动管反应器中的热解过程。实验通过扫描光电离效率谱探测到了质量数为 2-202 的 60 多种热解产物, 包括大量同分异构体和自由基。通过测量不同温度下的光电离质谱获得了燃料的初始分解温度、热解产物的初始生成温度等一系列重要信息。根据实验结果和理论分析得到了 1,3,5-三甲基苯主要的初始分解路径。主要为下面三条路径:



对于初始分解产物的进一步反应，可以参照间二甲苯的反应路径以及 3,5-二甲苯基的反应。

进一步的工作是研究 1,3,5-三甲基苯热解的详细机理，这需要在获得热解产物摩尔分数

的基础上，建立热解的详细动力学模型。对于模型的建立，需要以间二甲苯热解的模型为子机理，并加入 1,3,5-三甲基苯的初始热解步骤。

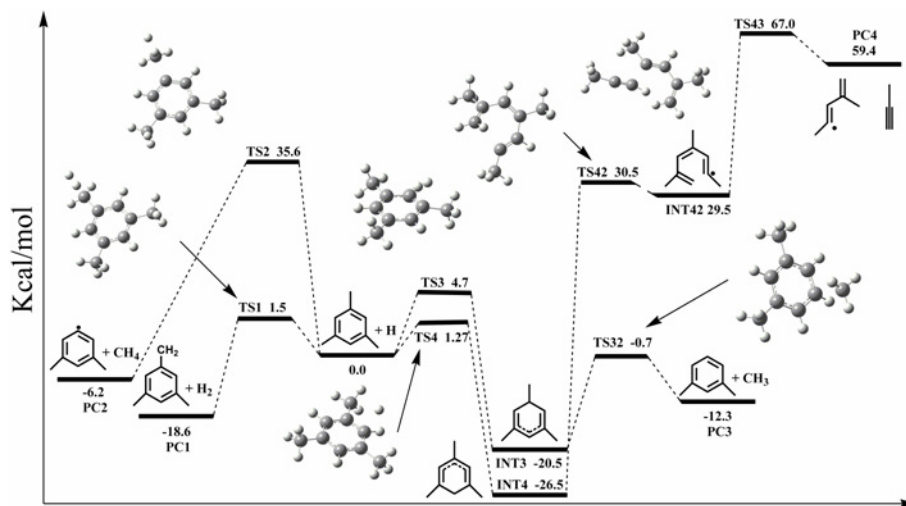


图 4 氢进攻 1,3,5-三甲基苯的主要反应路径图

表 1 1,3,5-三甲基苯热解实验中探测到的物种及其出现温度

m/z	Formula	Species	IE(eV)		T <sub>Form</sub> (K)
			Literature <sup>a</sup>	This work <sup>b</sup>	
2	H <sub>2</sub>	Hydrogen	15.43	15.41	1131
15	CH <sub>3</sub>	Methyl Radical	9.84	9.84	1232
16	CH <sub>4</sub>	Methane	12.61	12.60	1400
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetylene	11.40	11.41	1400
28	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Ethylene	10.51	10.50	1400
39	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	Propargyl radical	8.67	8.67	1400
40	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	1,2-Propadiene	9.69	9.76	1400
		Propyne	10.36	10.38	1340
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Allyl radical	8.13	8.14	1469
50	C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	1,3-Butadiyne	10.17	10.16	1469
52	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	1,2,3-Butatriene	9.15	9.17	1469
		Vinylacetylene	9.58	9.57	1469
54	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Butadiene	9.07	9.09	1400
63	C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	8.28 <sup>c</sup>	8.32	1400
		i-C <sub>5</sub> H <sub>3</sub>	8.19 <sup>c</sup>	8.21	
64	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	1,3-Pentadiyne	9.50	9.50	1400
65	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopentadienyl radical	8.41	8.43	1340
66	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	1,3-Cyclopentadiene	8.57	8.53	1469
74	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	1,3,5-Hexatriyne	9.50	9.54	1593
76	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Benzyne	9.03	9.05	1469
		3-Hexene-1,5-diyne	9.07		
78	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benzene	9.24	9.22	1400
		Fulvene	8.36	8.41	
80	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>	1,3-Cyclohexadiene	8.25	8.16	1400
90	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub>	5-ethenylidene-1,3-Cyclopentadiene	8.26 <sup>d</sup>	8.21	1340
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>	Benzyl radical	7.24	7.23	1340
92	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Toluene	8.83	8.86	1340
		1,3,5-Cycloheptatriene	8.29	8.26	
98	C <sub>8</sub> H <sub>2</sub>	1,3,5,7-Octatetrayne	9.09		1647
100	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub>				1593
102	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	Phenylacetylene	8.82	8.82	1340
		Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5,7-tetraene	7.50	7.56	
104	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	Styrene	8.46	8.52	1232
		p-xylylene	7.92 <sup>e</sup>	7.87	

105	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub>	3-Methylbenzyl radical	7.12	7.15	1232
106	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	m-Dimethylbenzene	8.55	8.54	1288
		o-Dimethylbenzene	8.56		
115	C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>	Indenyl radical	7.48 <sup>f</sup>	7.51	1400
116	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	Indene	8.14	8.16	1400
118	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>			7.75	1288
119	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub>	3,5-dimethylbenzyl radical		6.97	1131
120	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	1,3,5-Trimethylbenzene	8.40	8.41	1023
126	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub>	1,4-Diethynylbenzene	8.58	8.61	1530
128	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naphthalene	8.14	8.13	1469
130	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	3-Methylidene	7.97	8.00	1469
132	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>	(E)-1-Phenyl-1-butene	8.00	8.05	1340
		2-Ethenyl-1,4-dimethyl-benzene	8.00		
134	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>			8.35	1288
140	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub>	2-Ethynyl-1H-indene	8.04	8.10	1593
		1H-Cyclopropa[b]naphthalene	8.03		
142	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	2-Methylnaphthalene	7.91	7.87	1400
150	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub>	1,2-Dehydroacenaphthylene	8.53 <sup>d</sup>	8.61	1593
152	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	Acenaphthylene	8.12	8.13	1530
		2-Ethynyl-naphthalene	8.11		
		Biphenylene	7.58	7.54	
154	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	Biphenyl	8.16	8.26	1469
166	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	Fluorene	7.91	7.95	1469
176	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub>	1,8-Diethynyl-naphthalene	7.88	7.85	1530
178	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Phenanthrene	7.89	7.95	1469
		Anthracene	7.44	7.47	
182	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	Bibenzyl	9.00	9.06	1400
202	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	Pyrene	7.43	7.65	1530

注：<sup>a</sup> 在没有特别标明的情况下，参考文献 [8]

<sup>b</sup> 实验电离能误差：对于强信噪比的物种为± 0.05 eV，对于弱信噪比的物种± 0.1 eV

<sup>c</sup> 参考文献 [9]

<sup>d</sup> 参考文献 [10]

<sup>e</sup> 参考文献 [11]

<sup>f</sup> 参考文献 [12]

## 参考文献

- Edwards, T. and Maurice, L.Q., Surrogate mixtures to represent complex aviation and rocket fuels. *Journal of Propulsion and Power*, 2001. 17(2): p. 461-466.
- 范学军, 俞刚, 大庆 RP 一航空煤油热物性分析. *推进技术*, 2006. 27(2): p. 187-192.
- Shafer, L., et al., Chemical Class Composition of Commercial Jet Fuels and Other Specialty Kerosene Fuels. *AIAA Paper* 2006-7972, 2006.
- Moss, J.B. and Aksit, I.M., Modelling soot formation in a laminar diffusion flame burning a surrogate kerosene fuel. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007. 31: p. 3139-3146.
- Aksit, I.M. and Moss, J.B., Model fuels to reproduce the sooting behavior of aviation kerosene. *Fuel*, 2005. 84: p. 239-245.
- Roubaud, A., Minetti, R., and Sochet, L.R., Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: Comparative reactivity and auto-ignition. *Combustion and Flame*, 2000. 121(3): p. 535-541.
- 齐飞, 燃烧: 一个不息的话题 ——同步辐射单光子电离技术在燃烧研究中的应用 *物理*, 2006. 35(1): p. 1-6.
- Linstrom, P.J. and Mallard, W.G. *NIST Chemistry Webbook*, National Institute of Standard and Technology, Number 69, Gaithersburg, MD, <http://webbook.nist.gov/>. 2008.
- Yang, B., et al., Identification of isomeric C<sub>5</sub>H<sub>3</sub> and C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> free radicals in flame with tunable synchrotron photoionization. *Chemical Physics Letters*, 2006. 423(4-6): p. 321-326.
- Li, Y.Y., et al., Experimental Study of a Fuel-Rich Premixed Toluene Flame at Low Pressure. *Energy & Fuels*, 2009. 23: p. 1473-1485.
- da Silva, G., Moore, E.E., and Bozzelli, J.W., Decomposition of Methylbenzyl Radicals in the Pyrolysis and Oxidation of Xylenes. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009. 113(38): p. 10264-10278.
- Yang, B., et al., An experimental study of the premixed benzene/oxygen/argon flame with tunable synchrotron photoionization. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007. 31: p. 555-563.

## Studies on the thermal decomposition of 1,3,5-trimethylbenzene

Wang Zhandong, Yang Jiuzhong, Xie Mingfeng, Zhang Lidong, Li Yuyang, Cai Jianghuai, Qi Fei  
(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230029, P. R. China)

Wang Jing

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

**Abstract** The composition of surrogate fuels includes n-paraffins, iso-paraffins, cyclo-paraffins and aromatics. In this study, we investigated the pyrolysis of 1,3,5-trimethylbenzene in a flow reactor using tunable synchrotron radiation photoionization with molecular-beam mass spectrometer. More than 60 pyrolysis products in the mass range from  $m/z = 2$  to 202 were identified with the help of photoionization efficiency (PIE) spectra and photoionization mass spectrometry, which include a large number of isomers and radicals. A series of mass spectra were obtained by changing the temperature of pyrolysis, which contain information of the initial decomposition temperature of the fuel and the initial formation temperature of intermediates. These results are valuable for the studies on elementary reactions of 1,3,5-trimethylbenzene decomposition. Based on experimental observation and theoretical calculations, the primary initial reaction pathways of 1,3,5-trimethylbenzene decomposition were obtained.

**Keywords** Surrogate fuels, 1,3,5-trimethylbenzene, Synchrotron radiation photoionization, Molecular-beam mass spectrometer, Pyrolysis, Decomposition pathways