

文章编号: 0253-240X(2006)04-0466-05

吸热型碳氢燃料 RP-3 仿 JP-7 临界性质(t_c 、 p_c)的测定

孙青梅, 米镇涛, 张香文

(天津大学 化工学院教育部绿色合成与转化重点实验室, 天津 300072)

摘要:建立了一套低停留时间流动法测定物质临界性质的实验装置。样品在加热区停留 10 s ~ 50 s, 有效的抑制了被测流体的热分解和热聚合反应。采用正戊烷、正己烷及环己烷为标准物对装置进行了可靠性校验, 测定了 RP-3 和仿 JP-7 两种吸热燃料的临界温度和压力。同时选用了四种以体积平均沸点和相对密度为主要参数的估算方法, 对燃料的临界性质进行了估算, 比较了实验值与估算值的偏差, 表明 API (American Petroleum Institute) 方法和 Riazi-Daubert 关联式相对较准确。

关键词:吸热燃料; 低停留时间流动法; 临界性质

中图分类号: TE624.4 文献标识码: A

Determination of critical properties (t_c , p_c) of endothermic hydrocarbon fuels—RP-3 and simulated JP-7

SUN Qing-mei, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen

(School of Chemical Engineering, Laboratory of Green Synthesis and Conversion, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: A short residence time flow equipment for the measurement of the critical temperature and pressure of fluids was developed to determine the critical properties of endothermic hydrocarbon fuels. The short residence time (about 10 s ~ 50 s) at elevated-temperature minimized the decomposition and other reactions of fuels. Taking *n*-pentane, *n*-hexane and cyclohexane as standard reagents, the reliability of the apparatus was checked. The critical properties of endothermic hydrocarbon fuels—Simulate JP-7 and RP-3 were determined. Four estimation methods based on the volume average boiling point and relative density were also used to estimate the critical properties of the fuels. The comparisons between the experimental and predicted values indicated that the correlations suggested by API (American Petroleum Institute) and Riazi-Daubert were reliable to predict the critical properties of fuels.

Key words: endothermic fuels; low residence time flow method; critical properties

吸热型碳氢燃料是高超音速飞行器的主要燃料,同时还承载着系统冷却的功能,其制备、性质研究等都受到了高度重视^[1~3]。随着航空航天技术的进一步发展,对飞行器承载热负荷的能力提出了更高的要求,而燃料系统作为飞行器的热存储器,吸收了来自于飞机各部分所产生的热量,在输送系统中燃料处于超临界状态^[4]。超临界状态的燃料,由于其密度高,能吸收更多的热量,并且存在良好的溶解性能并产生一定的笼蔽效应,能将燃料在受热过程中发生聚合或裂解反应所产生的积炭溶解、夹携于流体中,减少管壁上的炭沉积产生。对于近临界区的炭沉积现象,目前人们还没有明确的认识,其机理相当复杂,有待于进一步研究^[5]。因此,测定燃料的临界性质以确定其状态有着重要的意义。

临界参数的获得主要依靠实验测量和估算两个

途径。实验方法主要有快速加热密封管法^[6~8]、低停留时间流动法^[9~11]、脉冲加热法^[12,13]。由于样品在测定过程中停留时间较短,快速加热密封瓶法和低停留时间流动法对物质临界参数的测定均能给出较为准确的结果。但是低停留时间流动法,在整个测量过程中处于一种流动平衡状态,使得测量样品混合均匀,且能通过调节流量,使样品的停留时间达到更小的数值,减少了样品的热分解程度,使被测量结果更加可靠^[9,14]。燃料含有直链烃、烷烃、芳香烃、不饱和烃等 100 多种物质^[15],Yu 等^[14]利用快速加热密封管法测定了九种其他国家的吸热燃料的临界性质,而中国普遍研究使用的吸热燃料的临界参数的报道还较少。

本研究建立了一套低停留时间流动法实验装置,对吸热燃料 RP-3 和仿 JP-7 的临界温度和临界压力进行了测定。同时选用四种估算方法对其临界

收稿日期: 2005-11-06; 修回日期: 2006-04-11。

基金项目: 国家自然科学基金(20576098); 国家高技术研究发展计划(863 计划, 2005AA723101)。

联系作者: 张香文, Tel: 022-27892340, E-mail: zliuying@public.tpt.tj.cn。

作者简介: 孙青梅(1980-), 女, 硕士, 河北唐山人, 从事吸热燃料的临界性质研究。E-mail: sun_qingmei@163.com。

性质进行估算,比较了实验值与估算值的偏差,并讨论了各种方法的准确性。

1 实验部分

1.1 试剂 吸热燃料 RP-3 购于锦西炼油厂,仿 JP-7

表 1 两种燃料的主要成分

Table 1 The main components of the fuels—RP-3 and simulate JP-7

Simulate JP-7		RP-3	
component	content $w/\%$	component	content $w/\%$
<i>n</i> -undecane	14.30	<i>n</i> -decane	15.94
<i>n</i> -dodecane	14.04	<i>n</i> -undecane	15.47
<i>n</i> -tridecane	7.39	<i>n</i> -dodecane	12.25
<i>n</i> -decane	6.03	<i>n</i> -tridecane	7.14
2- β -dimethyloctane	5.69	cyclohexane	6.50
2- β -dimethylundecane	5.55	<i>n</i> -nonane	5.67
2-methyl-decalin	4.37	4-methyl-nonane	4.31
<i>n</i> -tetradecane	3.45	1,1,2,3-tetramethylcyclohexane	3.96
2-methylundecane	3.22	7-methyl-tridecane	3.44
Pentylcyclohexane	2.68	2-methyl-3-ethyl-heptane	3.38
Others	33.28	Others	21.94

表 2 实验采用的校正标准试剂纯度

Table 2 The purity of the experimental reagents

Substance	Spec.	Purity $w/\%$
<i>n</i> -pentane	AR	98.8
<i>n</i> -hexane	HPLC	99.9
Cyclohexane	HPLC	99.8

1.2 实验装置与步骤 根据 Rosenthal 等^[9]提出的方法,建立了一套测定物质临界性质的低停留时间法装置。该装置由进料系统、测试系统及出料系统组成,实验流程见图 1。系统在 500 °C、5.0 MPa 下密闭性能良好,与 Rosenthal 的可视釜(最高可测温度 400 °C)相比,扩大了测量范围,为燃料临界性质的测定提供了基础。通过校核,对于稳定物质的临界温度和临界压力的测量误差分别为 ± 0.3 °C, ± 0.01 MPa。由于外推技术的采用,燃料的测量误差要略高于上述偏差。

启动微量计量泵将流体以一定的流量通过测试管并加热,当流体的温度、压力趋近于临界值时,调节背压阀使系统压力缓慢升高,相界面逐渐模糊直至消失,记录下此时的温度和压力,定义为 $t_{c,1}$ 、 $p_{c,1}$ 。缓慢调节背压阀,降低系统温度和压力,直至出现橙红色带,并伴有乳光现象,而后相界面出现,记录下此时的温度、压力,定义为 $t_{c,2}$ 、 $p_{c,2}$ 。分别取 $t_{c,1}$ 、 $p_{c,1}$ 和 $t_{c,2}$ 、 $p_{c,2}$ 的算术平均值为此流量下的表观临界参数。调节流量,测定不同停留时间下流体的

是以 RP-3 为原料,采用脱芳烃,分馏等手段,实验室自行研制的,其性能接近于 JP-7。两种燃料的主要成分见表 1。实验采用的校正标准试剂纯度见表 2。

表观临界参数。每次实验,升温 and 降温步骤至少重复三次,数据为其平均值。

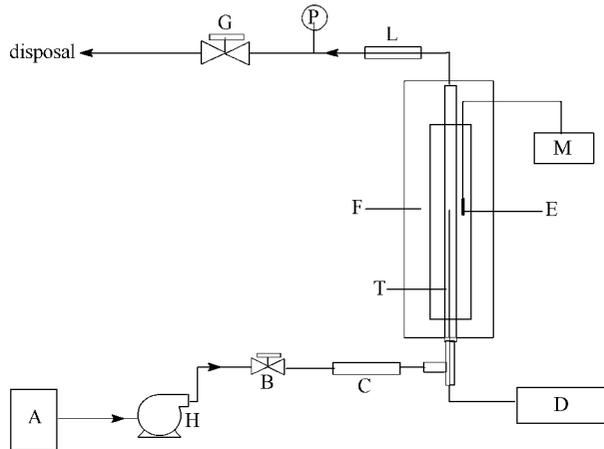


图 1 实验流程示意图

Figure 1 Schematic diagram of apparatus

A—feed tank; B—check valve; C—preheater; D—digital indicator; E—thermocouple; F—furnace; G—back-pressure valve; H—pump; L—condenser; M—controller; P—pressure gauge; T—tested tube

1.3 停留时间的确定 样品在测试管中的流动,停留时间 t 以活塞流计算,与流体的流量成反比,与测试管的截面积和测试管的受热长度成正比,实验中流体的流量通过微量泵控制,实验的样品在受热区的时间为 10 s ~ 50 s。

2 吸热燃料临界性质的估算

选用四种以体积平均沸点、相对密度、API 密度指数和 ASTM 范围作为关联参数的估算方法即 API 方法^[16]、Cavett 关联式^[17]、Keler -Lee 关联式^[18]、Riazi -Daubert 关联式^[19]对两种燃料的临界温度和临界压力进行估算。API 方法中的临界压力估算值利用各参数($d_{(15.5\text{ }^\circ\text{C}/15.5\text{ }^\circ\text{C})}$)、 T 、APT gravity、ASTM slope)与临界压力的关系图直接获得,其他估算关联式如下:

(1) API methods^[16] (API Technical Data Book)

$$t_c = 186.16 + 1.6667\Delta - 0.7127 \times 10^{-3}\Delta^2, \\ \Delta = d(t_b + 100.0)$$

(2) Cavett correlation^[17]

$$t_c = 768.07121 + 1.7133693t_b - 0.10834003 \times 10^{-2}t_b^2 - 0.89212579 \times 10^{-2}(\text{API})t_b + 0.38890584 \times 10^{-6}t_b^3 + 0.53094920 \times 10^{-5}(\text{API})t_b^2 + 0.32711600 \times 10^{-7}(\text{API})^2t_b^2$$

$$\log p_c = 2.829 + 0.9412 \times 10^{-3}t_b - 0.30475 \times 10^{-5}t_b^2 - 0.15141 \times 10^{-8}t_b^3 - 0.2087 \times 10^{-4}t_b \times (\text{API}) +$$

$$0.11048 \times 10^{-7}t_b^2 \times (\text{API}) + 0.13958 \times 10^{-9}t_b^2 \times (\text{API})^2 - 0.4827 \times 10^{-7}t_b \times (\text{API})^2$$

(3) Keler and lee correlation^[18]

$$t_c = 341.7 + 811 \times d + (0.4244 + 0.1174d) \times t_b + (0.4669 - 3.2623d) \times 10^5 t_b$$

$$\ln p_c = 8.3634 - 0.0566/d - (0.23244 + 2.2898/d + 0.11857/d^2) \times 10^{-3}t_b + (1.4685 + 3.648/d + 0.47227/d^2) \times 10^{-7}t_b^2 - (0.42019 + 1.6977/d^2) \times 10^{-10}t_b^3$$

(4) Riazi and daubert correlation^[19]

$$t_c = 24.278 \times t_b - 0.5888 \times d - 0.3596$$

$$p_c = 3.12281 \times 10^9 \times t_b - 2.3125 \times d - 2.3201$$

采用 YP2001-I 型石油产品流程实验器测量了两种吸热燃料的馏程,结果见表 3。体积平均沸点 t_b 是馏出体积分数分别为 10%、30%、50%、70%、90% 时,对应馏出温度的平均值,即 $t_b = (t_{10\%} + t_{30\%} + t_{50\%} + t_{70\%} + t_{90\%})/5$ 。采用密度瓶法测定了吸热燃料在 15.5 °C 时的相对密度,结果见表 4。各计算所需参数见表 5,其中 ASTM slope = $(t_{90\%} - t_{10\%})/(90 - 10)$, API = $141.5/d_{15.5} - 131.5$ 。

表 3 两种吸热燃料的馏程

Table 3 Distillation temperatures at corresponding volume percent points

Fuel	Distilled φ / %						
	0	10	30	50	70	90	100
RP-3	120.0	162.5	172.5	182.7	195.0	213.3	230.0
Simulated JP-7	185.0	194.0	200.3	206.0	214.0	229.7	248.0

表 4 吸热燃料在 15.5 °C 时的相对密度

Table 4 Relative density of endothermal-fuel

No.	RP-3		Simulated JP-7	
	m/g	$d_{(15.5\text{ }^\circ\text{C}/15.5\text{ }^\circ\text{C})}$	m/g	$d_{(15.5\text{ }^\circ\text{C}/15.5\text{ }^\circ\text{C})}$
1	20.0601	0.7954	19.8052	0.7853
2	20.2563	0.7956	20.0178	0.7862
3	20.2544	0.7964	20.0054	0.7866
Average		0.7958		0.7860

表 5 计算所需参数

Table 5 Related properties of fuels for determination of critical properties

Fuel	$d_{(15.5\text{ }^\circ\text{C}/15.5\text{ }^\circ\text{C})}$	t_b / °C	API gravity	ASTM slope
Simulated JP-7	0.7860	208.8	48.5	0.80

3 结果与讨论

3.1 装置校正 实验以正戊烷、正己烷和环己烷为标准物对低停留时间流动法测定物质临界性质的装

置进行了校正,结果见表 6。由表 6 可见,测定的结果与文献值有较好的一致性,误差在实验允许范围之内,表明该装置测定物质的临界温度和临界压力是可靠的。

表 6 以正戊烷、正己烷和环己烷为标准物对低停留时间流动法测定物质临界性质装置的校正

Table 6 Comparison of critical properties determined this work of 3 standards substances with literatures

Standards substances	t_c / °C		p_c / MPa	
	literature	this work	literature	this work
<i>n</i> -pentane	196.55 ^[20]	196.46	3.370 ^[20]	3.364
	196.75 ^[15]		3.380 ^[15]	
	196.36 ^[21]		3.360 ^[21]	
<i>n</i> -hexane	234.45 ^[20]	234.78	3.025 ^[20]	3.029
	234.20 ^[15]		3.041 ^[15]	
	234.71 ^[22]		3.031 ^[22]	
Cyclohexane	280.65 ^[23]	280.28	4.080 ^[23]	4.072
	280.55 ^[24]		4.071 ^[24]	
	280.25 ^[25]		4.075 ^[26]	

3.2 临界性质的测定 所测油品的表观临界温度 ($t_{c\mu}$)、表观临界压力 ($p_{c\mu}$) 随停留时间 t 变化见图 2、图 3。由图 2 可见, $t_{c\mu}$ 随着停留时间的增加而增加, 呈现出较明显的线性变化规律。而图 3 显示 $p_{c\mu}$ 在测量范围内 $dp_{c\mu}/d\tau \approx 0$, 随停留时间的变化较小。这可能是由于本研究采用的精密压力表精度不够, 无法显示出系统的微小变化; 或者燃料由于各组分变化不同, 互相抵消了压力变化, 而呈现出临界压力整体的稳定性。因此, 本研究采用 Teja 等^[10] 提出的外推法, 取线性外推至时间为零时所得的临界温度值 t_0 与本实验的最小停留时间对应的表观临界温度 t_1 的平均值, 即流体的真实临界温度值为 $t = 1/2(t_0 + t_1)$; 而对于临界压力, 取各点的平均值作为吸热燃料临界压力的真实值。虽然停留时间控制在较短的时间内, 燃料仍然发生了少量的热裂解或热聚合等变化, 而且随着停留时间的增加其变化越明显, 但是两种燃料相比较, 如图 2 所示, 仿 JP-7 的临界温度比 RP-3 的临界温度提高了 25℃, 且

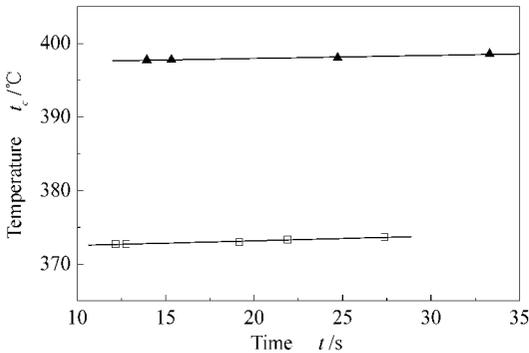


图 2 燃料表观临界温度与停留时间的关系
Figure 2 Apparent critical temperatures of fuels as a function of residence time
□ RP-3 ; ▲ simulated JP-7

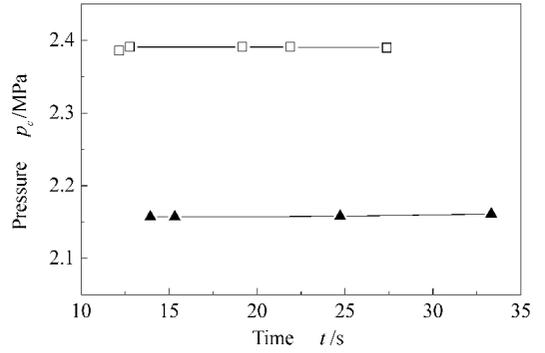


图 3 燃料表观临界压力与停留时间的关系
Figure 3 Apparent critical pressures of fuels as a function of residence time
□ RP-3 ; ▲ simulated JP-7

表 7 两种液体燃料的临界性质

Table 7 Critical properties of fuels determined of this work

Fuel	Critical temperatures $t_c / ^\circ\text{C}$	Critical pressure p_c / MPa
RP-3	372.35	2.390
Simulated JP-7	397.45	2.158

$dt_{c\mu}/dt$ (仿 JP-7) $<$ $dt_{c\mu}/dt$ (RP-3), 说明吸热燃料仿 JP-7 的热稳定性能优于 RP-3。实验所测得两种液体燃料的临界性质见表 7。

3.3 临界性质的估算 采用 API 方法、Cavett 关联式、Keler - Lee 关联式、Riazi - Daubert 关联式对吸热燃料的临界性质进行了估算, 结果见表 8。由表 8 可见, 各计算方法所得临界温度值比较接近, 最大偏差 6.63℃, 而临界压力相差较大, 最大偏差为 0.828 MPa。与测量结果相比较, API 方法、Riazi - Daubert 关联两种方法较为准确, 其最大温度、压力偏差分别为 5.28℃、0.182 MPa 和 5.95℃、0.182 MPa。

表 8 吸热燃料的临界性质估算

Table 8 Critical properties of fuels determined by estimation

Fuel	Temperature $t_c / ^\circ\text{C}$				Pressure p_c / MPa			
	API's	Cavett's	Lee's	Riazi's	API's	Cavett's	Lee's	Riazi's
RP-3	374.25	371.11	369.20	373.35	2.572	1.770	2.420	2.283
Simulate JP-7	392.17	389.18	385.54	391.50	2.165	1.337	2.074	1.976

4 结 语

(1) 建立了一套低停留时间流动法实验装置, 经校核其测量值与文献值较为一致, 适合于物质临界温度和临界压力的测定, 测试压力 0 ~ 5 MPa, 测试温度 0 ~ 500℃。

(2) 测定了吸热燃料 RP-3、仿 JP-7 的临界温度

和临界压力, t_c 分别为 372.35℃ 和 397.45℃, p_c 分别为 2.390 MPa 和 2.158 MPa。两种燃料均为首次测定, 其中仿 JP-7 的临界温度 397.45℃ 与 JP-7 文献值 [14] 的 405℃ 比较接近。

(3) 采用四种估算方法对吸热燃料的临界性质进行了估算, 为实验测量提供了一定的依据, 通过与

实验值相比较,得出 API 方法和 Riazi - Daubert 关联两种方法较为可靠。

(4) 吸热燃料仿 JP-7 在临界态下的稳定性能优于燃料 RP-3。

参考文献:

- [1] 方文军,雷群芳,林瑞森. 燃料馏分油气-液相平衡常数的测定与关联[J]. 燃料化学学报,2003,31(3):271-275.
(FANG Wen-jun, LEI Qun-fang, LIN Rui-lin. Measurement and correlation of vapor-liquid phase equilibrium constant for fuel fractions[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(3):271-275.)
- [2] 范启明,米镇涛,于燕,张香文. 高超音速推进用吸热型烃类燃料的热稳定性研究: I 热氧化与热裂解沉积[J]. 燃料化学学报,2002,30(1):78-82.
(FAN Qi-ming, MI Zhen-tao, YU Yan, ZHANG Xiang-wen. Study on thermal stability of endothermic hydrocarbon fuels for hypersonic propulsion: I Thermal oxidation & pyrolytic deposit[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2002, 30(1):78-82.)
- [3] 郭永胜,林瑞森. 吸热型碳氢燃料的结焦研究: I 含硫抑制剂[J]. 燃料化学学报,2005,33(3):289-292.
(GUO Yong-sheng, LIN Rui-sen. Study on coking of endothermic hydrocarbon fuels: I Sulf-inhibitor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(3):289-292.)
- [4] EDWARDS T, ZABAMICK S. Supercritical fuel deposition mechanisms[J]. Ind Eng Chem Res, 1993, 32(12):3117-3122.
- [5] YU J, ESER S. Thermal decomposition of C₁₀ ~ C₁₄ Normal alkanes in near-critical and supercritical regions: Product distributions and reaction mechanisms[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(3):574-584.
- [6] HU T, QIN Z, WANG G, HOU X, WANG J. Critical properties of the reacting mixture in the esterification of acetic acid with ethano[J]. J Chem Eng Data, 2004, 49(6):1809-1814.
- [7] LIU T, FU J, WANG K, GAO Y, YUAN W. Critical properties of ethylene + benzene + ethylbenzene[J]. J Chem Eng Data, 2001, 46(5):1319-1323.
- [8] MOGOLLON E, TEJA A S, KAY W B. Modified sealed-tube method for the determination of critical temperature[J]. Ind Eng Chem Fundam, 1982, 21(2):173-175.
- [9] ROSENTHAL D J, TEJA A S. The critical properties of n-alkanes using a low-residence time flow apparatus[J]. AIChE J, 1989, 35(11):1829-1834.
- [10] TEJA A S, GUDE M, ROSENTHAL D J. Novel methods for the measurement of the critical properties of thermally unstable fluids[J]. Fluid Phase Equilib, 1989, 52:193-200.
- [11] 梁英华,马沛生,张红彦. 瞬时法测定不稳定化合物的临界温度和临界压力[J]. 化工学报,2000,51(2):243-247.
(LIANG Ying-hua, MA Pei-sheng, ZHANG Hong-yan. Measurement of critical properties of thermally unstable compounds by instantaneous method[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2000, 51(2):243-247.)
- [12] NIKITIN E D, PAVLOV P A, BESSONOVA N V. Critical constants of n-alkanes with from 17 to 24 carbon atoms[J]. J Chem Thermodynamic, 1994, 26(2):177-182.
- [13] NIKITIN E D, PAVLOV P A, SKRIPOV P V. Measurement of the critical properties of thermally unstable substances and mixtures by the pulse-heating method[J]. J Chem Thermodyn, 1993, 25(7):869-881.
- [14] YU J, ESER S. Determination of critical properties(t_c, p_c) of some jet fuels[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34(1):404-409.
- [15] LAI, W C, SONG C, SCHOBERT H H, ARUMUGAM R. Pyrolytic degradation of coal- and petroleum-derived aviation jet fuels and middle distillates[J]. Prepr Am Chem Soc Div Fuel Cem, 1992, 37(4):1671-1680.
- [16] American Petroleum Institute. API technical data book-petroleum refining: Refining department[M]. 4th ed. Washington D C: American Petroleum Institute, 1983.
- [17] CAVETT R H. Physical data for distillation calculations: Vapor-liquid equilibria[A]. Proc of 27th Midyear Meeting of the API Div Ref[C]. San Francisco [s. n.], 1962. 42:351-366.
- [18] KESLER M G, LEE B I. Improve prediction of enthalpy of fractions[J]. Hydrocarbon Process, 1976, 55(3):153-158.
- [19] DAUBERT T E, DANNER R P. Physical and thermodynamic properties of pure chemicals[R]. Washington D C: Design Institute for Physical Property Data, AIChE, 1992.
- [20] AMBROSE, D, TSONOPOULOS C. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds: 2 Normal alkenes[J]. J Chem Eng Data, 1995, 40(3):531-546.
- [21] GRIGOR'EV B A, RASTORGUEV Yu L, KURUMOV D S, GERASIMOV A A, KHARIN V E, PLOTNIKOV S A, Thermodynamic properties of n-pentane[J]. Int J Thermophys, 1990, 11(3):487-502.
- [22] GENCO J M, TEJA A S, KAY W B. Study of the critical and azeotropic behavior of binary mixtures: I critical states of perfluoromethylcyclohexane-isomeric hexane systems[J]. J Chem Eng Data, 1980, 25(4):350-355.
- [23] DAUBERT T E. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds: 5 Branched alkanes and cycloalkanes[J]. J Chem Eng Data, 1996, 41(3):365-372.
- [24] TEJA A S, ROSENTHAL D J. The critical pressures and temperatures of twelve substances using a low residence time flow apparatus[J]. AIChE Symp Ser, 1990, 86(279):133-137.
- [25] MAJER V, SVOBODA V. Enthalpies of vaporization of organic compounds: A critical review and data compilation[M]. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1985. 300.
- [26] HUGILL J A, McGLASHAN M L. The vapour pressure from 451 K to the critical temperature, and the critical temperature, and critical pressure, of cyclohexane[J]. J Chem Thermodyn, 1978, 10(1):95-100.