

• 研究论文 •

## 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

邢燕 方文军\* 谢文杰 郭永胜 林瑞森

(浙江大学化学系 杭州 310027)

**摘要** 建立了一套热量计,用于吸热型碳氢燃料及其模型化合物在超临界条件下的吸热能力测定及裂解机理的探索.测定了正庚烷和 JP-10 在不同温度和压力下的热沉数据,结合色谱分析结果讨论了压力、温度等对热沉、气相产物分布的影响.测得正庚烷在 873 K, 3.4 MPa 条件下的热沉为  $3.14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , JP-10 在 903 K, 3.2 MPa 条件下的热沉为  $3.08 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,对应的热裂解转化率分别为 32% 和 4.7%,该热沉值可以达到速度为 5~6 马赫数的飞行器的冷却要求.

**关键词** 吸热型碳氢燃料; 超临界; 热裂解; 热沉; 正庚烷; JP-10

## Thermal Cracking and Heat Sink Measurement of Model Compounds of Endothermic Hydrocarbon Fuels under Supercritical Conditions

XING, Yan FANG, Wen-Jun\* XIE, Wen-Jie GUO, Yong-Sheng LIN, Rui-Sen

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** A calorimeter was set up to determine the heat sink and to investigate the mechanism of thermal cracking of endothermic hydrocarbon fuels under supercritical conditions. The thermal cracking of *n*-heptane or JP-10 was studied under different temperatures and pressures, and the corresponding data of heat sinks were obtained. Incorporating with the analyses from gas chromatography, the effects of the temperature or pressure on the heat sink and distribution of gaseous products were elucidated. The heat sink was  $3.14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  for the thermal cracking of *n*-heptane at 873 K and 3.4 MPa, and  $3.08 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  for that of JP-10 at 903 K and 3.2 MPa with the conversions of 32% and 4.7%, respectively, which could meet the cooling requirement of aircrafts at 5~6 Mach number.

**Keywords** endothermic hydrocarbon fuel; supercritical; thermal cracking; heat sink; *n*-heptane; JP-10

吸热型碳氢燃料作为可燃冷却剂,可以通过自身的热容、相变热、化学裂解反应等吸收飞行器高温部位的热量,从而有效地解决飞行器的冷却问题.吸热型碳氢燃料应用时将处于超临界状态,因此,吸热型碳氢燃料及其模型化合物在超临界条件下吸热能力和热裂解性质也成为研究者关注的焦点<sup>[1~6]</sup>.一定实验条件下,单位质量燃料的吸热能力称为热沉,是评价吸热燃料性能的一个重要指标.吸热型碳氢燃料在超临界条件下裂解产物复杂,难以用理论计算得到精确的吸热值.为模拟燃料在实际运用条件下的裂解及吸热情况,在实验室前

期工作的基础上建立了一套高温、高压流动量热装置,并将量热与色谱分析技术有机结合,用于燃料吸热能力评价及裂解产物分析.

JP-10 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ , *exo*-tricyclo [5.2.1.0<sup>2,6</sup>] decane)是一种高密度燃料,由双环戊二烯通过加氢、异构化、分离提纯得到.由于分子结构中存在张力环,具有较高的能量密度,对于限制体积的飞行器,有其独特的优势.对于单组分燃料 JP-10 的热裂解研究比多组分的煤油基碳氢燃料要简单,但是对于 JP-10 的研究多集中在爆压、爆轰波速等方面,而对其在高温条件下的化学性质的分析

\* E-mail: fwjun@zju.edu.cn

Received January 25, 2008; revised April 21, 2008; accepted June 25, 2008.

国家自然科学基金(No. 20573096)、浙江省自然科学基金(No. Y404329)资助项目.

却进行得较少<sup>[7]</sup>. 本文选取正庚烷和 JP-10 为模型燃料, 测定它们在不同温度、压力条件下的热沉数值, 考察温度、压力等因素对燃料裂解热沉以及气相产物分布的影响, 从而为吸热型碳氢燃料在高超声速飞行器上的应用提供实验基础.

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

超临界热裂解实验装置包括 6 部分: 进料系统、预热系统、量热系统、压力控制系统、数据记录系统和产物分析系统, 如图 1 所示. 实验采用高压平流泵进料, 恒流范围为  $0\sim 20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 预热炉为单段控温管式炉, 温度设置为  $573\text{ K}$ . 反应炉为两段控温管式炉, 温度可控制在  $723\sim 1273\text{ K}$ . 压力控制系统的控压范围为  $0.1\sim 7.0\text{ MPa}$ . 反应炉内部装有导热性能良好的不锈钢管套筒, 在套筒内、外两层分别对应排布 5 对  $\phi 2\text{ mm}$  铠装镍铬-镍硅热电偶, 内外两层对应位置的热电偶采用差接方式, 可直接测定套筒内、外层热电势的变化.

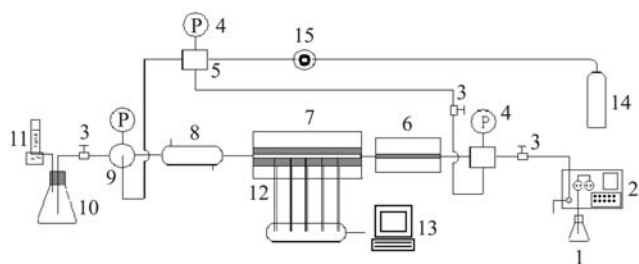


图 1 燃料超临界热裂解装置示意图

Figure 1 Schematic of experimental apparatus for thermal cracking of fuels under supercritical conditions

1—Feed stock; 2—pump; 3—needle valve; 4—manometer; 5—four-way valve; 6—preheater; 7—reaction furnace; 8—condenser; 9—backpressure control valve; 10—separator; 11—gas collector; 12—thermal couple; 13—computer; 14—nitrogen; 15—pressure adjuster

量热系统以傅立叶定律径向系统的一维传热模型并结合 Tian's 方程为基本理论依据建立<sup>[8-13]</sup>, 主要用于热沉测定. 根据 Tian's 方程:

$$Q = K\Delta + A d\Delta/dt \quad (1)$$

$Q$  称为热产生函数, 代表量热系统内的热效应, 是量热系统的输入函数;  $\Delta$  称为温度函数, 代表量热元件内热电势变化, 是量热系统的输出函数;  $K$  为仪器的量热常数;  $A$  为热容常数. 当量热元件内有恒定的热效应发生后, 量热元件将在一定时间内达到新的热动平衡. 此时, 热电势信号将不再随时间而变化, 即  $d\Delta/dt = 0$ . 由式(1)可知, 量热元件内发生的热效应  $Q$  与其引起的热电势变

化  $\Delta$  成正比, 即  $Q = K\Delta$ , 因此, 测定了仪器的量热常数就可以求得反应体系的热电势变化. 实验条件下仪器的量热常数用水进行标定, 体系的热电势信号的变化由数据记录系统采集, 采集频率  $1\text{ 次/s}$ .

### 1.2 热裂解及热沉测定

超临界热裂解反应在  $\phi 6\text{ mm}$  的不锈钢管内进行, 实验开始前用  $\text{N}_2$  吹扫反应管  $20\text{ min}$ , 赶尽体系内的空气. 采用高效液相色谱泵柱塞式进样, 当反应体系内的热效应达到动态平衡时, 以锥形瓶接收流出液体并开始计时. 气体产量用单位时间的气体收集体积计量, 气体产物组成经气相色谱在线分析得到. 实验同时用数据采集系统将排布于反应管的 5 对热电偶所探测到的内外壁热电势差信号连续记录并显示于数据记录系统, 用于热沉的计算.

## 2 结果与讨论

### 2.1 正庚烷和 JP-10 的热沉

正庚烷 ( $T_c = 540.25\text{ K}$ ,  $p_c = 2.74\text{ MPa}$ ) 由宜兴市第二化学试剂厂生产, 纯度为  $99\%$ ; JP-10 ( $T_c = 697.6\text{ K}$ ,  $p_c = 3.1\text{ MPa}$ ) 试样由黎明化工研究院提供, 其组成经气相色谱-质谱分析列于表 1 中.

表 1 JP-10 试样的组成

Table 1 Components of JP-10 sample

| Component                        | Relative content/wt% |
|----------------------------------|----------------------|
| Exo-tricycle[5.2.1.02.6] decane  | 96.85                |
| Trans-decahydro-naphthalene      | 1.72                 |
| Adamantane                       | 1.19                 |
| Endo-tricycle[5.2.1.02.6] decane | 0.23                 |

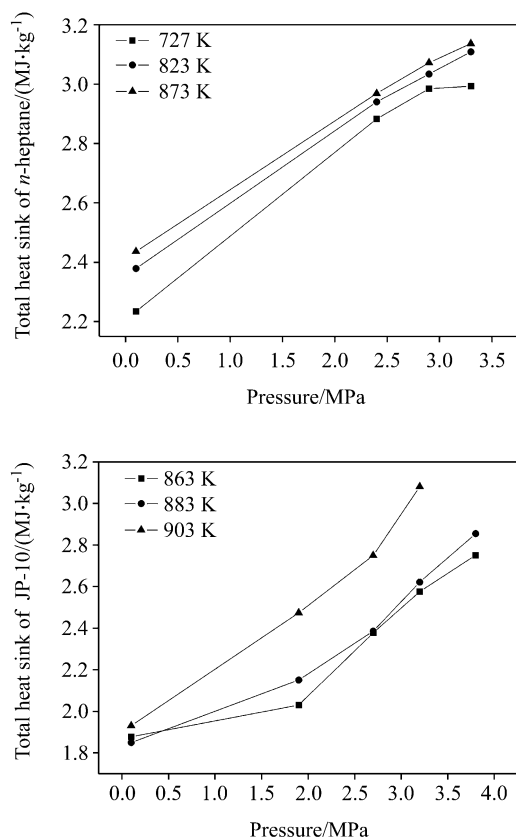
正庚烷和 JP-10 在不同条件下测定的热沉数值分别列于表 2 和表 3 中; 不同温度下, 正庚烷和 JP-10 的热沉数值随压力的变化趋势示于图 2 中. 从图 2 可以看出, 正庚烷和 JP-10 的热沉数值随温度和压力均有不同程度的增加. 相同温度条件下, 在临界压力之前的热沉数据有比较明显的增加, 而在超临界区域, 热沉数值的增加相对较小; 在相似的实验条件下, JP-10 的热沉数值要小于正庚烷的热沉, 与文献[14]中对 JP-7 与 JP-10 研究的热沉变化趋势一致. 在实验范围内正庚烷测得的最大热沉为  $3.14\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 此时裂解反应的转化率为  $32\%$ ; JP-10 在实验范围内的最大热沉为  $3.08\text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 对应的裂解转化率仅为  $4.7\%$ , 因此主要是物理贡献. 这些实验所得的最大热沉数值可以达到马赫数为  $5\sim 6$  的冷却要求<sup>[15]</sup>, 若提高温度进行热裂解或通过催化裂解, 调控转化率和选择性, 将可以获得更大的热沉.

**表 2** 正庚烷在不同温度、压力条件下的热沉数值**Table 2** Values of heat sink of *n*-heptane at different temperatures and pressures

| <i>p</i> /MPa | Heat sink/(MJ·kg <sup>-1</sup> ) |       |       |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|
|               | 773 K                            | 823 K | 873 K |
| 0.1           | 2.23                             | 2.38  | 2.44  |
| 2.4           | 2.88                             | 2.94  | 2.97  |
| 2.9           | 2.98                             | 3.03  | 3.01  |
| 3.4           | 2.99                             | 3.11  | 3.14  |

**表 3** JP-10 在不同温度、压力下的热沉数值**Table 3** Values of heat sink of JP-10 at different temperatures and pressures

| <i>p</i> /MPa | Heat sink/(MJ·kg <sup>-1</sup> ) |       |       |
|---------------|----------------------------------|-------|-------|
|               | 863 K                            | 883 K | 903 K |
| 0.1           | 1.88                             | 1.85  | 1.93  |
| 1.8           | 2.03                             | 2.15  | 2.47  |
| 2.7           | 2.38                             | 2.38  | 2.75  |
| 3.2           | 2.58                             | 2.62  | 3.08  |
| 3.8           | 2.75                             | 2.85  |       |

**图 2** 不同温度下正庚烷和 JP-10 的热沉数值随压力的变化**Figure 2** Values of heat sink of *n*-heptane or JP-10 versus pressure at various temperatures

燃料吸热包括物理吸热和化学吸热两个过程, 反应

温度的增加将引起燃料物理吸热能力增加; 裂解反应是吸热反应, 温度增加有利于反应向正方向进行, 并加快反应速率, 增加了裂解反应的转化率, 燃料裂解转化率的提高必将引起化学热沉的增加. 物理和化学吸热的双重正贡献使得燃料的热沉数值随温度增加而增加. 另外, 增加系统的反应压力, 使得体系中双分子反应相对增加, 裂解转化率也随之增加, 压力对于裂解转化率的影响随之又会在热沉数据上体现出来. 因此, 正庚烷和 JP-10 的热沉均随温度、压力的增加而增加.

## 2.2 正庚烷和 JP-10 热裂解气相产物分析

图 3 中给出了不同温度下正庚烷热裂解气相产物中小分子烷烃和烯烃相对含量随压力的变化. 由图 3 可以看出, 甲烷、乙烯含量在不同温度下均随压力的增加而降低, 乙烷、丙烷、丙烯的含量则随着压力的增加呈现上升趋势, 产物含量在临界压力之前有较大变化, 而临界压力之后的变化相对较小.

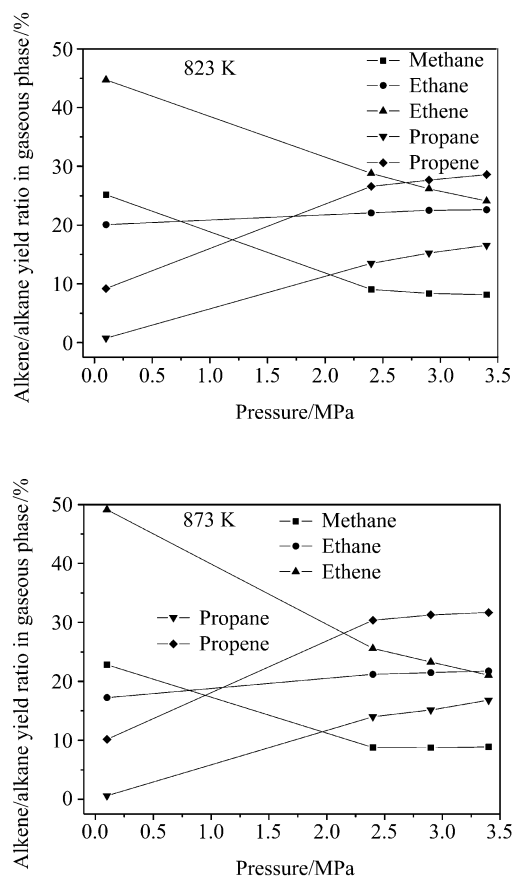
**图 3** 正庚烷热裂解气相产物中烷烃或烯烃相对含量随压力的变化(823, 873 K)**Figure 3** Changes of relative contents of alkane or alkene in gaseous phase with pressure for thermal cracking of *n*-heptane at 823 and 873 K

表 4 中给出了正庚烷热裂解反应气相产物中烯烃/烷烃比例随压力的变化趋势. 由表 4 可以看出, 相同温

度条件下,产物中烯烃含量随压力的增加而增加,而在 2.4 MPa 以后又稍呈下降趋势.在临界区域附近,流体的密度、可压缩性等都有较大的变化,可引起反应物浓度和反应速率的较大变化;增加压力使反应物分子浓度增加,又会导致分子间的夺氢反应增加,从而降低了单分子降解反应的趋势,使得反应产物中小分子烃类的含量随压力的升高而有所降低.

**表 4** 不同温度压力下正庚烷热裂解气相产物中的烯烃/烷烃比例(mol/mol)

**Table 4** Alkene/alkane ratio in gaseous phase for thermal cracking of *n*-heptane at different temperatures and pressures (mol/mol)

|       |        | 0.1 MPa | 2.4 MPa | 2.9 MPa | 3.4 MPa |
|-------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 727 K | Alkene | 31.25   | 40.69   | 40.46   | 39.39   |
|       | Alkane | 68.75   | 59.31   | 59.54   | 60.61   |
| 823 K | Alkene | 44.55   | 50.81   | 49.58   | 48.48   |
|       | Alkane | 55.45   | 49.19   | 50.42   | 51.52   |
| 873 K | Alkene | 49.78   | 50.97   | 49.50   | 47.55   |
|       | Alkane | 50.22   | 49.03   | 50.50   | 52.45   |

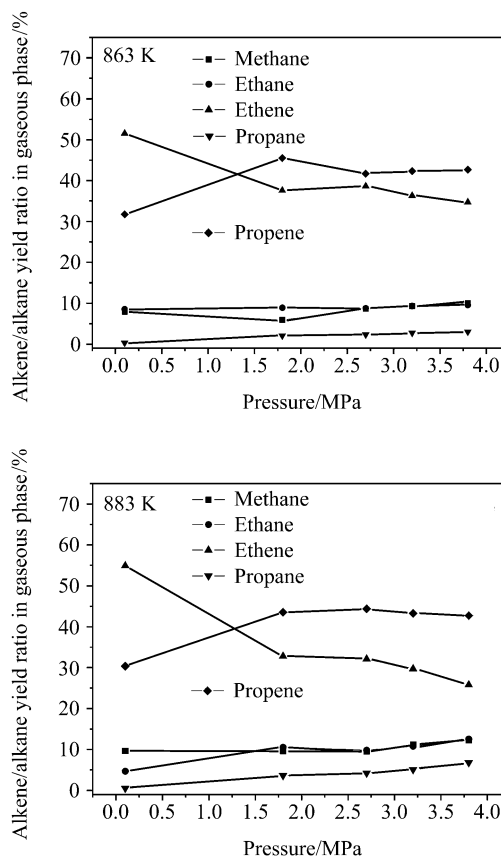
JP-10 在 863 K 和 883 K 温度下,裂解气相产物随压力的变化趋势示于图 4. 不同温度压力下,JP-10 裂解气相产物中烯烃/烷烃的比例列于表 5 中.由图 4 可以看出,乙烷、乙烯的含量随压力的增加有降低的趋势;甲烷、丙烯、丙烷的含量随压力的增加而增加.在较低温度条件下,气体产物中烯烃的含量随压力的增加而增加;在较高温度下,烯烃含量随压力的增加而降低.反应体系压力的增加使反应趋向于生成饱和的烷烃产物.

**表 5** 不同温度压力下 JP-10 热裂解气相产物中的烯烃/烷烃比例(mol/mol)

**Table 5** Alkene/alkane ratio in gaseous phase for thermal cracking of JP-10 at different temperatures and pressures (mol/mol)

|       |        | 0.1 MPa | 1.8 MPa | 2.7 MPa | 3.2 MPa | 3.8 MPa |
|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 863 K | Alkene | 83.28   | 83.13   | 80.33   | 78.60   | 77.40   |
|       | Alkane | 16.72   | 16.87   | 19.67   | 21.39   | 22.60   |
| 883 K | Alkene | 85.22   | 76.29   | 76.48   | 72.96   | 68.46   |
|       | Alkane | 14.78   | 23.71   | 23.52   | 27.03   | 31.54   |
| 903 K | Alkene | 82.88   | 72.58   | 70.91   | 68.93   |         |
|       | Alkane | 17.12   | 27.42   | 29.09   | 31.07   |         |

由上述实验事实可知,正庚烷和 JP-10 热裂解产物中小分子烃类含量随压力的变化趋势基本相同,温度和压力对于燃料热裂解反应影响的差别主要体现于对裂解产物分布影响的不同.温度的增加会使裂解的转化率有较明显的变化,但是对裂解产物的分布影响却较小.



**图 4** JP-10 热裂解气相产物中烷烃或烯烃相对含量随压力的变化(863, 883 K)

**Figure 4** Changes of relative contents of alkane or alkene in gaseous phase with pressure for thermal cracking of JP-10 at 863 and 883 K

压力对裂解反应的影响较为复杂,既能影响裂解转化率,还对裂解产物分布有较大的影响.烷烃的裂解反应是吸热反应并遵循自由基机理,高温有利于其进行.在常压条件下,单分子反应占优势,烷基自由基通过  $\beta$ -断裂不断地分解,生成烯烃和以甲烷、乙烷为主的小分子饱和烷烃.当体系压力增加,烷烃裂解时加成反应和脱氢反应等双分子反应相对增加,产物中长链分子含量会相应增加,压力对裂解产物分布影响最大的区域在临界压力前的近临界区,JP-10 裂解产物分布的变化主要发生在 1.8~2.7 MPa 左右,正庚烷的变化发生在 2.5 MPa 左右.

对比表 4 和表 5 中的数据可知,正庚烷热裂解气相产物中烷烃的含量高于烯烃,JP-10 热裂解的气相产物中烯烃为主要产物,并显著高于烷烃含量.正庚烷和 JP-10 的裂解同属于自由基反应,但是两者的分子结构不同,分别属于直链烷烃和多环烷烃,使得 JP-10 的裂解产物不同于正庚烷.直链烷烃通过引发反应形成烷基自由基,再经过  $\beta$ -断裂形成 1-烯烃和烷基自由基,后者从母体烷烃上夺取氢原子变成新的烷烃或再进行下一

步的断裂反应, 这样得到的烯烃和烷烃的数目大致相等. 多环烷烃的裂解经过双自由基引发<sup>[16]</sup>, 母体自由基经过分子内  $\beta$ -断裂开环, 再经过异构化、夺氢、 $\beta$ -断裂等过程裂解形成小分子烃和相对较低分子量的环烷烃, 经  $\beta$ -断裂反应后形成的小分子烃类大部分为烯烃, 并且多环烷烃有较高的不饱和度, 裂解产物比直链烷烃更倾向于生成不饱和烃.

### 3 结论

建立了一套超临界条件下吸热型碳氢燃料的热沉测定装置, 实现了数据采集系统的自动化, 减少了人为因素对数据的影响. 对正庚烷和 JP-10 在不同温度条件下相应压力范围内的热沉值进行了测定, 热沉数值均随温度、压力的增加而增加; 在相似的实验条件下, JP-10 的热沉数值要小于正庚烷的热沉. 试验范围内, 得到的最大热沉为  $3.14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 可达到马赫数为 5~6 的飞行器的冷却要求. 正庚烷和 JP-10 裂解产物中小分子烃类含量随压力的变化趋势基本相同, 温度和压力变化对于燃料裂解反应影响的区别主要体现于裂解产物分布的不同.

### References

- 1 Mickael, S.; Bruno, R.; Frederic, S.; Christian, M. *14th AIAA/AHI Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*, National Convention Centre 7974.
- 2 Tim, E. *J. Propulsion Power* **2003**, *19*, 1089.
- 3 Krishna, M. K.; Louis, C. C.; Du, J. H.; Jayanta, S. K.; Quinn, H. L.; Richard, J. H. *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, Reno, Nevada., **2008**, AIAA 2008.
- 4 Wickham, D. T.; Engel, J. R.; Rooney, S.; Hitch, B. D. *J. Propulsion Power* **2008**, *24*, 55.
- 5 Cai, S. L.; Wang, Z.; Lin, R. S.; Li, G.; Guo, Y. S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 181 (in Chinese). (蔡尚立, 王泽, 林瑞森, 厉刚, 郭永胜, 化学学报, **2008**, *66*, 181.)
- 6 Feng, L. L.; Zhu, Y. L.; Feng, Y. Q.; Guo, H. *J. Astronautic Metrology Measurement* **2007**, *27*, 14 (in Chinese). (冯利利, 朱岳麟, 冯亚全, 郭红, 宇航计测技术, **2007**, *27*, 14.)
- 7 Cooper, M.; Shepherd, J. E. *39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, Huntsville, **2003**, AIAA 2003.
- 8 He, L.; Guo, Y. S.; Wang, B. C.; Lin, R. S. *J. Propulsion Technol.* **2003**, *24*, 278 (in Chinese). (何龙, 郭永胜, 王彬成, 林瑞森, 推进技术, **2003**, *24*, 278.)
- 9 Guo, Y. S.; Lin, R. S. *J. Chem. Ind. Eng.* **2005**, *56*, 324 (in Chinese). (郭永胜, 林瑞森, 化工学报, **2005**, *56*, 324.)
- 10 Li, Z. G.; Gao, H.; Li, G.; He, Z. Y.; Lin, R. S.; Zong, H. X. *J. Propulsion Technol.* **1999**, *20*, 92 (in Chinese). (李祖光, 高涵, 厉刚, 何肇瑜, 林瑞森, 宗汉兴, 推进技术, **1999**, *20*, 92.)
- 11 Jiang, W.; Guo, Y. S.; Lei, Q. F.; Lin, R. S. *J. Fuel Chem. Technol.* **2002**, *30*, 27 (in Chinese). (蒋武, 郭永胜, 雷群芳, 林瑞森, 燃料化学学报, **2002**, *30*, 27.)
- 12 Guo, Y. S.; Jiang, W.; Lin, R. S. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 55 (in Chinese). (郭永胜, 蒋武, 林瑞森, 化学学报, **2002**, *60*, 55.)
- 13 Zhou, X. P.; Guo, Y. S.; Lin, R. S.; Fang, W. J. *J. Zhejiang Univ. (Science Edition)* **2005**, *32*, 419 (in Chinese). (周西朋, 郭永胜, 林瑞森, 方文军, 浙江大学学报(理学版), **2005**, *32*, 419.)
- 14 Huang, H.; Sobel, D. R.; Spadaccini, L. J. *38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit 7-10 July 2002, Indianapolis, Indiana*, **2002**, AIAA 2002.
- 15 Lander, H. R. *Symposium on Structure of Future Jet Fuels*, American Chemical Society, Denver, CO (USA), **1987**, 504.
- 16 Herbinet, O.; Sirjean, B.; Bounaceur, R.; René, F.; Frédérique, B. L.; Gérard, S.; Marquaire, P. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11298.

(A0801251 QIN, X. Q.; FAN, Y. Y.)