

吸热型碳氢燃料的量热研究^{*}

李祖光 高 涵 厉 刚 何肇瑜 林瑞森 宗汉兴

(浙江大学化学系, 杭州, 310027)

摘 要: 对不同结构组成的吸热型碳氢燃料在不同工作温度下的热沉进行了测定和研究, 并在此基础上, 研制开发了一种性能较好的 NJ-150 碳氢燃料, 并测定了其有关的理化性质和热沉, 实验结果表明 NJ-150 是一种很有发展前途的吸热型碳氢燃料。

主题词: 吸热燃料, 碳氢燃料, 热沉, 热分解, 量热学

分类号: V511.1

CALORIMETRIC SYUDY OF ENDOTHERMIC FUEL

Li Zuguang Gao Han Li Gang He Zhaoyu Lin Ruisen Zong Hanxing

(Dept. of Chemistry, Zhejiang Univ., Hangzhou, 310027)

Abstract: The heat sinks of some endothermic fuels at different temperatures were measured. High heat sink fuel NJ-150 was developed. Its physicochemical properties were also related. It is shown that NJ-150 fuel is a bright future endothermic fuel, which can be used to cool heat sources on high speed aircraft.

Subject terms: Endothermic fuel, Hydrocarbon fuel, Heat sink, Thermal decomposition, Calorimetry

1 引 言

高超音速飞行器在飞行时, 大量的气动热将使飞行器蒙皮的温度大大高于亚音速飞行时的温度, 因此必须对进气道、机翼及其它空气动力作用面进行强化冷却^[1], 使壁面温度低于材料允许温度, 同时燃烧室壁面的温度也不能再用传统的气膜冷却, 因而设计高超音速飞行器的关键在于解决飞行器上述部件的冷却问题, 从一体化开发技术的角度出发, 可燃冷却剂是最经济的热沉源, 而吸热型碳氢燃料恰恰符合这个要求。新型吸热型碳氢燃料在作为性能良好的燃料的同时, 还能满足高超声速飞行器的冷却要求^[2~5]。吸热型碳氢燃料在气相条件下发生的吸热反应主要有催化脱氢和热裂解^[6]。无催化的热裂解吸热反应不仅可以节省在飞行器上使用催化剂的费用, 而且可以减少飞行器的自重, 热裂解的产物主要是小分子的碳氢化合物, 对高速发动机而言是燃烧性能良好的燃料。因此, 利用无催化剂的热裂解反应的吸热型碳氢燃料作为飞行器上的高温热沉的研究已引起了科学家的重视。本文初步研究了利用无催化剂的热裂解反应的吸热型碳氢燃料用作高超声速飞行器上的高温热沉的可能性。

* 收稿日期: 1998-10-22, 修回日期: 1999-01-12, 本课题系国家“八六三”基金资助项目

2 仪器和方法

用自行设计的流动型热导式高温量热系统进行吸热型碳氢燃料热沉的测定, 有关该高温量热系统的结构、原理、操作及性能测试详见前文献 [7]。实验时先给预热炉和反应炉通电加热, 待达到预定的温度, 装在储油瓶中的液态吸热型碳氢燃料通过 WGP-6 型微量高压平流泵的输送依次进入预热器和反应器, 并在反应器中发生化学裂解反应, 生成小分子的裂解产物, 同时吸收大量的热。裂解产物经冷凝分离为气相和液相, 气相产物直接进行在线色谱分析, 液相产物进行离线色谱分析。

3 纯物质单组分碳氢燃料的量热研究

由于从石油中分离的碳氢燃料为各种碳氢化合物的混合物, 组分极为复杂, 碳氢燃料中各族烃的含量不同, 其裂解性能不同, 热沉也就不同。为了有针对性地筛选出性能优异的吸热型碳氢燃料, 必须首先搞清楚各种纯物质单组分碳氢燃料的裂解反应性能和热沉的变化规律。因此, 本文在预热温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, 氮气流量为 $1\ 000\text{ ml/min}$ 的条件下, 分别对 RL5, RL6, RL7, RL8, RL18, RLH6, RLH7 等不同结构的单组分纯物质碳氢燃料在不同温度下的热沉进行了测定和研究, 其中 RL5, RL6, RL7, RL8 为正构烷烃, 且平均分子量从小到大, RL18 是异构烷烃, 为 RL8 的异构体, RLH6, RLH7 为环烷烃, 分别是 RL6 和 RL7 的异构体。实验测量结果分别见图 1~图 4。为了便于比较, 将各种不同结构的单组分碳氢燃料在不同裂解温度下的热沉测定结果列于表 1。

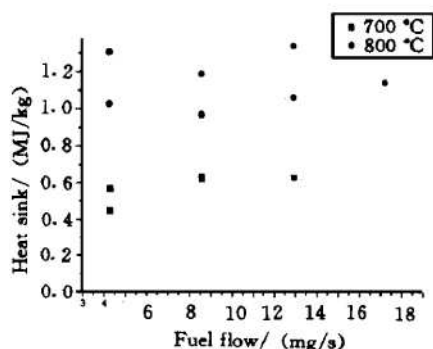


Fig. 1 Heat sink of RL5 vs. fuel flow

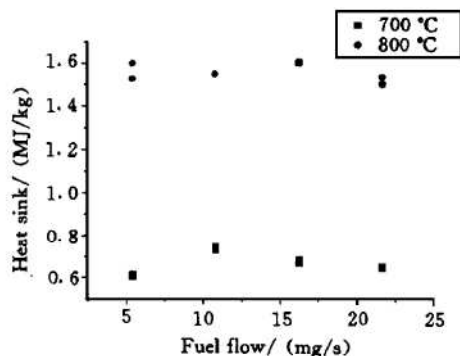


Fig. 2 Heat sink of RL6 vs. fuel flow

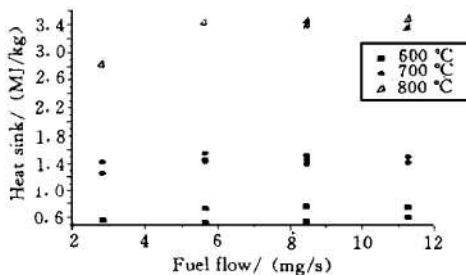


Fig. 3 Heat sink of RL7 vs. fuel flow

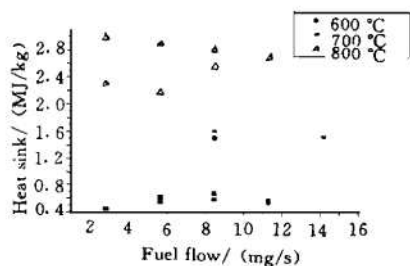


Fig. 4 Heat sink of RL8 vs. fuel flow

Table 1 Heat sink of endothermic fuels at different temperatures

MJ/kg

$T/^{\circ}\text{C}$	RL5	RL6	RL7	RL8	RLI8	RLH6	RLH7
600	—	—	0.53~0.78	—	0.45~0.70	—	—
700	0.45~0.63	0.61~0.75	1.27~1.55	0.73~0.78	1.52~1.63	—	—
800	0.97~1.34	1.51~1.61	2.84~3.50	—	2.19~3.00	1.03~1.50	1.20~1.41

由图 1~4 和表 1 可知:

(1) 在相同的工作温度下,随着燃料流量的提高,吸热型碳氢燃料的吸热量也成比例地增大,但吸热型碳氢燃料单位质量的热沉基本不变,在一小范围内波动。而随着裂解工作温度的提高,吸热型碳氢燃料的热沉迅速增大。这是由于随着裂解温度的提高,热裂解的反应速率大大加快,同时裂解的转化率提高,裂解程度加深,生成更多的小分子碳氢化合物,特别是不饱和烯烃的含量增大。例如在 RL7 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时裂解产物中的乙烯含量为 0.17%,在 700 $^{\circ}\text{C}$ 时为 10.3%,而在 800 $^{\circ}\text{C}$ 时裂解产物中的乙烯含量高达 48.7%,反应朝着有利于热沉增大的方向进行。

(2) 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,RL7 的热沉比 RLI8 的略大一点。700 $^{\circ}\text{C}$ 时,RLI8 的热沉最大,为 1.52 MJ/kg~1.63 MJ/kg,其余依次为:RL7>RL8>RL6>RL5。800 $^{\circ}\text{C}$ 时,RL7 的热沉最大,高达 2.84 MJ/kg~3.50 MJ/kg,其次为 RLI8。说明链烷烃燃料的热沉并不随着平均分子量的增大而增加,而与其结构有关,即不同结构的链烷烃具有不同的裂解性能,从而导致其热沉不同。综合考虑,RL7 的热沉为最大,是这 7 种纯物质单组分碳氢燃料中最好的吸热型碳氢燃料。

(3) 碳原子数相同时,链烷烃燃料的热沉要大于环烷烃燃料的热沉;后者的液态裂解产物较多且颜色较深,而链烷烃燃料的液态裂解产物较少,这说明链烷烃燃料相比环烷烃燃料不易裂解,且容易结焦;另外,芳烃燃料更容易结焦,所以在制备性能良好的吸热型碳氢燃料时,应注意其中的环烷烃和芳烃的含量,并以两者的含量较少为好。

4 混合物吸热型碳氢燃料的量热研究

从石油中制取调配得到一定沸点范围的碳氢燃料(代号为 NJ-150),测定该吸热型碳氢燃料的基本物理-化学性质的结果见表 2。在预热温度为 300 $^{\circ}\text{C}$,氮气流量为 3 333 ml/min 的条件下测定了 NJ-150 碳氢燃料在不同裂解温度下的热沉,结果见表 3。

Table 2 NJ-150 endothermic fuel physicochemical properties

Fuel	Density	Density	Refrangibility	Net calorific value	Vapor pressure/kPa				
	d_4^{20} / (g/cm ³)	$d_{15.6}^{15.6}$ / (g/cm ³)	(n_D^{20})		70.70 °C	88.99 °C	101.07 °C	123.29 °C	139.74 °C
3# Aviation fuel	0.779 61	0.786 42	1.433 0	432 91	13.15	17.99	23.16	39.41	48.52
NJ-150	0.805 63	0.810 84	1.446 2	43 212	17.09	29.76	44.79	63.12	74.09

Table 3 Heat sink of NJ-150 fuel at different temperatures

Temperature/°C	700	700	700	700	700	800	800
Fuel flow/ (mg/s)	4.46	4.46	8.93	13.40	17.86	8.93	13.39
Heat sink/ (MJ/kg)	1.45	1.36	1.33	1.27	1.22	2.54	2.39

由表 2 和表 3 可知, NJ-150 碳氢燃料在 700 °C 时的热沉为 1.22 MJ/kg~1.45 MJ/kg, 在 800 °C 时其热沉为 2.39 MJ/kg~2.54 MJ/kg, 除 RL7 外, 比其它纯物质单组分碳氢燃料的热沉都大, 而有关的理化性质与目前的常规喷气燃料基本相同, 具有很好的兼容性, 储存和操作均很方便, 是一种性能良好的吸热型碳氢燃料。

5 结 论

(1) 对不同结构的单组分碳氢燃料在各种条件下热裂解热沉的测定, 发现燃料热裂解反应的热沉一般随裂解温度的升高而增大; 单组分纯物质碳氢燃料的热沉并不随着平均分子量的增加而增加, 而与其结构有关。环烷烃的热沉小于链烷烃, 且易发生结焦。

(2) 筛选制得的新碳氢燃料 NJ-150, 在 800 °C 的热沉高达 2.39 MJ/kg~2.54 MJ/kg; 且与目前的常规喷气燃料具有很好的兼容性, 是一种很有前途的吸热型碳氢燃料。

(3) 在试验中发现, 碳氢燃料在温度低时的热沉较少, 裂解产物中的不饱和烃的含量不高, 在较高温度下发生裂解, 虽使热沉大大提高, 但很容易发生结焦。因此, 研制开发裂解性能好的催化剂特别是对不饱和烯烃选择性高的催化剂, 以及如何防止结焦是实现吸热型碳氢燃料作为冷却剂在高超声速飞行器上使用的关键。下一步的研究重点将放在催化剂、结焦抑制剂的开发、制备和评价上, 并扩大现有装置的规模, 进一步积累实验数据, 为吸热型碳氢燃料作冷却剂的冷却系统的设计提供科学依据。

致谢: 本项目得到航天总公司 31 所的大力协助, 在此表示感谢!

参 考 文 献

- 1 顾维藻, 刘文艳, 王志峰. 组合式发动机进气道的冷却研究. 工程热物理学报, 1997, 18 (3)
- 2 Petley D, Jones S. Thermal management for a Mach 5 cruise aircraft using endothermic fuel. AIAA 90-3284
- 3 Jackson K, Corporan E, Buckley P, et al. Test results of an endothermic fuel reactor. AIAA 95-6028
- 4 Leonid S, Ianovski Clifford, Moses Endothermic. Fuels for hypersonic aviation. AGARD Conference Proceeding 536, the Propulsion and Energetics Panel 81st Symposium, Italy: 1993.
- 5 Glassman I, Brezinsky K. Fuels combustion research. AD A-275122
- 6 高 涵, 李祖光, 厉 刚, 等. 吸热型碳氢燃料催化脱氢的研究述评. 推进技术, 1998, 19 (4)
- 7 李祖光, 高 涵, 厉 刚, 等. 吸热型碳氢燃料热沉的测定. 推进技术, 1998, 19 (2)