

文章编号: 1006-9941(2017)08-0633-06

石蜡燃料的燃烧性能与其化学组成的关系

唐乐, 陈苏杭, 许志伟, 张伟, 沈瑞琪, 叶迎华

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 为了研究石蜡的燃烧性能与其化学组成之间的关系, 针对 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡开展了气相色谱分析, 并测试了 4 种石蜡的燃烧热和在氧气流中的瞬时退移速率, 同时利用 NASA-CEA 软件计算了 4 种石蜡燃料不同氧燃比下的能量特性。结果表明: 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的平均分子式分别为 $C_{26.40}H_{54.80}$ 、 $C_{27.59}H_{57.18}$ 、 $C_{28.02}H_{58.04}$ 和 $C_{32.11}H_{66.22}$, 正构烷烃含量分别为 92.79%、89.44%、88.36% 和 84.55%; 平均碳数 n 越大、正构烷烃含量越小的石蜡其燃烧热越低; 随着平均碳数 n 值的增大以及正构烷烃含量的降低, 石蜡的退移速率降低。NASA-CEA 程序计算得到 4 种石蜡的能量特性受其化学组成的影响很小, 其最佳氧燃比均为 2.7, 对应的理论比冲约为 354 s, 绝热火焰温度约为 3600 K。

关键词: 固液混合发动机; 石蜡燃料; 气相色谱; 化学组成; 燃烧热; 退移速率; 能量特性

中图分类号: V436; O657

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.003

1 引言

固液混合发动机因其安全可靠、低成本、绿色环保和推力调节灵活、可以实现关机和重启等优点成为当前火箭推进系统的一个研究热点^[1-3], 其应用范围十分广泛, 可用于靶弹、运载火箭、载人飞船以及先进姿轨控制系统的动力装置中^[2-5], 但是其固体燃料的退移速率低的缺点严重制约了固液混合发动机的应用与发展。斯坦福大学的 Karabeyoglu MA^[6] 研究发现石蜡燃料在燃烧过程中会产生液滴夹带现象, 可以大大提高燃料在单位时间内的质量输运, 其退移速率为传统的端羟基聚丁二烯 (HTPB) 燃料的 3~4 倍, 并且石蜡燃料价格低廉, 来源广泛, 易于存储和运输, 因此成为固液混合发动机的理想能源。

石蜡燃料是一种长链烷烃混合物, 其成分复杂, 种类繁多, 不同种类石蜡之间化学组成的差别决定了其具有不同的性质, 也必定会影响其燃烧性能。目前国内外针对固液混合发动机的石蜡基燃料的燃烧性能研究很多。Weismiller MR^[7] 研究了添加 NH_3BH_3 对石蜡燃料退移速率的影响规律; Galfetti L^[8] 测试了两

种不同的石蜡燃料的退移速率, 并研究了金属氢化物对石蜡燃料退移速率的影响; 胡松启^[9] 分析了添加 HTPB 和镁铝合金的石蜡基燃料配方的燃烧特性。但是从石蜡燃料内在的化学组成角度分析碳数分布和正异构烷烃含量对其燃烧性能的影响的相关研究却少有报道, 因此有必要开展不同种类石蜡的化学组成和燃烧性能研究, 分析其燃烧性能与化学组成之间的关系, 为选择燃烧性能优良的石蜡燃料以及石蜡基燃料的配方设计提供重要指导作用。

我国的石蜡资源丰富, 根据熔点的不同分为不同的牌号, 本研究以 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡为研究对象, 通过气相色谱分析不同石蜡燃料的化学组成, 使用量热仪测试石蜡的燃烧热, 并利用高速摄影法测试石蜡在氧气流中的瞬时退移速率, 研究石蜡燃料的燃烧性能与其化学组成的关系, 同时利用 NASA-CEA 软件计算 4 种石蜡燃料在不同氧燃比下的理论比冲, 对其能量特性进行评估。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: (1) 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡, 中国石油化工股份有限公司荆门分公司; (2) $C_{20}H_{42}$ 、 $C_{26}H_{54}$ 和 $C_{28}H_{58}$ 正构烷烃标样, 美国 Accustandard 公司; (3) 正己烷, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: (1) 7890A GC 气相色谱仪, 美国安捷伦公

收稿日期: 2017-02-15; 修回日期: 2017-03-22

基金项目: 工信部自主科研专项基金资助

作者简介: 唐乐(1990-), 女, 博士研究生, 主要从事固液混合推进燃料的配方设计研究。e-mail: tangyue090@163.com

通信联系人: 沈瑞琪(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料和推进技术研究。e-mail: rqshen@njust.edu.cn

司; (2) YX-ZR 型金鹰全自动绝热氧弹式量热仪, 湖南长沙友欣公司; (3) 基于高速摄影法建立的固液混合推进燃料燃烧测试系统^[10], 由激光点火系统、氧化剂流量控制系统、压强控制系统、图像采集系统和密闭燃烧室组成, 其中氧化剂流量控制精度 $\pm 1\%$, 压强控制精度 $\pm 3\%$, 试验压强适用范围为 0.1 ~ 10 MPa。

2.2 实验过程

(1) 气相色谱分析

检测器为 FID, 为了保证样品中各个组分从柱内完全流出并且正异构烷烃完全分离, 确定的程序升温条件^[11]为: 初始炉温 85 °C, 保持 1 min, 以 15 °C · min⁻¹ 升温速率加热至 290 °C, 保持 15 min, 进样口温度始终比炉温高 3 °C; 载气为氮气、氦气, 分流比为 10 : 1, 氦气流速 40 mL · min⁻¹, 空气流速 400 mL · min⁻¹, 尾吹流量 25 mL · min⁻¹。54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡以正己烷为溶剂分别配制成浓度为 10 mg · mL⁻¹ 的试样, 使用 C₂₀H₄₂、C₂₆H₅₄ 和 C₂₈H₅₈ 正构烷烃标样进行标定, 进样量为 4 μL。

(2) 燃烧热测试

称量样品质量约 0.42 g, 为了保证石蜡完全燃烧, 将氧弹充氧 2 MPa, 使用镍铬丝点火, 自动进样, 每个样品重复测试 2 次。

(3) 退移速率测试

样品为有中心孔的圆柱形, 外径 16 mm, 内径 4 mm, 长度 30 mm。药柱燃烧试验在密闭燃烧室内进行, 试验压强控制在 1 MPa, 氧化剂为氧气, 流量通过流量控制器精确控制。试验过程中使用 Nd²⁺:YAG 固体脉冲激光器点燃放置在药柱中心孔处的点火药, 然后在氧气流的吹动下引燃整个药柱内孔表面, 燃烧开始进行, 经过一个 45°角放置的平面镜反射后, 用高速摄影仪记录药柱端面的点火燃烧过程, 再经过数据处理可以得到燃料的退移速率随氧化剂质量密流变化的关系曲线^[10]。

3 结果与讨论

3.1 气相色谱分析

采用外标法定性分析色谱中各个烷烃的碳数。在设定的条件下对 C₂₀H₄₂、C₂₆H₅₄ 和 C₂₈H₅₈ 正构烷烃标样进行色谱分析, 得到平均碳数 n 值为 20、26 和 28 三种正构烷烃的保留时间, 如图 1 所示。根据碳数规律^[12]: 在气相色谱同等条件下, 烷烃同系物的出峰保留时间的对数与其组分的碳数成正比, 如公式(1)所示。

$$\ln t'_{R(n)} = An + B \quad (1)$$

式中, $t'_{R(n)}$ 为烷烃同系物的出峰保留时间, n 为碳数, A 和 B 分别为线性关系式中的回归系数和常数项。

由式(1)可以计算出碳数为 n 的烷烃所对应的保留时间, 并且异构烷烃在色谱柱上的保留时间小于相同碳数 n 的正构烷烃, 大于碳数为 $(n-1)$ 正构烷烃^[11], 所以碳数为 $(n-1)$ 和 n 的两个正构烷烃尖峰之间的小峰即是碳数为 n 的异构烷烃的峰, 因此气相色谱分析可以实现对石蜡样品化学组成的定性分析。通过对色谱中各个尖峰和小峰进行峰谷-峰谷积分, 还可以得到碳数为 n 的正异构烷烃含量, 对石蜡样品的化学组成进行定量分析。3 种标样的测试结果按照公式(1)进行拟合, 得到的结果如表 1 所示, 其中线性拟合系数 R^2 等于 0.993, 准确度较高。

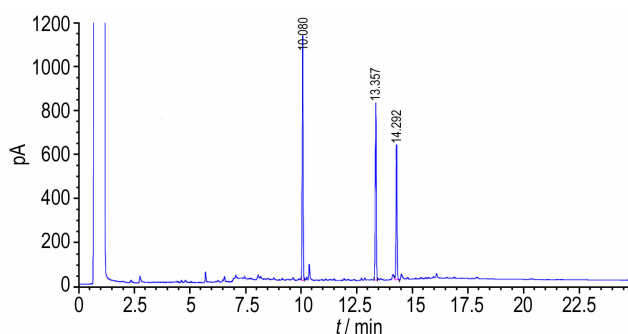


图 1 C₂₀H₄₂、C₂₆H₅₄ 和 C₂₈H₅₈ 正构烷烃标样的色谱分析谱图
Fig. 1 Gas chromatography of C₂₀H₄₂, C₂₆H₅₄ and C₂₈H₅₈

表 1 标样烷烃的出峰保留时间 $t'_{R(n)}$ 的对数与其组分的碳数 n 的线性拟合结果

Table 1 Fitting result of influence of the charge confinement on detonation heat

parameter	A	B	R ²
fitting results	1.426±0.056	0.0444±0.0026	0.993

在相同的测试条件下对 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡进行色谱分析, 测试结果如图 2 所示, 可以看出石蜡中的各个成分得到了很好的分离。由公式(1)、(2)计算以及对图中各个峰面积的积分可以得到 4 种石蜡样品的碳数分布情况和正异构烷烃含量百分比。表 2 所示为 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的化学组成, 可以看出低熔点牌#石蜡的化学组成中碳数 n 值较低, 而正构烷烃含量较高。根据表 2 中各个石蜡样品的碳数分布及其对应的正异构烷烃含量可以计算出 4 种石蜡的平均碳数, 计算公式如公式(2)所示。

$$\bar{n} = \sum_{n=21}^{38} (\omega_{n_a} + \omega_{n_i}) \quad (2)$$

式中, ω_{n_a} 为碳数为 n 的正构烷烃含量百分数, ω_{n_i} 为碳数为 n 的异构烷烃含量百分数, 计算得到 54[#]、

62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的平均化学分子式分别为 $C_{26.40}H_{54.80}$ 、 $C_{27.59}H_{57.18}$ 、 $C_{28.02}H_{58.04}$ 和 $C_{32.11}H_{66.22}$ 。

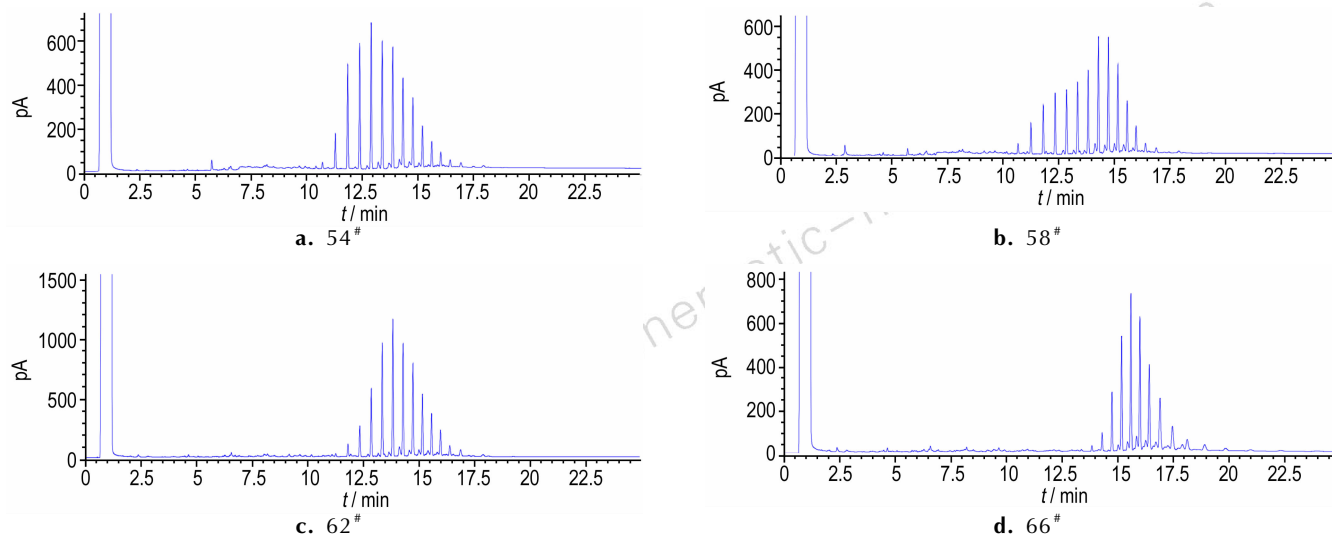


图2 4种粗晶石蜡的气相色谱分析谱图

Fig. 2 Gas chromatography of 4 kinds of macrocrystalline paraffin

表2 4种粗晶石蜡的化学组成分析(碳数分布和正异构烷烃含量)

Table 2 Chemical component analysis of 4 kinds of macrocrystalline paraffin (carbon number distribution and the content of alkane and iso-alkane)

C_n	54 [#]		58 [#]		62 [#]		66 [#]	
	<i>n</i> -alkane	<i>iso</i> -alkane	<i>n</i> -alkane	<i>iso</i> -alkane	<i>n</i> -alkane	<i>iso</i> -alkane	<i>n</i> -alkane	<i>iso</i> -alkane
C_{21}	0.68	—	1.26	0.22	—	—	—	—
C_{22}	3.51	0.31	3.19	0.75	0.42	—	—	—
C_{23}	9.61	—	5.4	—	1.43	0.36	—	—
C_{24}	12.15	0.23	6.49	0.34	3.53	0.66	—	—
C_{25}	14.15	0.44	6.86	0.62	7.76	0.34	—	—
C_{26}	12.45	0.91	8.08	0.58	13.31	0.44	—	—
C_{27}	11.98	1.10	9.07	0.63	16.36	1.10	0.59	—
C_{28}	9.58	1.69	13.24	1.78	13.56	1.75	1.96	0.26
C_{29}	7.58	1.11	13.14	1.37	11.76	1.25	6.29	0.15
C_{30}	4.52	0.78	10.22	1.4	7.81	1.48	12.68	0.88
C_{31}	2.85	0.38	6.29	1.43	5.42	1.63	17.59	1.57
C_{32}	1.74	0.26	3.63	0.8	3.61	1.19	15.44	2.78
C_{33}	0.84	—	1.25	0.35	1.64	0.74	11.74	2.80
C_{34}	0.65	—	0.78	0.29	1.15	0.55	8.70	2.78
C_{35}	0.20	—	0.17	—	0.15	0.15	4.83	2.13
C_{36}	0.30	—	0.37	—	0.45	—	2.50	2.10
C_{37}	—	—	—	—	—	—	1.46	—
C_{38}	—	—	—	—	—	—	0.77	—
ΣC_n	92.79	7.21	89.44	10.56	88.36	11.64	84.55	15.45

3.2 燃烧热测试

采用量热弹法对石蜡的燃烧热进行测量。测试的样品质量为 0.40 ~ 0.43 g, 氧弹充氧 2 MPa 可以保证石蜡样品完全燃烧, 4 种石蜡的燃烧热测试结果如表 3 所示, 其相对误差均小于 0.24%。从表 3 中可以

看出不同种类的石蜡具有不同的燃烧热, 低熔点牌号的石蜡燃烧热较高。从石蜡的气相色谱分析结果也可以得到验证: 低熔点牌号的石蜡中烷烃碳数分布 n 值较低, 所以氢元素所占比例较高, 而氢单质的单位质量燃烧热远远大于碳单质的单位质量燃烧热, 所以其燃

烧热会更高;低熔点牌号的石蜡中正构烷烃含量较高,而正构烷烃的燃烧热高于相同碳数的异构烷烃燃烧热^[13],因此低熔点牌#的石蜡燃烧热更高。

表 3 4 种粗晶石蜡的燃烧热

Table 3 Combustion heat of 4 kinds of macrocrystalline paraffin MJ · kg⁻¹

paraffin name	combustion heat			relative error/%
	test No. 1	test No. 2	average value	
54 [#]	47.52	47.33	47.42	<0.22%
58 [#]	47.37	47.15	47.26	<0.24%
62 [#]	47.11	47.31	47.21	<0.22%
66 [#]	46.54	46.76	46.65	<0.24%

3.3 退移速率测试

采用高速摄影法测试石蜡燃料的瞬时退移速率,燃烧性能试验在氧气流中进行,燃烧室压强为 1 MPa。试验过程中使用高速摄影仪记录样品燃烧端面的退移过程,如图 3 所示, t_0 为样品刚开始燃烧的时间,样品的燃烧退移端面直径随时间的增加在不断增大。通过燃料退移端面直径的变化对时间取积分可以得到燃料的瞬时退移速率 r_f ,由氧化剂质量流量除以燃料退移端面的面积可以得到不同燃烧时间点对应的氧化剂质量密流 G_{Ox} ,从而可以得到燃料的瞬时退移速率随氧化剂质量密流的变化关系^[10]。

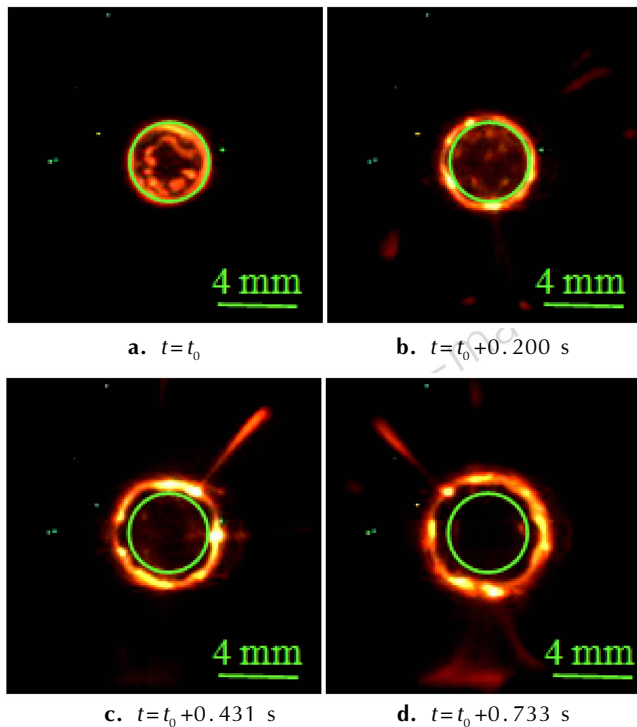


图 3 石蜡燃料燃烧端面的退移过程

Fig. 3 Combustion process of macrocrystalline paraffin fuel

针对 4 种粗晶石蜡和 HTPB 燃料开展燃烧性能试验,每种样品重复试验 4 次,测得各个燃料的瞬时退移速率随氧化剂质量密流的变化关系,如图 4 所示,其中 HTPB 燃料的配方组成为 HTPB 粘合剂质量分数 79.97%,己二酸二辛酯(DOA)增塑剂质量分数 13.04%,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)固化剂质量分数 6.56%,二醋酸二丁基锡(TIN)固化催化剂质量分数 0.43%,实测密度为 902.55 kg · m⁻³,用于对比说明石蜡燃料的高退移速率性质。从图 4 中可以看出,4 种石蜡的退移速率均随氧化剂质量密流的增加而增大,低熔点牌#的石蜡具有更高的退移速率,54[#]、58[#]、62[#]和 66[#] 4 种粗晶石蜡在 100 ~ 350 kg · m⁻² · s⁻¹ 氧化剂质量密流范围内的平均退移速率分别为 1.366, 1.250, 1.196, 1.113 mm · s⁻¹,分别为 HTPB 退移速率的 296%、271%、259% 和 241%。从石蜡燃料的化学组成来分析:低熔点牌号的石蜡中烷烃碳数分布 n 值较小,所以其成分中氢含量较高,使其具有较高的反应热,并且低熔点牌号的石蜡中含有更多的正构烷烃也是其燃烧热高的原因,由于高的燃烧热有助于增加石蜡燃烧过程中的热反馈,促进燃烧表面的退移过程,所以低熔点牌号的石蜡燃料的退移速率较高。高熔点牌号的粗晶石蜡中烷烃碳数分布 n 值和异构烷烃含量均较高,所以其化学组成中分子链更长并且具有较多的支链结构,因此其熔化液体粘度较高^[14-15],而较高的粘度会增加石蜡燃料燃烧过程中液滴飞溅的阻力,降低燃料单位时间内的质量输运,所以高熔点牌号的石蜡退移速率较低。

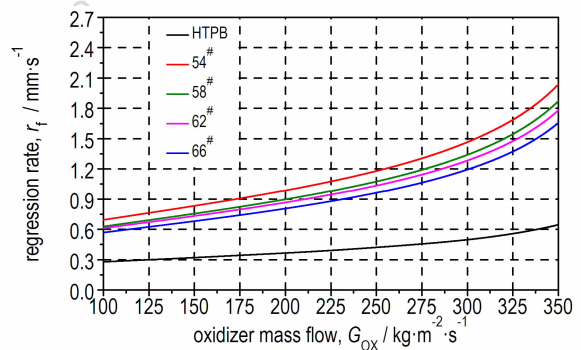


图 4 粗晶石蜡燃料退移速率随氧化剂质量密流变化的关系曲线(1 MPa)

Fig. 4 Curves of r_f and G_{Ox} with the power-law approximation for macrocrystalline paraffin fuels under 1 MPa

4 石蜡燃料能量特性

比冲和绝热火焰温度是火箭推进剂重要的能量特

性,利用 NASA-CEA^[16] 软件理论计算对 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的能量特性进行评估,分析石蜡的化学组成对其能量特性的影响规律。根据混合火箭发动机燃料能量特性计算常采用的参数标准,本研究的计算条件设为:燃烧室工作压强 3.4 MPa,喷管扩张面积比 $A_e/A_t=70$,初始温度 298 K,氧化剂为气态氧^[17-18]。由气相色谱分析结果可知 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的平均化学分子式为 $C_{26.40}H_{54.80}$ 、 $C_{27.59}H_{57.18}$ 、 $C_{28.02}H_{58.04}$ 和 $C_{32.11}H_{66.22}$;其标准生成焓按照公式 $\Delta H_f^{\ominus, 298 K} = -6.713n - 7.846$ (kcal · mol⁻¹)^[19] 计算,得到平均碳数 n 为 26.40、27.59、28.02 和 32.11 的 4 种烷烃的标准生成焓分别为 -185.07 kcal · mol⁻¹ (-774.85 kJ · mol⁻¹), -193.06 kcal · mol⁻¹ (-808.29 kJ · mol⁻¹), -195.94 kcal · mol⁻¹ (-820.38 kJ · mol⁻¹) 和 -223.40 kcal · mol⁻¹ (-935.33 kJ · mol⁻¹)。由 CEA 软件计算得到 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡氧燃比为 0.1 ~ 12 的理论比冲和绝热火焰温度,如图 5 所示,其中的 HTPB 数据用于对比分析。从图 5 中可以看出 4 种粗晶石蜡的理论比冲和绝热火焰温度相差很小,并且均随着氧燃比的增加而先增大后减小,其中 4 种石蜡的

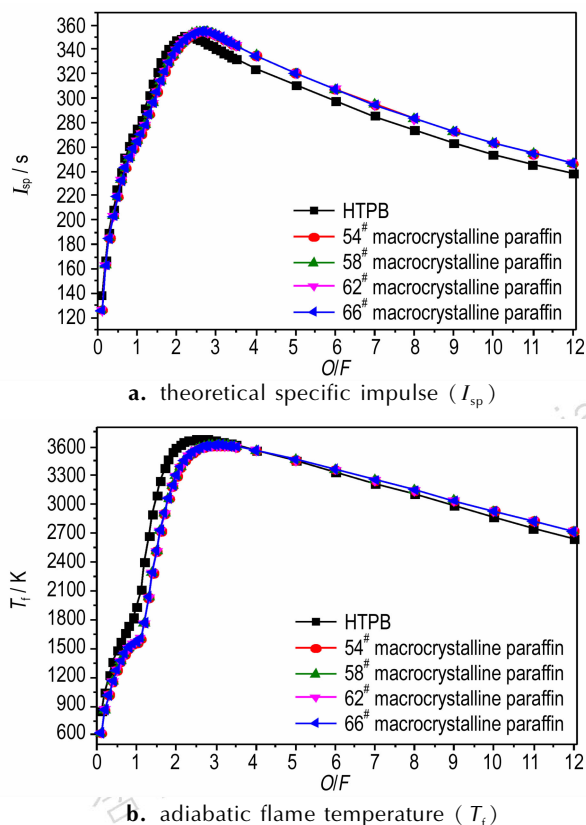


图 5 4 种粗晶石蜡不同氧燃比下的理论比冲和绝热火焰温度
Fig. 5 Theoretical specific impulse (I_{sp}) and adiabatic flame temperature (T_f) at different O/F of 4 kinds of macrocrystalline paraffin

理论比冲在氧燃比达到 2.4 之后超过 HTPB 燃料,绝热火焰温度在氧燃比达到 5 之后高于 HTPB 燃料。HTPB 燃料和 4 种粗晶石蜡的最佳氧燃比以及对应的理论比冲和绝热火焰温度如表 4 所示,从表中可以看出,4 种粗晶石蜡的最佳氧燃比高于 HTPB 燃料,均为 2.7,其对应的理论比冲略高于 HTPB,绝热火焰温度略低于 HTPB;对比分析 4 种粗晶石蜡的理论比冲和绝热火焰温度得到,随着石蜡化学组成中烷烃碳数分布 n 值的增加其理论比冲降低,绝热火焰温度升高,但是烷烃碳数分布 n 值增加 6,石蜡的理论比冲仅降低了 0.17 s,绝热火焰温度仅升高了 1.21 K,可知石蜡燃料的能量特性受其化学组成的影响很小。

表 4 4 种粗晶的最佳氧燃比以及对应的理论比冲和绝热火焰温度
Table 4 Theoretical specific impulse (I_{sp}) and adiabatic flame temperature (T_f) at optimum O/F of 4 kinds of macrocrystalline paraffin

name	optimum O/F	I_{sp}/s	T_f/K
HTPB	2.3	350.89	3663.59
54 [#]	2.7	354.83	3602.01
58 [#]	2.7	354.79	3602.31
62 [#]	2.7	354.78	3602.41
66 [#]	2.7	354.66	3603.22

Note: O/F is oxygen fuel ratio, I_{sp} is theoretical specific impulse, T_f is adiabatic flame temperature.

5 结论

针对中石化荆门分公司的 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的化学组成、燃烧热及其作为混合发动机燃料具有的退移速率和比冲进行了实验分析和理论计算,得到结论如下。

(1) 54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的平均分子式分别为 $C_{26.40}H_{54.80}$ 、 $C_{27.59}H_{57.18}$ 、 $C_{28.02}H_{58.04}$ 和 $C_{32.11}H_{66.22}$,正构烷烃含量分别为 92.79%、89.44%、88.36% 和 84.55%,说明低熔点牌#石蜡的化学组成中平均碳数 n 值较低而正构烷烃含量较高。

(2) 石蜡的化学组成影响其燃烧热的大小,其中含有的烷烃碳数 n 越大,其燃烧热越小;正构烷烃含量越高其燃烧热越大,但是相差不多。

(3) 随着碳数 n 值的增大和正构烷烃含量的降低,石蜡的退移速率降低,54[#]、58[#]、62[#] 和 66[#] 4 种粗晶石蜡的平均退移速率分别是 1.366、1.250、1.196、1.113 mm · s⁻¹,分别为 HTPB 退移速率的 296%、271%、259% 和 241%。

(4) 理论计算结果表明,石蜡燃料的化学组成对

其能量特性的影响很小,4种粗晶石蜡的最佳氧燃比均为2.7,其对应的理论比冲约为354 s,略高于HTPB;绝热火焰温度约为3600 K,略低于HTPB。

参考文献:

- [1] Carmicino C, Russo Sorge A. Experimental investigation into the effect of solid-fuel additives on hybrid rocket performance[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2014, 31(2): 699-713.
- [2] DeLuca L T, Galfetti L, Maggi F, et al. Characterization of HTPB-based solid fuel formulations: Performance, mechanical properties, and pollution[J]. *Acta Astronautica*, 2013, 92(2): 150-162.
- [3] 蔡国飙, 田辉, 俞南嘉. 固液混合火箭发动机技术[J]. 载人航天, 2009(1): 15-18.
CAI Guo-biao, TIAN Hui, YU Nan-jia. Hybrid rocket motor technology[J]. *Manned Spaceflight*, 2009(1): 15-18.
- [4] 蔡国飙. 固液混合火箭发动机技术综述与展望[J]. 推进技术, 2012, 33(6): 831-839.
CAI Guo-biao. Development and application of hybrid rocket motor technology: overview and prospect[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2012, 33(6): 831-839.
- [5] Karabeyoglu A. Hybrid rocket propulsion for future space launch[R]. Department of Aeronautics and Astronautics, Stanford University, Aero/Astro 50th Year Anniversary, 2008.
- [6] Karabeyoglu A, Ziliac G, Cantwell B J, et al. Scale-up tests of high regression rate paraffin-based hybrid rocket fuels[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2004, 20(6): 1037-1045.
- [7] Weismiller M, Connell T, Risha G, et al. Characterization of ammonia borane (NH_3BH_3) enhancement to a paraffin fueled hybrid rocket system[C]//46th AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2010-6639.
- [8] Galfetti L, Merotto L, Boiocchi M, et al. Experimental investigation of paraffin-based fuels for hybrid rocket propulsion[J]. *Progress in Propulsion Physics*, 2013, 4: 59-74.
- [9] 胡松启, 王鹏飞, 刘凯, 等. 含石蜡燃料初步研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(6): 43-46.
HU Song-qi, WANG Peng-fei, LIU Kai, et al. Pilot study on solid fuel containing paraffin[J]. *Journal of Rocket Propulsion*, 2011, 37(6): 43-46.
- [10] DeLuca L, Galfetti L, Maggi F, et al. An optical time-resolved technique of solid fuels burning for hybrid rocket propulsion[C]//47th AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2011-5753.
- [11] 李凤艳, 赵天波. 气相色谱法测定石蜡正异构及碳数分布[J]. 石油化工高等学校学报, 1995, 8(1): 5-8.
LI Feng-yan, ZHAO Tian-bo. Determination of n-, i-paraffins and carbon number distribution in paraffin wax by GC[J]. *Journal of Petrochemical Universities of Sinopec*, 1995, 8(1): 5-8.
- [12] 熊士荣, 杨军良. 碳数规律中 $\delta A/\delta(1/r)$, $\delta B'/\delta(1/r)$ 值与固定液极性的关系[J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41(1): 32-34.
XIONG Shi-rong, YANG Jun-liang. Relationship between the polarity of stationary liquid and the values of $\delta A/\delta(1/r)$, $\delta B'/\delta(1/r)$ in the law of carbon number[J]. *Ptca (Part B: Chem. Anal)*, 2005, 41(1): 32-34.
- [13] 彭昌军. 链烷烃标准燃烧热的拓扑计算法[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 1996, 21(6): 53-56.
PENG Chang-jun. Topology calculation method of standard heat of combustion for n-alkane[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 1996, 21(6): 53-56.
- [14] Piscitelli F, Saccone G, Gianvito A, et al. Microcrystalline paraffin wax as fuel for hybrid rocket engine[C]//6th European Conference for Aeronautics and Space Sciences, Krakow, Poland, 2015.
- [15] 陆乾生, 杨辉荣. 石蜡和微晶蜡[J]. 化工科技市场, 1992, 15(3): 49-52.
LU Qian-sheng, YANG Rong-hui. Paraffin wax and microcrystalline wax[J]. *Chemical Technology Market*, 1992, 15(3): 49-52.
- [16] Gordon S, McBride B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks, and chapman-jouguet detonations[R]. NASA, 1976.
- [17] Connell T, Santi S, Risha G, et al. Experiment and semi-empirical modeling of lab-scale hybrid rocket performance[C]//Colorado: 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2009.
- [18] 胡松启, 武冠杰, 刘欢, 等. 含石蜡燃料的能量特性和退移速率测试[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 498-502.
HU Song-qi, WU Guan-jie, LIU Huan, et al. Energy characteristics and regression rate measurement of paraffin-based fuel[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 498-502.
- [19] Grosse M. Effect of a diaphragm on performance and fuel regression of a laboratory scale hybrid rocket motor using nitrous oxide and paraffin[C]//Colorado: 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE, 2009.

Relationship between Combustion Characteristics and Chemical Components of Paraffin Fuel

TANG Yue, CHEN Su-hang, XU Zhi-wei, ZHANG Wei, SHEN Rui-qi, YE Ying-hua

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094, China)

Abstract: Paraffin fuels are ideal energy for hybrid rocket engine owing to the characteristics of high regression rate. In order to study the relationship between the combustion characteristics and chemical components of paraffin fuel, the gas chromatography was carried out for 54[#], 58[#], 62[#] and 66[#] 4 kinds of macrocrystalline paraffin fuels, and measured the combustion heat and the regression rate in the oxygen flow rate of these 4 kinds of macrocrystalline paraffin fuels. In addition, the energy characteristics of these macrocrystalline paraffin fuels at different oxygen fuel ratio were calculated using NASA-CEA software. The results show that the average molecular formulas of the 54[#], 58[#], 62[#] and 66[#] 4 kinds of macrocrystalline paraffin were $\text{C}_{26.40}\text{H}_{54.80}$, $\text{C}_{27.59}\text{H}_{57.18}$, $\text{C}_{28.02}\text{H}_{58.04}$ and $\text{C}_{32.11}\text{H}_{66.22}$, respectively, and the percentage contents of the n-alkanes of the 54[#], 58[#], 62[#] and 66[#] 4 kinds of macrocrystalline paraffin were 92.79%, 89.44%, 88.36% and 84.55%, respectively. The bigger the carbon number as well as the less the percentage content of n-alkanes, the smaller the combustion heat of paraffin fuel. And the regression rates of paraffin fuels were reduced along with the increase of carbon number. According to the calculated results of NASA-CEA software, the theoretical specific impulse of paraffin fuels were decreased with the carbon number of paraffin increasing, and the adiabatic flame temperatures were increased with the carbon number of paraffin increasing, but these influences of the chemical components of paraffin fuels on the energy characteristics were insignificant. The optimum oxygen fuel ratio of 4 kinds of macrocrystalline paraffin were all 2.7, the theoretical specific impulse were all about 354 s more than HTPB, and the adiabatic flame temperature were all about 3600 K less than HTPB.

Key words: hybrid rocket engine; paraffin fuel; gas chromatography; chemical components; combustion heat; regression rate; energy characteristics

CLC number: V436; O657

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.003