

氢燃料。JP-10 可作为液体燃料单独使用,也可作为稀释剂或添加剂与其他燃料混合组成新的高密度燃料。美国“战斧”海基巡航导弹、“捕鲸叉”反舰导弹等都大量使用 JP-10,空射的“战斧”、ALCM 等巡航导弹则采用 JP-10 添加降闪剂后的 PF-1 燃料。除美国外,法国、印度等国均有关于 JP-10 燃料的报道。国内由本课题组与黎明化工研究院合作研制出了该燃料,并开展了燃料应用相关研究,包括燃料氧化安定性、与金属、橡胶材料相容性、燃料改性等^[5-8];为改善 JP-10 生产中的污染问题,还研究了 JP-10 的清洁合成路线,包括双环戊二烯的高效加氢和四氢双环戊二烯的分子筛催化异构,提高了燃料收率,减少了废水和废渣^[8,9]。

表 1 美国几种二聚体形式的高密度碳氢燃料

Table 1 High density hydrocarbon fuels in form of dimer in USA

fuel	RJ-4	RJ-4-I	JP-10	RJ-5
density at 20 °C/g · cm ⁻³	0.92 ~ 0.94	0.93	0.94	1.08
flash point/°C	60 ~ 79.4	65.5	54	110
freezing point/°C	-10	-29	-79	0
heating value/MJ · L ⁻¹	39.0	38.5	39.6	44.9

RJ-5 是密度和热值更高的燃料,结构为全氢降冰片二烯二聚体,通过降冰片二烯聚合、分离、加氢、异构合成^[10]。降冰片二烯二聚体具有多种异构体,可作为燃料的低冰点产物较少,必须经过复杂的分离程序提纯,成本很高,而且燃料冰点仅为 0 °C,这些因素限制了其应用。RJ-5 主要作为添加剂与其他低冰点燃料进行复配,表 2 是由 RJ-5 与 JP-10 等复配获得的系列燃料。其中 RJ-5A 被用于空射巡航导弹中,SI-80 在远程空-空导弹上使用,以甲基环己烷和 JP-10 与 RJ-5 复配组成了系列 JP-9 燃料。值得注意的是,在 1989 年公布的美国军用规范 (MIL-P-87107C, 1989 取代 MIL-P-87107B, 1979) 中,JP-9 系列燃料已经被删除,表明 RJ-5 有被逐渐取代的趋势,也说明美国已经合成出性能更优异、成本低廉的新型高密度燃料。

表 2 由 RJ-5 复配获得的燃料

Table 2 Blended fuels derived from RJ-5

Fuel	RJ-5A	RJ-6	SI-80	JP-9
composition	63% RJ-5 + 37% JP-10	60% RJ-5 + 40% JP-10	80% RJ-5 + 20% isobutylbenzene	20 ~ 25% RJ-5 + 10 ~ 12% MCH + 65 ~ 70% JP-10
density at 20 °C /g · cm ⁻³	1.02	1.02	1.02	0.93 ~ 0.95
freezing point/°C	< -54	-40	-40	-54
heating value /MJ · L ⁻¹	-	42.9	42.6	39.5

2.2.2 三聚体形式

为获得密度与 RJ-5 相当(大于 1.0 g · cm⁻³)、冰点和成本更低的高密度燃料,各国研究了一系列三聚体碳氢燃料,其中比较受关注的是环戊二烯基和降冰片烯基燃料。以双环戊二烯为原料,通过热聚合反应生成环戊二烯三聚体,加氢后得到熔点为 49 °C 的固体,在酸催化下异构获得密度为 1.03 g · cm⁻³、冰点低于 -40 °C、体积热值为 43.2 MJ · L⁻¹ 的液体燃料,燃料收率约 30%^[11-13]。该燃料密度和热值与 RJ-5 接近,冰点低很多,但粘度仍然偏高(-20 °C, 510 厘泊),无法作为单一燃料使用,在与 40% JP-10 复配以后,粘度有所改善(-40 °C, 170 厘泊),但密度和热值有所降低(0.99 g · cm⁻³, 41.8 MJ · L⁻¹)。

Mobil 公司通过分子筛催化双环戊二烯聚合/异构、加氢合成了密度为 1.03 g · cm⁻³、体积热值为 43.0 MJ · L⁻¹, 倾点为 -34 °C 的液体。该方法避免了低收率的酸催化异构,可以大大降低成本,具有较好的应用前景^[14,15]。通过调节聚合条件,可以获得如表 3 所示的系列燃料,但这些燃料的低温性质仍待进一步改善。

表 3 Mobil 公司以双环戊二烯催化合成的三环类高密度燃料

Table 3 High density fuel derived from dicyclopentadiene developed by Mobil

Fuel	RF-5	RF-6	E-7	E-8	E-9
average carbon	C15 +	C15 +	C15 +	C15-C20	C15-C25
density at 20 °C/g · cm ⁻³	1.04	1.02	1.07	1.03	1.03
minimum pumping temp/°C	0	-11	39	-17	-10
heating value/MJ · L ⁻¹	43.5	42.9	44.7	43.2	43.3

美国正在开发的 RJ-7 燃料由全氢环戊二烯三聚体、氢化环戊二烯/茛加成物和 JP-10 三种组分构成,其体积热值达 42.1 MJ · L⁻¹,但粘度比 JP-10 高^[15]。此外,台湾中山研究院以双环戊二烯为原料,通过环丙烷化,合成了高密度燃料,但燃料性质未见报道。

以环戊二烯或双环戊二烯为原料与其他烯烃聚合、加氢(或异构)可以合成一系列高密度液体燃料。如表 4 所示,这些燃料具有接近或大于 1.0 g · cm⁻³ 的密度和较低冰点,说明环戊二烯是合成高密度燃料的重要原料^[16-18]。以降冰片烯为原料合成高密度燃料的路线也受到了重视,如表 5 所示,通过催化自聚或与芳烃共聚,可以获得密度大于 1.0 g · cm⁻³ 的燃料^[19]。

国内对密度大于 1.0 g · cm⁻³ 的高密度燃料研究较少,本课题组利用量子化学软件设计出燃料分子,通过定向合成控制分子空间构型,采用非晶态合金催化剂进行

加氢,初步合成出新型高密度液体碳氢燃料,密度与 RJ-5 接近,20 °C 时为 1.01 ~ 1.03 g · cm⁻³,倾点约为 -50 °C,是一种应用前景极好的高密度液体烃燃料^[20-22]。

表 4 部分环戊二烯基燃料性质

Table 4 Cyclopentadiene based high density fuels

fuel	density at 20 °C /g · cm ⁻³	heating value /MJ · L ⁻¹	freezing point /°C
dicyclopentadiene + methylcyclopentadiene dimer	1.01	42.4	-
cyclopentadiene + butadiene	0.99	41.9	< -60
dicyclopentadiene + methylcyclopentadiene	0.99	42.5	< -70
dicyclopentadiene + methyl butadiene	0.98	42.6	< -70
dicyclopentadiene + butadiene	1.00	42.6	< -70

表 5 部分降冰片烯基燃料性质

Table 5 Norborne based high density fuels

fuel	density /g · cm ⁻³	heating value /MJ · L ⁻¹	pour point /°C
norbornene + benzene	1.01	40.9	< -57
norbornene + tetrahydro naphthalene	1.03	42.1	< -33
norbornene + toluene	0.99	40.4	< -54
norbornene	1.00	41.7	-45

2.3 金刚烷类燃料

金刚烷及其衍生物拥有较高的密度,通过四氢双环戊二烯异构可以合成金刚烷,密度为 1.07 g · cm⁻³,体积热值达 50.7 MJ · L⁻¹,但熔点高达 268 °C,在燃料中的溶解性能欠佳且燃烧性能不好。甲基、乙基等取代的金刚烷衍生物熔点较低,但合成过程极为复杂。表 6 是 Mobil 公司油气田中产出的 RF 系列金刚烷衍生物燃料^[15],随着平均碳原子数的增加,燃料的密度、闪点、最低泵送温度和热值均增加。发动机燃烧实验发现 RF 燃料在较大燃料/空气比例范围内释放出比 JP-10 大很多的能量^[15],说明具有很好的燃烧性能。但它们仅在个别油田中产出,产量极其有限,无法大规模应用。

2.4 高张力笼状烃类燃料

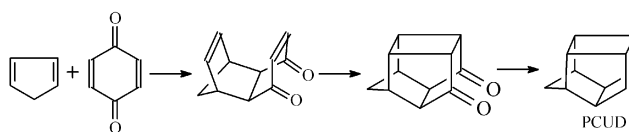
高张力笼状烃类具有高度紧凑的分子结构,含有较大的张力能,在燃烧过程中可以释放出来,因此具有很高的体积热值。结构比较简单的高张力笼状烃主要有四面烷和二氢盆式苯衍生物(三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷),它们的燃烧热值比 JP-10 高^[23]。四面烷通过光催化降冰片二烯异构合成,本课题组对此进行了研究,异构转化率达到 93%,四面烷的选择性达 100%^[24]。

表 6 Mobil 公司的金刚烷衍生物燃料

Table 6 Mobil diamondoid fuels

Fuel	carbon number	density at 20 °C /g · cm ⁻³	flash point /°C	minimum pumping temperature/°C	heating value /MJ · L ⁻¹
RF-1	12	0.92	74	< -60	38.9
RF-2	14	0.98	82	-45	41.0
RF-3	16	1.02	126	-28	42.6
RF-4	18	1.09	-	25	44.2

在高张力笼状烃类中,PCUD 及其二聚体是较为重要的一类。PCUD 通过如下的三步反应获得:



总收率 47%,PCUD 密度为 1.27 g · cm⁻³,熔点 204 °C,但挥发性较高,不能作为燃料直接使用。将 PCUD 二聚可降低挥发性,目前报道的二聚路线有三条,分别得到三类包含多个异构体的二聚物,密度与 PCUD 相当,熔点在 180 °C 左右。衍生化可以进一步降低其熔点,甲基 PCU 二聚体的熔点降低到 55 °C,并可在航空煤油中大量溶解,形成质量分数为 22% 的稳定燃料^[25]。

3 高密度碳氢燃料合成及应用特点

除了较大的密度和体积热值,高密度液体燃料还应具有较低的冰点和粘度、适宜的闪点,大规模应用还要求原料来源丰富、合成路线简单、不同批次质量稳定。随着密度的增加,燃料的低温性质趋于恶化,冰点和粘度显著增加,需要采用复配、改性等手段解决,导致成本增加或燃料密度降低。不同的使用环境对燃料的指标有不同的要求,海射型导弹和鱼雷对燃料的低温性能要求不很严格,但从安全的角度要求较高的闪点;空射型导弹和飞机在高空低温环境工作,为保证良好的输送和顺利点火,要求燃料有较低的冰点、粘度和闪点。从此角度来看,空军使用的燃料指标较海军苛刻。高密度碳氢燃料的另一个应用方向是固体富燃料推进剂^[26],碳氢燃料的燃烧分解温度低、分解产生的 CH 碎片极易燃烧、补燃效率高,而且燃烧气体清洁、发动机羽流烟雾小。固体推进剂对燃料的粘度和冰点没有限制,因此具有超高密度的烃类尤其适合富燃料固体推进剂。

目前,各国的研究目标是合成具有良好低温性质的密度大于 1.0 g · cm⁻³ 的液体燃料,由于燃料的粘度和冰点随密度的增大而变大,需要严格控制合成过程以获得满意的低温性质。密度大于 1.1 g · cm⁻³ 的

碳氢燃料冰点和粘度太高,已很难单独作为液体燃料使用,只能作为添加剂溶解在其他液体燃料中,因此这些高密度烃的溶解性是需要重视的问题。

大比重煤油的成本相对较低,可以通过石油化工大量获得,但密度已很难提高,目前的工作主要集中在提高热稳定性,总的来说无法满足未来高性能飞行器的要求。金刚烷衍生物的密度高、冰点低,但来源受到限制,人工合成金刚烷衍生物的技术尚待研究。

多环烃类可以由廉价的石油化工中间体以较为简单的路线大规模合成,是最有应用前景的高密度碳氢燃料。以双环戊二烯、降冰片烯等原料合成的三、四环烃类具有大于 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的密度和较低冰点,合成步骤包括:通过 Diels-Alder 双烯加成反应得到三、四环烯,通过加氢等反应得到饱和多环碳氢化合物,在酸催化下进行空间异构,最后提纯得到燃料。其中,Diels-Alder 加成反应是合成高密度液体燃料的关键,多环碳氢化合物分子具有多种空间构型,不同空间构型具有不同的低温性质,挂式分子具有比桥式分子更优异的低温性质,例如 RJ-4-I、JP-10、RJ-5、全氢环戊二烯三聚体等燃料均为挂式构型。Diels-Alder 加成反应往往生成桥式产物,挂式产物选择性极低,导致燃料为高熔点的固体或高粘度的液体,必须辅之以异构反应改善燃料低温性质。但是,异构反应副产物多,燃料收率低,而且环境污染严重、经济和社会成本很高。要从根本上解决多环烃类的合成问题,需要研究碳氢化合物分子构型与性质的构效关系,引入燃料分子设计和燃料定向合成方法:采用量子化学手段设计具有高密度、低冰点的燃料分子;通过先进定向合成技术合成燃料分子。

高张力笼状烃中四面体烷的冰点较低,合成路线相对简单,可直接作为液体燃料,但需解决原料降冰片二烯的合成问题,降冰片二烯由环戊二烯与乙炔加压聚合生成,该过程危险性较大。其他高张力笼状烃具有很高的密度和热值,但常温下为固体、合成路线较复杂、成本高,只能作为高能添加剂使用。

4 总结与展望

高密度液体碳氢燃料对于提高飞机、导弹等飞行器的性能有重要意义,与先进国家的水平相比,我国在此领域的发展还有一段距离,尚未形成成熟的研究系统。鉴于高密度液体燃料发展的趋势,今后的工作重点应该包括以下三方面:注重理论基础,研究高密度燃料合成的共性问题,从理论上解决燃料分子设计及定向合成的问题;燃料个性化,以低冰点多环烃类作为基础燃料,以

高张力笼类烃作为高能添加剂,通过燃料复配形成适应不同使用环境的个性化燃料;研究燃料应用相关问题,如燃料安定性、材料相容性、点火性能、燃烧性能等。

参考文献:

- [1] Heneghan S P, Zabarnick S, Ballal D R. Designing high thermal stability jet fuels for the 21th century [J]. *IEEE*, 1996; 63 - 68.
- [2] Roan M A, Boehman A L. The effects of composition and dissolved oxygen on deposit formation from potential JP-900 basestocks[J]. *Energy Fuels*, 2004, 18; 835 - 843.
- [3] George W, Burdette R, Hall L. Low viscosity air breathing missile fuel[P]. US Patent 4427467, 1984.
- [4] Schneider A, Ware R E, Janoski E J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to a missile fuel diluent [P]. U. S. Patent 4086284, 1978.
- [5] 米镇涛,周震寰,张香文,等. 合成高密度燃料的氧化安定性及贮存寿命预测[J]. 推进技术, 2001, 22: 514 - 517.
MI Zhen-tao, ZHOU Zhen-huan, ZHANG Xiang-wen, et al. Oxidative stability of synthetic high energy density fuel and storage life prediction [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2001, 22: 514 - 517.
- [6] 张香文,董飞,周震寰,等. 高密度燃料 HDF-1 与橡胶的相容性研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31: 342 - 348.
ZHANG Xiang-wen, DONG Fei, ZHOU Zhen-huan, et al. Study on compatibility of high-density fuel HDF-1 with rubbers[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31: 342 - 348.
- [7] 张香文,米镇涛,周震寰,等. 高能量密度燃料 HDF-1 与金属材料的相容性[J]. 燃料化学学报, 2002, 23: 161 - 163.
ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao, ZHOU Zhen-huan, et al. Compatibility of high energy density fuel (HDF-1) and metal material [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 23: 161 - 163.
- [8] 张香文,熊中强,米镇涛. SRNA-4 非晶态合金催化剂催化双环戊二烯液相加氢反应研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 4: 604 - 609.
ZHANG Xiang-wen, XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao. Liquid-phase hydrogenation of dicyclopentadiene by using SRNA-4 amorphous catalyst[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2006, 4: 604 - 609.
- [9] XING En-hui, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Greener synthesis of JP-10: utilization of zeolites to replace AlCl_3 [C]. Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., 2006, 51: 536 - 537.
- [10] Fisher D H. High energy fuel compositions[P]. US Patent, 4394528, 1983.
- [11] Gebhart H J, Ferguson Jr, Makin E C, Louis S. Process for preparation of tricyclopentadiene[P]. US Patent, 3701812, 1972.
- [12] Janoski, E J, Schneider A, Ware R E. Isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene to a missile fuel additive[P]. US Patent 4086286, 1978.
- [13] Burdette G W, Schneider A I. Exo-terahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel[P]. US Patent 4401837, 1983.
- [14] Boulton J R, Kremer R A. Oligomerization of cyclopentadiene and process for making them[P]. US Patent 5446222, 1995.
- [15] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent development in high-energy density liquid hydrocarbon fuels [J]. *Energy Fuels*, 1999, 13: 641 - 649.

- [16] Norton R V, Frank P J, Fisher D H. Process for preparing high density fuels[P]. US Patent 4277636, 1981.
- [17] Hirooka S, Torii M. Fuel composition[P]. US Patent 4507516, 1985.
- [18] Hitosh Y, Matsuno M. High-density liquid fuel [P]. US Patent 4762092, 1988.
- [19] Audeh C A, Boulton J R, Kremer R A, Xiong Y. Catalytic norbornylation of aromatics[P]. US Patent 5461180, 1995.
- [20] XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through the Diels-Alder reaction[J]. *React Kinet Catal Lett*, 2005, 85: 89–97.
- [21] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst[J]. *Industrial Engineering Chemical Research*, 2007, 46: 4415–4420.
- [22] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Preparation of Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene[J]. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2007, 271: 209–215.
- [23] 张香文,米镇涛,李家玲. 巡航导弹用高密度烃类燃料[J]. *火炸药学报*, 1999, 22: 41–45.
- ZHANG Xiang-wen, MI Zhen-tao, LI Jian-ling. High density hydrocarbon fuels for cruise missile[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellant*, 1999, 22: 41–45.
- [24] 刘芳,王莅,张香文,等. 降冰片二烯光敏异构化反应的研究[J]. *化学反应工程与工艺*, 2006, 22: 560–564.
- LIU Fang, WANG Li, ZHANG Xiang-wen, et al. Study on isomerization of norbornadiene by photosensitizer[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2006, 22: 560–564.
- [25] 熊中强,米镇涛,张香文,等. 合成高密度烃类燃料研究进展[J]. *化学进展*, 2005, 17: 359–367.
- XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Development of synthesized high-density hydrocarbons fuels[J]. *Progress in Chemistry*, 2005, 17: 359–367.
- [26] 胥会祥,蔚红建,樊学忠,等. 富燃料推进剂的研制现状及展望[J]. *飞航导弹*, 2005, 1: 48–53.
- XU Hui-xiang, WEI Hong-jian, FAN Xue-zhong, et al. Progress on the rich-fuel propellant[J]. *Winged Missiles Journal*, 2005, 1: 48–53.

Progress on the Synthesis and Application of High-density Liquid Hydrocarbon Fuels

ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, MI Zhen-tao

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: High-density liquid hydrocarbon fuels are important propellants for aircrafts. Recent progress in the synthesis of high-density liquid hydrocarbon fuels and their applications are summarized. The feedstock, synthesis route, property, and cost of fuels under utilization or development are introduced. Molecular design, shape-selective syntheses, and blending technology, are suggested as key points of future work.

Key words: organic chemical engineering, aviation fuel, high-density hydrocarbons, propellant, synthesis and application

(上接 406 页)

Determination of Novel Liquid Propellant by NMR

WANG Ming-chang, ZHANG Gao, XU Min, QI Zhu-chai, JIA Lin, JI Yue-ping

(Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Structures of organic components in a new liquid propellant were identified by the nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), and validated by the combination of chromatogram and IR (GC/IR). The components of the propellant were confirmed, including organic energetic oxidant, stabilizer and phlegmatizer. The content of every component was quantified by the reference material trans-butenedioic acid, according to the nucleus-carrying mass (NCM) of every component. The result of precision test with NMR is consistent with that with high performance liquid chromatography (HPLC). The relative standard deviation (RSD) obtained is 0.21% for organic energetic oxidant, 0.32% for stabilizing agent, and 0.11% for phlegmatizer, respectively. Results of recovery test are 99.9%, 99.9%, and 99.7% respectively.

Key words: analysis chemistry; NMR; novel liquid propellant; nucleus-carrying mass; trans-butenedioic acid