

文章编号: 1006-9941(2015)01-0033-04

五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷/航空煤油复配燃料性能

邱贤平, 韦伟, 王亚, 陈克海, 鲁统洁, 金凤, 叶丹阳

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北襄阳 441003)

摘要: 五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(PCU)是高能量密度笼状碳氢化合物中极有应用潜力的一种化合物,制备的 PCU 燃烧热值为 44.5 MJ·kg⁻¹,撞击感度 H_{50} 大于 50 cm, I_{50} 大于 49 J,摩擦感度为 0,为一类钝感的高能量密度碳氢燃料,将 PCU 作为高能添加剂和航空煤油 RP-3 进行二元复配,复配燃料的理化性能研究表明: 25 °C 时 PCU 在航空煤油 RP-3 中的饱和溶液质量分数为 44.6%,当复配燃料中 PCU 质量分数为 25% 时,复配燃料的密度较航空煤油 RP-3 提高 7.8%,燃烧热值提高 9.5%,复配燃料的闪点从 48 °C 增至 49 °C,冰点从 -59 °C 降至 -62 °C。-40 °C 时复配燃料的粘度在 6.99 ~ 13.64 mm²·s⁻¹ 之间。在直连式超声速燃烧实验平台上,含 10% PCU 的复配燃料能进行顺利点火及稳定燃烧,PCU 使航空煤油 RP-3 的超声速燃烧压强从 327 kPa 上升至 339 kPa。

关键词: 有机化学; 五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷; 航空煤油; 复配燃料; 超声速燃烧

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.007

1 引言

军事技术的变革和飞行器技术不断发展对动力系统提出了越来越苛刻的要求,碳氢燃料作为动力源是动力系统的关键技术之一,为满足飞行器高航速、远航程的需求,除采用先进的发动机构型设计以最大限度提高发动机效率外,研制高密度碳氢燃料提高燃料的密度、体积燃烧热值成为各国研究的重点^[1-4]。获得高密度碳氢燃料的一条有效途径为合成由多个封闭环平面组成、具有空间立体构型的碳氢化合物,如立方烷、金刚烷和四环烷等笼状化合物,该类化合物具有较大的密度和较高的碳氢比,同时由于具有高度紧凑的分子结构,含有较大的张力能,在燃烧中可以释放出来,因此具有更高的燃烧热值,但是该类化合物及其衍生物一般为固态或者低温粘度不佳,不能直接作为液体冲压发动机的燃料使用,因此通过低冰点燃料和高密度笼状碳氢燃料的复配,获得兼具高密度和低温性质的复配燃料成为获得具有较高密度和燃烧热值的碳氢燃料的另外一条有效途径^[5-6]。有文献报道,往通常的碳氢燃料中加入质量分数 30% 的立方烷,能使燃料的体积能量密度增加约 14%,在燃料

中添加四环烷后,推进剂的比冲显著增加^[7]。

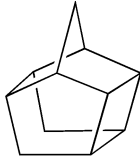
五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(PCU, C₁₁H₁₄)分子结构(Scheme 1)中含 1 个四元环和 4 个五元环,结构紧凑,有较大的张力能,密度 1.23 g·cm⁻³,是高密度笼状碳氢化合物中极具应用潜力的一种化合物。美国 Stedman^[8] 和 Alan^[9] 课题组分别对 PCU 的合成进行了详细研究,主要合成方法为环戊二烯与对苯醌通过 Diels-Alder 加成反应、紫外光光环化反应和黄鸣龙还原反应得到 PCU。由于 PCU 容易升华,不适合应用于碳氢富燃料推进剂配方体系的固体推进剂^[10],李春迎等^[11] 通过热性能研究发现 PCU 的分解是一个吸热过程,而且随着压力增大,分解吸热量增加,推测其可作为吸热型碳氢燃料组分用于液体超音速冲压发动机,同时利用其密度高、热值大的特点,可以将其作为高能添加剂提高液体碳氢燃料的能量水平。而 PCU 作为一种高能量密度燃料,其感度性能未见公开报道,同时由于 PCU 具有较高的碳氢比,在空气中不易燃烧,作为高能添加剂与碳氢燃料复配后,燃料能否在有限长度的超声速燃烧室内实现顺利点火及稳定燃烧是其应用于超燃冲压发动机需要解决的首要问题,而该类复配燃料的超声速燃烧性能研究还未见公开报道。为此,本课题组研究了 PCU 的热性能和感度性能,并将 PCU 作为添加剂溶于冲压发动机常用燃料航空煤油 RP-3,探索了复配燃料的理化性能,同时在直

收稿日期: 2013-11-07; 修回日期: 2014-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(51303050)资助

作者简介: 邱贤平(1981-),男,高级工程师,主要从事推进剂原材料合成及性能研究。e-mail: qiuxp42@163.com

连式超声速燃烧实验平台上进行了超声速燃烧性能研究,对 PCU 作为高能添加剂推广应用于超燃冲压发动机,具有较大的指导价值。



Scheme 1 Molecular structure of Pentacyclo[5.4.0.0.0^{2.6}.0^{3.10}.0^{5.9}]undecane](PCU)

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: 2920 型高压差示扫描量热仪,美国 TA 公司; PARR1266 氧弹式量热仪,美国 PARR 仪器设备有限公司; WL1 型撞击感度仪; VM1 型摩擦感度仪; SYD-265G 低温运动黏度试验器; 上海吉昌地质仪器有限公司; SYP 1002-II 闭口闪点试验器; 上海神开石油仪器有限公司; SYD-2430 石油产品冰点试验器; 上海吉昌地质仪器有限公司。

试剂: PCU 参考文献[9]方法制备,纯度 98%; 航空煤油 RP-3,锦西炼油厂。

2.2 性能测试实验

PCU 的撞击感和摩擦感度分别采用 WL1 型撞击感度仪和 VM1 型摩擦感度仪进行测试,执行标准分别为《复合固体推进剂撞击感度试验方法》(QJ3039-1998)和《复合固体推进剂摩擦感度试验方法》(QJ2913-1997); 复配燃料的密度、热值、闪点、冰点及黏度的测定采用 GB/T1884-2000、GB/T384-1981、GB/T261-1983(1991)、GB/T2430-1981、GB/T265-988 等标准方法。复配燃料的超音速燃烧性能测试在中国科学院力学所高温气体动力学国家重点实验室的直连式超声速燃烧实验平台上进行,直联式超燃平台由空气加热器、设备喷管、多功能模型燃烧室以及煤油加热与输运系统组成,整个实验的运行、控制与数据采集可实时显示,由一台计算机完成^[12-13]。

3 结果与讨论

3.1 PCU 的性能

3.1.1 PCU 的热性能

PCU 的燃烧热值采用氧弹式热量计测定,制备的 PCU 充氧定容爆热 H_u 为 $44.5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,通过其密度

$1.23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 可知其体积燃烧热值为 $54.7 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$,较航空煤油 RP-3 的体积热值 $37.5 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ 提高了 46%。由于 PCU 易升华,通过密闭的高压 DSC 测试其热性能,在 3 MPa 的条件下测试发现制备的 PCU 在 $199.56 \text{ }^\circ\text{C}$ 处有显著的吸热峰,PCU 的热分解发生在 $282.53 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3.1.2 PCU 的感度性能

撞击感度测试在 WL1 型落锤感度仪上进行,在 97.99 N 落锤、50 cm 落高条件下,爆炸百分数为 0%,PCU 的撞击感度 $H_{50} > 50 \text{ cm}$, $I_{50} > 49 \text{ J}$; 摩擦感度测试在 VM1 型摩擦感度仪进行测试上进行,在测试角度 90° ,测试压强 4.0 MPa 条件下测得 PCU 的摩擦感度为 0。

3.2 复配燃料性能

3.2.1 PCU 与航空煤油 RP-3 复配燃料理化性能

航空煤油 RP-3 为现阶段超音速冲压发动机研究的常用燃料,但是它的能量水平较低,而 PCU 的密度和热值均高出航空煤油很多,因此将 PCU 溶于航空煤油后可提升其密度和热值,提高复配燃料的能量水平。PCU 在航空煤油中的溶解度较大, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时可形成质量分数为 44.6% 的饱和溶液,其 5%~25% 的复配燃料的理化性能见表 1。由表 1 可知当 PCU 质量分数为 25% 时,密度达到 $0.853 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,与航空煤油相比,密度提高 7.8%,燃烧热值提高 9.5%。同时加入 PCU 后复配燃料体系的闪点小幅增加,安全性能提高。航空煤油冰点是喷气燃料的重要指标,通过复配溶液冰点测试发现 PCU 组分可以使航空煤油冰点降低,在航空煤油的冰点 $-59 \text{ }^\circ\text{C}$ 时还未见 PCU 晶体析出,25% 的复配燃料的冰点比航空煤油低 $3 \text{ }^\circ\text{C}$,说明 PCU 的加入可以改善航空煤油的低温性能, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 时复配燃料的运动粘度在 $6.99 \sim 13.64 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 之间,具有良好的低温粘度性能,在喷气燃料领域有较好的应用前景。

表 1 PCU/RP-3 复配燃料性能

Table 1 Properties of the PCU/RP-3 blending fuels

solution of PCU in RP-3/%	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	combustion heat value / $\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	flash point / $^\circ\text{C}$	freezing point / $^\circ\text{C}$	viscosity ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$) / $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
0	0.791	37.50	48	-59	6.99
5	0.807	38.97	50	-60	7.54
10	0.819	39.78	51	-61	8.58
15	0.829	40.02	51	-62	9.54
20	0.840	40.61	49	-62	11.42
25	0.853	41.06	49	-62	13.64

3.2.2 PCU 与航空煤油 RP-3 复配燃料超声速燃烧性能

通过复配燃料的理化性能研究可知 PCU 作为添加剂可以提升航空煤油的密度和热值,理论上由于能量水平的增加可使超燃冲压发动机的推力增加,但是 PCU 具有较高的碳氢比,不易燃烧,在超声速环境中能否顺利点火及稳定燃烧是在超燃冲压发动机中应用的关键问题,为防止在实验中高碳氢比化合物高温裂解结焦堵塞管路系统,采用 10% PCU 含量的复配燃料在直连式超声速燃烧实验平台上测试其超音速燃烧性能,实验测试的条件为空气来流马赫数约为 2.35,总压维持在 1.12 ~ 1.15 MPa,总温 1480 K,空气流量 1340 g · s⁻¹; 燃料流量 77 g · s⁻¹,当量比为 0.84,实验中采用诱导氢技术辅助点火。首先测试 PCU 航空煤油复配燃料稳定燃烧性能,测试方法为在燃料点火 1.0 s 后将诱导氢关闭,观察煤油燃烧 2.9 s 稳定性情况,如果燃烧静压在关闭氢气后下降,说明燃料无法维持稳定燃烧,实验测试的具体时序为:诱导氢气 3.5 s 进入,5.0 s 关闭;超临界态煤油 4.0 s 进入,7.9 s 停止。由图 1 测试结果可见,复配燃料燃烧静压至 7.9 s 一直未下降,表明在超音速条件下 PCU 航空煤油复配燃料能继续稳定燃烧。图 2 为燃料在直连式超声速燃烧实验平台中燃烧时的燃烧静压分布图,其中三条曲线分别为基线、航空煤油燃烧曲线和含有 10% PCU 复配燃料的燃烧曲线。由图 2 可见,加入 PCU 后复配燃料的燃烧曲线和航空煤油的燃烧曲线相似,但复配燃料比航空煤油燃烧时的静压升高较为明显,从 327 kPa 上升到 339 kPa,这说明加入 PCU 后可增加超燃冲压发动机的推力,同时可知复配燃料的燃烧较航空煤油靠后,存在着点火延迟现象,分析原因主要是 PCU 为笼形化合物,需先吸热裂解为小分子后才开始燃烧。

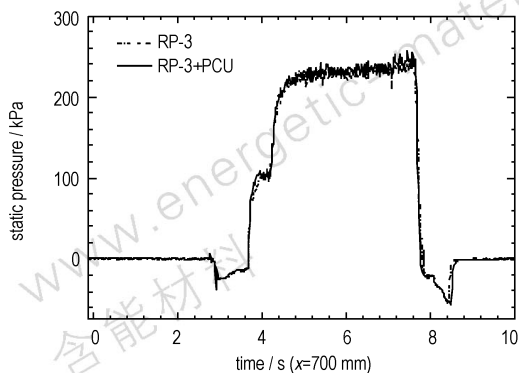


图 1 燃烧静压随时间分布

Fig.1 The distributions of static pressure with times

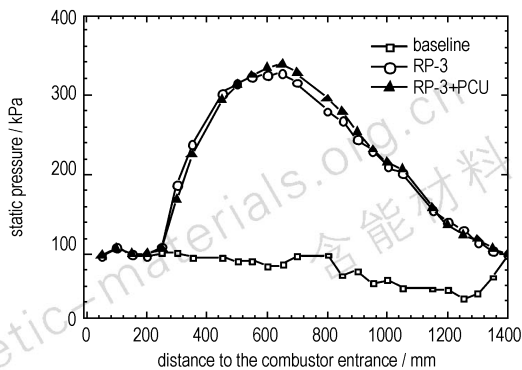


图 2 燃烧静压随燃烧室的分布

Fig.2 The distributions of static pressure with combustion room

4 结 论

制备的 PCU 燃烧热值为 44.5 MJ · kg⁻¹, 撞击感度 $H_{50} > 50$ cm, $I_{50} > 49$ J, 摩擦感度为 0, 为一类钝感的高能量密度碳氢燃料。PCU 在航空煤油 RP-3 中的溶解度较大, 25 °C 时可形成质量分数为 44.6% 的饱和溶液, 当添加 25% 的 PCU 时, 复配燃料的燃烧热与密度比航空煤油 RP-3 分别提高 9.5% 和 7.8%。闪点升高至 49 °C, 冰点降低至 -62 °C。-40 °C 时复配燃料的运动粘度在 6.99 ~ 13.64 mm² · s⁻¹ 之间。测试结果表明, 含 PCU 的复配燃料在直连式超声速燃烧实验平台中燃烧稳定, 且复配燃料的燃烧静压从 327 kPa 上升到 339 kPa, 表明 PCU 是一类性能优良的高密度碳氢燃料添加剂, 在液体碳氢燃料超音速冲压发动机上具有较好的应用前景。

致谢: 感谢中国科学院力学所高温气体动力学国家重点实验室范学军研究员、王晶研究员在超声速燃烧测试实验中的帮助。

参考文献:

- [1] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, et al. Recent development in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. *Energy Fuel*, 1999, 13(3): 641-649.
- [2] Eaton P E. For a review and references to the synthesis, properties and chemistry of the cubane [J]. *Angewandte Chemie*, 1992, 104(11): 1447-1462.
- [3] 邹吉军, 张香文, 王莅, 等. 高密度液体碳氢燃料合成及应用进展[J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 411-415.
ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Progress on the synthesis and application of high density liquid hydrocarbon fuels [J], *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 411-415.

- [4] 王靛, 宋文艳, 李建平, 等. 超燃冲压发动机燃烧室碳氢燃料的点火和火焰稳定研究[J]. 固体火箭技术, 2008, 31(5): 449-452.
WANG Dian, SONG Wen-yan, LI Jian-ping, et al. Investigation of hydrocarbon-fuel ignition and combustion in scramjet combustor[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(5): 449-452.
- [5] 刘飞, 薛金强, 王连心, 等. 高密度烃燃料合成与复配研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2012, 10(2): 35-42.
LIU Fei, XUE Jin-qiang, WANG Lian-xin, et al. Research progress in synthesis and blending of high-density hydrocarbon fuels[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2012, 10(2): 35-42.
- [6] 王磊, 张香文, 邹吉军. 密度大于1的高密度液体碳氢燃料合成及复配研究[J]. 含能材料, 2009, 17(2): 157-160.
WANG Lei, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun. Synthesis and blending of high-density hydrocarbon fuels with density beyond $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 157-160.
- [7] 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(2): 359-367.
XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Development of synthesized high-density hydrocarbon fuels[J]. *Progress In Chemistry*, 2005, 17(2): 359-367.
- [8] Stedman R J, Miller L. S., Davis L D, et al. Synthetic studies related to the bird-cage system. III. derivatives of pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane, tetracyclo[4.4.0.0.0^{3,9}.0^{4,8}]decane, and pentacyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{3,9}.0^{4,8}]decane[J]. *J Org Chem*, 1970, 35(12): 4169-4175.
- [9] Alan P M, Robert W A. An improved synthesis of pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane[J]. *J Org Chem*, 1974, 39(1): 1596-1596.
- [10] 赵庆华, 刘济威. 固体碳氢燃料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 82-86.
ZHAO Qing-hua, LIU Ji-wei. Research progress on solid hydrocarbon fuel[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(6): 82-86.
- [11] 李春迎, 徐强, 何飞, 等. 四种高密度碳氢燃料的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2013, 36(5): 82-85.
LI Chun-ying, XU Qiang, HE Fei, et al. Thermal decomposition properties of four kinds of high density hydrocarbon fuels[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(5): 82-85.
- [12] FAN Xue-jun, YU Gang, LI Jian-guo, et al. Investigation of vaporized kerosene injection and combustion in a supersonic model combustor[J]. *J Propul Power*, 2006, 22(1): 103-110.
- [13] 范学军, 俞刚, 李建国, 等. 超临界与热裂解煤油超声速燃烧性能优化研究[J]. 空气动力学学报, 2009, 27: 78-83.
FAN Xue-jun, YU Gang, LI Jian-guo, et al. Performance optimization for supersonic combustion of supercritical and cracked kerosene [J]. *Acta Aerodynamica Sinica Erodynamica Sinica*, 2009, 27: 78-83.

Properties of Aviation Kerosene/Pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane Blending Fuel

QIU Xian-ping, WEI Wei, WANG Ya, CHEN Ke-hai, LU Tong-jie, JIN Feng, YE Dan-yang

(The 42nd Institute of the Forth Academy of CASC, Xiangyang 441003, China)

Abstract: Pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane (PCU) is a compound with potential application in high energy density caged hydrocarbon compounds. PCU as a high-energy additive can enhance the energy level of the liquid hydrocarbon fuel. The results show PCU has a combustion heat $44.5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ and is insensitive to impact and friction. The physico-chemical properties of blending fuel which is composed of aviation kerosene RP-3 and PCU were studied. Results show that the saturated solution of mass fraction of PCU in kerosene RP-3 at 25 °C reaches 44.6%. When mass fraction of PCU in the blending fuel reaches 25%, in comparison with pure aviation kerosene RP-3, the density and volumetric heat content of the blending fuel increase by 7.8% and 9.5%, respectively, the flash point of the blending fuel increases from 48 °C to 49 °C, and the freezing point of the blending fuel decreases from -59 °C to -62 °C. The viscosity of the blending fuel at -40 °C is between $6.99 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $13.64 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. The blending fuel with 10% PCU can perform smooth ignition and stable combustion on a scram jet direct-connect test facility. PCU makes the supersonic combustion pressure of aviation kerosene RP-3 increase from 327 kPa to 339 kPa.

Key words: organic chemistry; pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane; aviation kerosene; blend fuel; supersonic combustion

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.01.007