

文章编号: 1006-9941(2015)10-0959-05

## 四环庚烷的制备及自燃性

潘 伦, 鄂秀天凤, 邹吉军, 王 荃, 张香文

(天津大学化工学院先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 具有高张力和笼状结构的四环庚烷(QC)是很具潜力的自燃类碳氢燃料。研究了无溶剂条件下公斤级 QC 的合成工艺。测试了 QC/白色发烟硝酸(WFNA)和 QC/ $N_2O_4$  的自燃性能。结果表明,反应 16 h 和分离提纯后, QC 产品的纯度和收率能分别达到 99.5% 和 96.2%, 单批产量为 2 kg, QC/WFNA 和 QC/ $N_2O_4$  的点火延迟时间分别为 98 ms 和 29 ms。固体纳米颗粒的添加能促进自燃性能, 纳米硼、碳、铝可缩短点火延迟时间, 添加质量分数为 0.25% 的纳米硼/碳/铝后点火延迟时间分别为 68/73/75 ms(发烟硝酸)和 18/27/33 ms( $N_2O_4$ ), 证明 QC 可作自燃类高能液体推进剂使用。

**关键词:** 化学工艺; 四环庚烷(QC); 液体推进剂; 点火延迟; 自燃性

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.008

### 1 引言

自燃液体推进剂以其简单和高效在火箭、卫星和空间站上得到广泛应用。双组元自燃推进剂是通过燃料与氧化剂瞬间接触而自发引燃的<sup>[1-2]</sup>。目前, 自燃推进剂的燃料为胍及其衍生物(应用最为广泛的是偏二甲胍), 氧化剂一般为  $N_2O_4$  或发烟硝酸。但是, 胍类燃料具有强致癌性和高燃爆危险性, 其储存、运输和防护成本较高<sup>[3-4]</sup>。碳氢燃料是液体推进剂的重要组成部分, 具有安全、低毒和易储运等优势<sup>[5-7]</sup>。其中, 具有高张力笼状结构的四环庚烷(四环[3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>]庚烷, QC)密度为  $0.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、沸点为  $108 \text{ }^\circ\text{C}$ 、冰点低于  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 、体积热值为  $43.55 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ , 是一种性能优良的高能碳氢燃料<sup>[3,8-9]</sup>。如图 1 所示, QC 是由两个三元环、一个四元环和两个五元环组成的结构, 且三元环和四元环的键角在  $59.9^\circ \sim 90.0^\circ$ , 比正常键角 ( $109.5^\circ$ ) 小很多。这意味着, QC 分子具有较高的化学反应活性, 与氧化剂接触时可能发生自燃。

QC 通过降冰片二烯经光化学异构反应合成<sup>[9-10]</sup>。研究者已经将不同光敏剂或光催化剂, 如苯

乙酮、米氏酮、 $TiO_2$ 、过渡金属羰基化合物、 $CuCl$ 、二苯甲酮等<sup>[3,9-13]</sup>, 应用于 QC 的合成反应。但是大部分合成过程使用了大量溶剂, QC 的产率较低, 而且分离过程能耗较大。本工作采用无溶剂的公斤级 QC 的合成工艺合成了 QC, 然后测试了 QC 作为自燃燃料与发烟硝酸和  $N_2O_4$  的自燃性能, 并进一步使用纳米硼、碳和铝颗粒来缩短点火延迟时间。



图 1 QC 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of quadricyclane(QC)

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

试剂: 降冰片二烯(norbornadiene, 98%)、均相光敏剂四乙基米氏酮(4, 4'-Bis(diethylamino)-benzophenone, 99%)、三辛基氧磷(TOPO, 99%), 购自百灵威化学技术有限公司; 乙醇和甲苯, 分析纯, 购自天津光复试剂公司; 纳米硼、纳米铝、纳米碳粉, 购自北京嘉安恒科技公司。

主要仪器: 高速摄像机, OLYMPUS I-SPEED TR; 旋转蒸发仪, 德国 IKA HB10; 气相色谱, 美国 Agilent 7890A GC; 液体核磁共振, Varian INOVA 500MHz;

收稿日期: 2014-10-29; 修回日期: 2015-01-16

基金项目: 国防基础科研项目(B1420110127)

作者简介: 潘伦(1986-), 男, 讲师, 主要从事光催化和高能高密度燃料研究。e-mail: panlun76@tju.edu.cn

通信联系人: 邹吉军(1978-), 男, 教授, 主要从事能源与环境化工研究。e-mail: jj\_zou@tju.edu.cn

粘度计, NDJ-79 旋转粘度计。

## 2.2 实验过程

QC 合成过程(见图 2): 将 2 L 降冰片二烯与 10 g 四乙基米氏酮混合溶解于 2.5 L 的内照式石英反应器。光源为 1000 W 中压汞灯, 反应温度为室温。反应过程中持续搅拌, 反应 16 h 后将产物转移至旋转蒸发器中, 在 60 ~ 62 °C 和 100 kPa 下蒸馏得到 QC 产品。

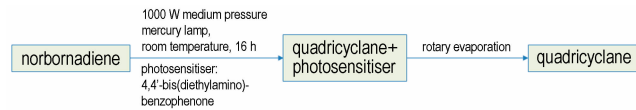


图 2 QC 的合成流程

Fig. 2 Synthetic process of QC

纳米颗粒的制备: 将 0.5 g 硼、铝或碳纳米颗粒分别加入 10 mL 溶解有 TOPO 的甲苯溶液中, 搅拌均匀后于 40 °C 超声处理 2 h, 将颗粒物离心分离后在 40 °C 干燥 24 h。使用时, 将质量分数为 0.25% 的纳米颗粒加入 QC 中并超声 10 min 后得到分散均匀的悬浮液。

## 3 结果与讨论

### 3.1 QC 的合成工艺

降冰片二烯的光谱最大吸收峰在 230 nm 处, 自身在光照下转变为 QC 的速度非常缓慢, 所以需要光敏剂或光催化剂来催化反应<sup>[10]</sup>, 包括三重态光敏剂、过渡金属化合物、电子传递光敏剂和半导体等<sup>[14]</sup>。为了实现批量合成 QC, 使用的均相光敏剂为三重态光敏剂四乙基米氏酮。图 3 为反应体系中 QC 浓度随反应时间的变化趋势。由图 3 可以看出, 在反应初期, QC 的浓度呈直线上升, 8 h 后变缓慢, 16 h 后达到 99.0%, 反应后的液体中 QC 的选择性接近 100%。经进一步旋转蒸发得到纯度为 99.5% 的四环庚烷, 总收率为 96.2%, 单批产量约为 2 kg。采用液体核磁鉴定了产物的分子结构(图 4): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ: 2.02, dd, *J*=1.5 Hz, 2H; 1.49, d, *J*=4.4 Hz, 4H; 1.35, m, 2H; <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ 32.1, 23.1, 14.8, 与 QC 的分子结构完全一致<sup>[9]</sup>。

表 1 QC 产品的基本物化性质

Table 1 Physiochemical properties of QC

density/g · cm <sup>-3</sup>					heat of combustion /MJ · L <sup>-1</sup>	freezing point / °C	viscosity/Pa · s	
5 °C	10 °C	15 °C	20 °C	30 °C			20 °C	-40 °C
0.998	0.993	0.988	0.983	0.972	43.55	-43.7	0.010	0.030

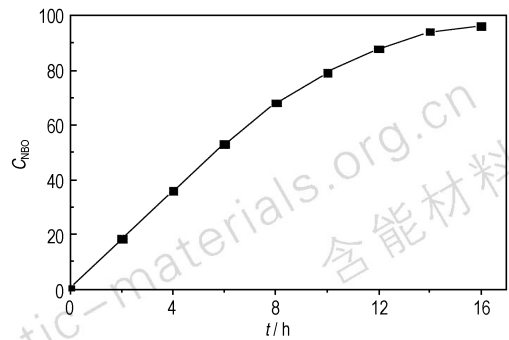
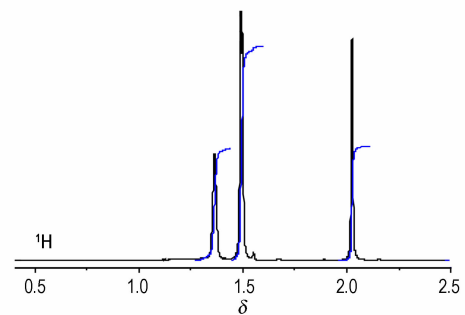
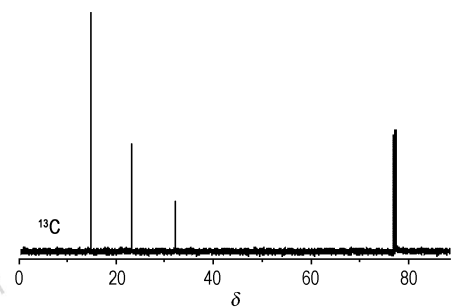


图 3 QC 浓度随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Curve of change in the concentration of QC with reaction time



a. <sup>1</sup>H NMR



b. <sup>13</sup>C NMR

图 4 QC 的 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C 核磁共振图谱

Fig. 4 <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra of QC

### 3.2 QC 的基本理化性质

按照国标方法<sup>[15-18]</sup>对制备的 QC 产品进行了物性测试, 结果如表 1 所示。QC 的常温密度为 0.983 g · cm<sup>-3</sup>, 比高密度燃料四氢双环戊二烯(美国军用燃料 JP-10, 0.935 g · cm<sup>-3</sup><sup>[3]</sup>)高 5.1%; 体积热值为 43.55 MJ · L<sup>-1</sup>,

比 JP-10 ( $39.62 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$  [3]) 高 10.0%。此外, QC 的常温粘度为  $0.010 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 与水的粘度 ( $0.010 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ) 相同, 在  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  的粘度仅为  $0.030 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ , 说明 QC 流动性和低温性能很好。

### 3.3 QC 的自燃性能

在  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  进行了自燃液滴实验, 将一滴 (约为  $0.05 \text{ mL}$ ) 四环庚烷滴入  $0.5 \text{ mL}$  氧化剂 [98% 白色发烟硝酸 (WFNA) 或  $\text{N}_2\text{O}_4$ ] 中, 用高速摄像机拍摄点火过程, 并计算点火延迟时间。图 5 显示, QC 与 WFNA 或  $\text{N}_2\text{O}_4$  接触后会在极短时间内发生自燃, 形成很剧烈的火焰。QC/WFNA 的点火延迟时间为  $98 \text{ ms}$ , 而 QC/ $\text{N}_2\text{O}_4$  的点火延迟时间缩短至  $29 \text{ ms}$ , 表明 QC/ $\text{N}_2\text{O}_4$  是很好的双组元自燃推进剂。

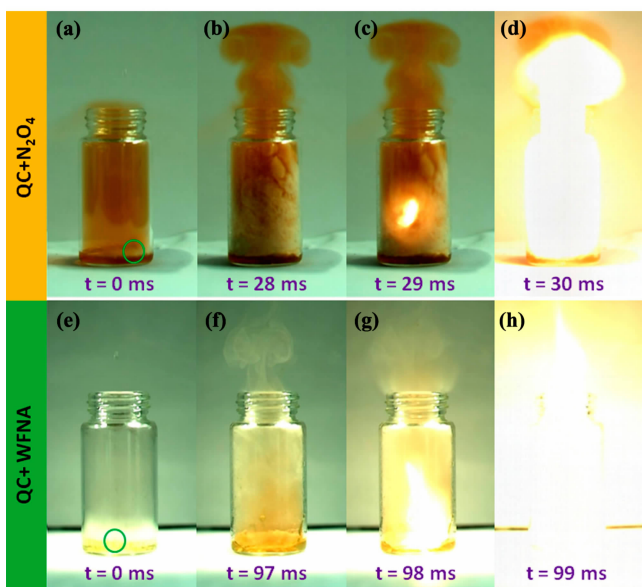


图 5 用高速摄像机拍摄的 QC/ $\text{N}_2\text{O}_4$  (a-d) 和 QC/WFNA (e-h) 的自燃点火过程, 绿色圆圈内为 QC 液滴, (d) 和 (h) 为点火后瞬间引燃

Fig. 5 Ignition process of spontaneous combustion for QC/ $\text{N}_2\text{O}_4$  (a-d) and QC/WFNA (e-h) recorded by high-speed camera. The fuel droplets of QC are marked by green circles; (d) and (h) are instantaneous fire after the ignition

本课题组前期计算结果 [3] 证明, QC/ $\text{N}_2\text{O}_4$  推进剂的比冲和密度均大于偏二甲胍/ $\text{N}_2\text{O}_4$  推进剂, 其密度比冲比后者高 18.9%。另外, QC 储存方便且安全: 经气相色谱分析, 室温下 QC 避光储存 40 天后纯度无任何变化, 四个月纯度降低 0.8% (表 2)。而且, QC 的饱和蒸汽压 ( $4.5 \text{ kPa}, 29 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 小于偏二甲胍 ( $22.3 \text{ kPa}, 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [19], 闪爆危险性更低。

表 2 用气相色谱法测得的存储 QC 的纯度

Table 2 Purity of stored QC determined by gas chromatography

stored period/d	purity/%
0	99.5
40	99.5
120	98.7

### 3.4 纳米颗粒促进自燃

纳米颗粒 (如硼和铝等) 可作为添加剂来提高燃料的能量和燃烧性能 [2]。本研究探索了硼、铝和碳纳米颗粒作为 QC 自燃促进剂的可行性。图 6 为三种纳米颗粒的形貌和粒径尺寸, 用统计软件对纳米颗粒进行了统计, 碳、硼和铝颗粒的平均粒径分别约为  $35.5$ ,  $17.0 \text{ nm}$  和  $84.3 \text{ nm}$ 。在高放大倍数的电镜图中 (图 6b, 6d, 6f), 碳为无定型, 硼和铝颗粒的晶面间距分别为  $0.51 \text{ nm}$  和  $0.23 \text{ nm}$ , 分别对应于硼 (104) 晶面 (JCPDS no. 31-0207) 和铝 (111) 晶面 (JCPDS no. 65-2869)。

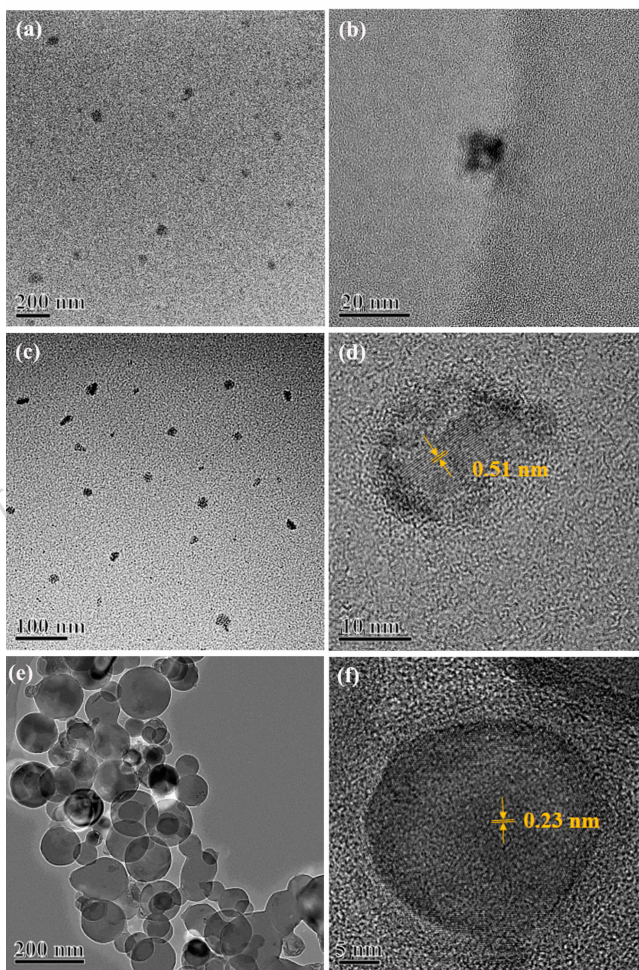


图 6 纳米颗粒的透射电镜图: (a, b) 碳、(c, d) 硼和 (e, f) 铝  
Fig. 6 TEM images of (a, b) C, (c, d) B and (e, f) Al nanoparticles



如图7所示,经过 TOPO 表面处理的纳米颗粒能很好地分散在 QC 中形成稳定的悬浮液。

图8~图10为QC中加入质量分数为0.25%固体颗粒后的自燃过程。可以看出,燃料的点火延迟时间均有不同程度的缩短(除了Al-QC/ $N_2O_4$ )。碳颗粒可以将QC/WFNA和QC/ $N_2O_4$ 的点火延迟时间分别降至73 ms和27 ms;铝颗粒则可将点火延迟时间分别降至75 ms和33 ms(该项有所增加);硼颗粒的效果最好,可将两种点火延迟时间分别降至68 ms和19 ms

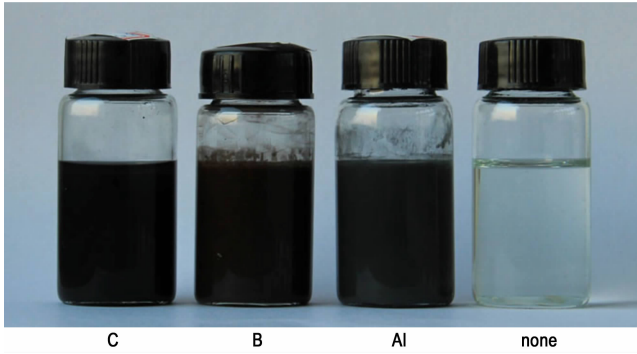


图7 添加0.25%纳米颗粒的QC悬浮液

Fig.7 QC suspensions treated with TOPO in the presence of 0.25% nanopartices

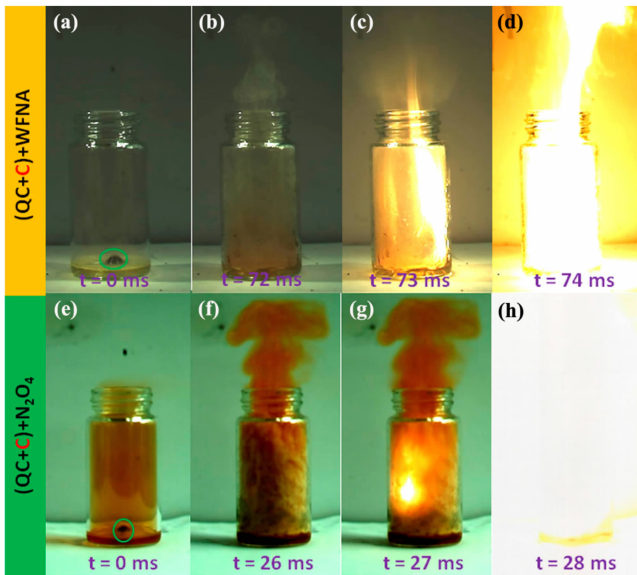


图8 添加0.25%碳纳米颗粒的QC/WFNA(a-d)和QC/ $N_2O_4$ (e-h)自燃点火过程,绿色圆圈内为QC液滴,(d)和(h)为点火后瞬间引燃

Fig.8 Ignition process of spontaneous combustion for QC/WFNA (a-d) and QC/ $N_2O_4$ (e-h) in the presence of 0.25% carbon nanoparticles. The fuel droplets of QC are marked by green circles; (d) and (h) are instantaneous fire after the ignition

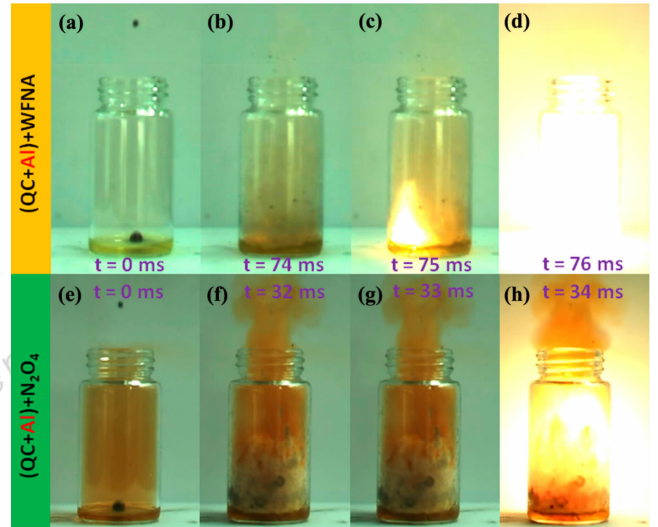


图9 添加0.25%铝纳米颗粒的QC/WFNA(a-d)和QC/ $N_2O_4$ (e-h)自燃点火过程,绿色圆圈内为QC液滴,(d)和(h)为点火后瞬间引燃

Fig.9 Ignition process of spontaneous combustion for QC/WFNA (a-d) and QC/ $N_2O_4$ (e-h) in the presence of 0.25% Al nanoparticles. The fuel droplets of QC are marked by green circles, (d) and (h) are instantaneous fire after the ignition

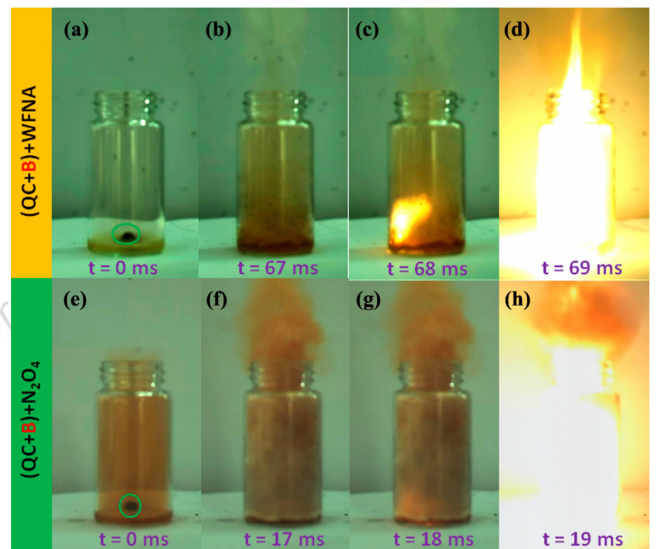


图10 添加0.25%硼纳米颗粒的QC/WFNA(a-d)和QC/ $N_2O_4$ (e-h)自燃点火过程,绿色圆圈内为液滴,(d)和(h)为点火后瞬间引燃

Fig.10 Ignition process of spontaneous combustion for QC/WFNA (a-d) and QC/ $N_2O_4$ (e-h) in the presence of 0.25% B nanoparticles. The fuel droplets are marked by green circles; (d) and (h) are instantaneous fire after the ignition

和 18 ms。而且,添加纳米颗粒后的 QC 燃烧更剧烈,说明纳米颗粒能够促进能量快速释放。

#### 4 结 论

(1) 研究了无溶剂均相光敏化制备 QC 的公斤级合成工艺,使用的光敏剂为四乙基米氏酮,产品纯度 99.5%,收率 96.2%,单批产量 2 kg。

(2) QC 能够自燃,与发烟硝酸和  $N_2O_4$  的点火延迟时间分别为 98 ms 和 29 ms,添加质量分数 0.25% 的纳米硼/碳/铝后点火延迟时间分别为 68/73/75 ms (发烟硝酸) 和 18/27/33 ms ( $N_2O_4$ )。

#### 参考文献:

[1] Edwards T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion; 1903-2003 [J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19: 1089-1107.

[2] Zhang Y, Gao H, Joo Y H, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 9554-9562.

[3] Pan L, Feng R, Peng H, et al. Solar-energy-derived strained hydrocarbon as energetic hypergolic fuel [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 50998-51001.

[4] 贾瑛, 贺亚南, 梁峰豪, 等. ZnO/Pd 光催化降解偏二甲胍废水 [J]. *含能材料*, 2014, 22(4): 554-558.

JIA Ying, HE Ya-nan, LIANG Feng-hao, et al. Photocatalytic degradation of UDMH wastewater with nano particles of ZnO/Pd [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 554-558.

[5] 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 hydrocarbon fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 411-415.

[6] 邹吉军, 郭成, 张香文, 等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料: 合成与应用 [J]. *推进技术*. 2014, 35(10): 1419-1425.

ZOU Ji-jun, GUO Cheng, ZHANG Xiang-wen, et al. High-den-

sity liquid hydrocarbon fuels for aerospace propulsion; synthesis and application [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2014, 35(10): 1419-1425.

[7] Kulkarni S G, Bagalkote V S, Patil S S, et al. Theoretical evaluation and experimental validation of performance parameters of new hypergolic liquid fuel blends with red fuming nitric acid as oxidizer [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34: 520-525.

[8] Kulkarni S G, Bagalkote V S. Studies on pre-ignition reactions of hydrocarbon-based rocket fuels hypergolic with red fuming nitric acid as oxidizer [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 173-188.

[9] 王文涛, 丛昱, 王晓东, 等. 四环庚烷的合成 [J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 141-143.

WANG Wen-tao, CONG Yu, WANG Xiao-dong, et al. Synthesis of quadricyclane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 141-143.

[10] Dubonosov A D, Bren V A, Chernoiivanov V A. Norbornadiene-quadricyclane as an abiotic system for the storage of solar energy [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2002, 71: 917-927.

[11] Fife D J, Moore W M, Morse K W. Photosensitized isomerization of norbornadiene to quadricyclane with (arylyphosphine) copper(I) halides [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1985, 107: 7077-7083.

[12] Zou J J, Liu Y, Pan L, et al. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95: 439-455.

[13] Pan L, Zou J J, Zhang X, et al. Photoisomerization of norbornadiene to quadricyclane using transition metal doped  $TiO_2$  [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49: 8526-8531.

[14] 刘芳, 王莅, 张香文. 降冰片二烯异构化反应中敏化剂的研究进展 [J]. *化学工业与工程*, 2007, 4(24): 350-355.

LIU Fang, WANG Li, ZHANG Xiang-wen. Progress in sensitizers of sensitized photoisomerization of norbornadiene [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2007, 4(24): 350-355.

[15] GB/T 265-1988, 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法 [S].

[16] GB/T 384-1981, 石油产品热值测定法 [S].

[17] GB/T 1884-2000, 原油和液体石油产品密度实验室测定法 (密度计法) (GB/T 1884-2000, eqv ISO 3675: 1998) [S].

[18] GB/T 2430-2008, 航空燃料冰点测定法 [S].

[19] Hall H K, Smith Jr C D, Baldt J H. Enthalpies of formation of nortricyclene, norbornene, norbornadiene, and quadricyclane [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1973, 95: 3197-3201.

#### Study on Synthesis of Quadricyclane and Its Hypergolic Property

PAN Lun, E Xiu-tian-feng, ZOU Ji-jun, WANG Li, ZHANG Xiang-wen

(Key Laboratory of Advanced Fuel and Chemical Propellant of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Quadricyclane (QC) possessing high strain and caged structure is a very promoting spontaneous ignition type hydrocarbon fuel. The synthesis process of QC in kilogram scale was studied under the condition of no solvent. The spontaneous ignition performance of QC/white fuming nitric acid (WFNA) and QC/ $N_2O_4$  was measured. After 16 h-reaction and further purification, the purity and yield of QC product can reach 99.5% and 96.2%, respectively. The batch production is 2 kg. The ignition delay time of QC/WFNA and QC/ $N_2O_4$  are 98 ms and 29 ms, respectively. The addition of boron, carbon and aluminum nanoparticles can improve the spontaneous ignition performance. The boron, carbon and aluminum nanoparticles can shorten the ignition delay time. After adding the 0.25% mass fraction of boron/aluminum/carbon nanoparticles, the ignition delay time is 68/73/75 ms (WFNA) and 18/27/33 ms ( $N_2O_4$ ), respectively, proving that QC can be used as a kind of high-energy liquid propellant.

**Key words:** chemical technology; quadricyclane (QC); liquid propellant; ignition delay; hypergolic property

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.10.008