

文章编号: 1006-9941(2009)02-0157-04

密度大于 1 的高密度液体碳氢燃料合成及复配研究

王 磊, 张香文, 邹吉军, 韩 红, 王 莅, 米镇涛

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要:以双环戊二烯为原料合成了三种高密度燃料组元 C10、C15 及 C20, 其密度依次增加, 但低温性质逐渐变差。为制备密度大于 1 且低温性质良好的高密度燃料, 进行二元及三元复配, 建立了复配燃料密度及低温粘度与组成的关系。C10 可显著改善燃料的低温性质, 而 C20 则可提高燃料密度。确定了兼具高密度和低粘度的燃料组成区域: C15 为主组分, C10 含量低于 25%, C20 的含量低于 10%。此组成的复配燃料密度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C}$), 净热值达 $42.0 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 粘度小于 $500 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$), 倾点小于 $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的应用前景。

关键词:有机化学工程; 高密度液体碳氢燃料; 航空航天燃料; 双环戊二烯; 复配燃料

中图分类号: TJ55; TQ03; V312

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.007

1 引 言

液体碳氢燃料是液体推进剂的重要组成部分, 是为战略战术导弹等飞行器提供动力保障的物质基础。高密度液体碳氢燃料具有较高的体积热值, 可在燃料箱容积一定的情况下显著提高飞行器的航程、航速或载荷; 或在保持飞行器性能不变的情况下减小燃料箱的体积, 实现飞行器小型化, 提高其机动性和突防能力, 是低成本提高现有飞行器性能的有效途径。高密度燃料也是保障新型飞行器高航速、大载荷、远射程、高灵活性等要求的基础燃料。除具有较大的密度和体积热值外, 高密度燃料还应具有较低的冰点和粘度、适宜的闪点、低毒性和长时期储存稳定性等^[1-2]。

高密度燃料 JP-10 (密度 $0.934 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、热值 $39.3 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$) 具有良好的低温性质, 广泛应用于美国各种巡航导弹^[1,3]。为进一步提高飞行性能, 美国开发了密度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的高密度燃料^[1-2], 但是随着密度的增加, 燃料的低温性质趋于恶化 (冰点和粘度显著增加), 难以满足实际应用的要求, 例如, RJ-5 虽然密度很高 (密度 $1.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、燃烧热值 $44.9 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$), 但冰点接近 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。除通过化学手段进行燃料改性处理外, 燃料复配也是兼顾密度的同时改善低温性质的有效手段, 例如以 RJ-5 为组分复配的燃料 RJ-6 和 JP-9。但是这三种燃料的总体性能欠佳,

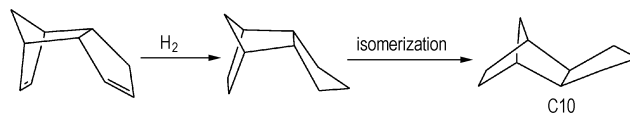
而且成本较高, 已经不再使用。近年来美国又开发了新型燃料 RJ-7, 密度大于 $1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 体积热值 $42.1 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 冰点小于 $-50 \text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的使用性能。

针对密度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的新型高密度液体碳氢燃料, 本课题组开展了大量的研究工作。以丰富廉价的双环戊二烯为原料, 合成了三种具有不同密度和低温性质的高密度燃料组元。本文以此三种组元为基础, 进行二元及三元复配, 研究燃料密度及低温性质与组成的关系, 确定密度大于 1 且低温性质良好的燃料组成。

2 实验部分

2.1 燃料组元的制备

以双环戊二烯为原料, 通过加氢、异构、分离等步骤合成分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 的燃料组元 (Scheme 1), 该组元也是美国 JP-10 燃料的主要组分^[3-5]:



Scheme 1

以双环戊二烯为原料, 通过 Diels-Alder 加成反应、加氢、分离等步骤合成分子式分别为 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ 及 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ 的燃料组元 (Scheme 2)^[6-11]。

上述合成的 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{22}$ 和 $\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ 燃料组元分别简称为 C10、C15 和 C20, 纯度均 $>98.5\%$ 。

2.2 复配方法和性质测定

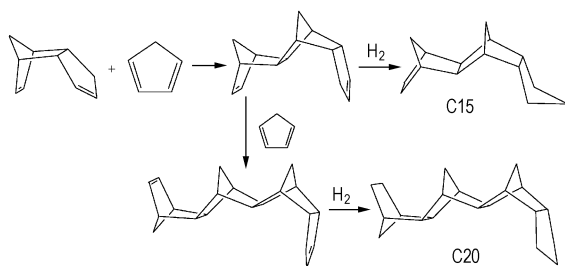
以 C10、C15 和 C20 为基本燃料组元, 在整个组成区间内进行二元复配, 根据复配结果选择具有代表性的点进行三元复配 (复配组成均为质量百分含量)。

收稿日期: 2008-09-04; 修回日期: 2008-11-21

基金项目: 教育部博士点新教师基金 (200800561011)

作者简介: 王磊 (1984-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 邹吉军 (1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为先进航天燃料、绿色化学工艺。e-mail: jj_zouchem@yahoo.com.cn



Scheme 2

根据国家标准 GB/T 2540 - 81 (1988) “石油产品密度测定法(比重瓶法)”、GB/T 265 - 88 “石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法”、GB/T 3535 - 83 “石油产品倾点测试法”、ASTM D4809 (2006) “Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter” 测定燃料的密度、运动粘度、倾点及热值。

3 结果和讨论

3.1 单组元燃料的性质

C10、C15 和 C20 三种燃料组元的基本性能见表 1, 其中 C10 具有明显的冰点, 但 C10 和 C15 在低温下没有出现结晶, 而是粘度逐步增加以至固化, 因此测定其倾点(即燃料尚能流动的最低温度)。C10、C15 和 C20 密度随着环数的增加而增大, 其中 C15 的密度达 $1.0182 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, C20 的密度更高达 $1.0429 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 较 C10 分别增加 8.3% 和 10.9%。同时三者的体积热值也逐步增加, C15 和 C20 的体积热值分别为 $42.57 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $43.09 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 相对 C10 提高了 7.9% 和 9.2%。可以看出, 合成的 C15 及 C20 具有极高的密度和体积热值, 可为飞行器提供更多的推进能量。但是, 合成燃料的低温性质较 C10 有所降低, C15 的倾点升至 $-63 \text{ }^\circ\text{C}$, 而 C20 的倾点高达 $-22 \text{ }^\circ\text{C}$, 说明随着密度和环数的增加, 燃料的低温性质逐渐恶化。

粘度是衡量燃料低温流动性能更直接的数据, 表 2 的结果进一步说明了燃料低温性质随密度的变化。可以看出, C10 具有优异的低温性质, 温度从 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, 运动粘度仅从 $3.7 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 升至 $18.0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。C15 在常温具有很好的流动性能, $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 的粘度为 $29.2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; 在 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ 仍保持较好的流动性能, 但 $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下运动粘度已高达 $2642 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。C20 在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的粘度已达 $704.5 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 并且随着温度的降低急剧增加, 低温流动性能很差。这说明 C15 和 C20 的低温性质有待进一步改善。

表 1 燃料组元的密度、冰点及热值

Table 1 The density, freezing/pour point and heat value of synthesized fuel components

component	density ($15 \text{ }^\circ\text{C}$) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	freezing/pour point $^\circ\text{C}$	heat value / $\text{MJ} \cdot \text{L}^{-1}$
C10	0.9399	-79	39.43
C15	1.0182	-63	42.57
C20	1.0429	-22	43.09

表 2 燃料组元的粘度

Table 2 The viscosity of synthesized fuel components

component	viscosity/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$				
	$-40 \text{ }^\circ\text{C}$	$15 \text{ }^\circ\text{C}$	$0 \text{ }^\circ\text{C}$	$-15 \text{ }^\circ\text{C}$	$-30 \text{ }^\circ\text{C}$
C10	3.7	5.0	7.5	12.2	18.0
C15	29.2	62.8	179.2	754.9	2642.5
C20	704.5	5102.7	-	-	-

此外, 根据 Andrade 方程^[12] (式(1)) 对 C10 和 C15 的粘度随温度变化关系进行关联, 结果见表 3。

$$\ln \mu_L = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

其中, μ_L 是液体动力粘度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; T 是绝对温度, K ; A 、 B 是与物质有关的常数, $B = \frac{\Delta H_v}{2.45R}$; ΔH_v 是液体的蒸发焓, R 为普适气体常数。由表 3 可见, C10 的蒸发焓约为 $41 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比文献报道^[13] 值 $49 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 稍微偏低; C15 的蒸发焓达到 $112 \text{ MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比 C10 增加较多。

表 3 根据 Andrade 方程得到的关联结果

Table 3 The correlated parameters of Andrade equation

component	A	B	$\Delta H_v/\text{MJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C10	-5.82	2025.3	41.26 ± 1.29
C15	-15.9	5518.7	112.42 ± 7.54

3.2 二元复配燃料的性质

为获得具有较高密度和良好低温性质的燃料, 以合成的 C10、C15 及 C20 三种燃料组元为基础, 进行二元复配, 研究密度-组成和粘度-组成的关系, 提高燃料密度的同时改善低温性质。

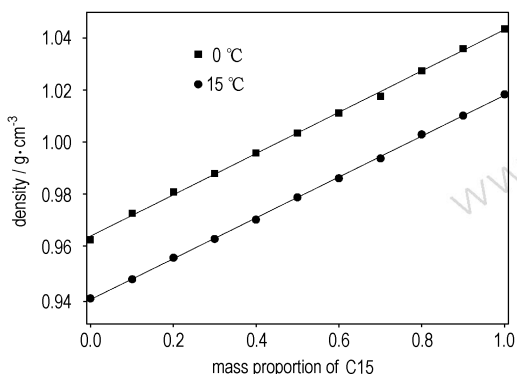
图 1 是二元复配燃料的密度与组成关系。可以看出二元混合物的密度与组成呈线性关系, 说明它们可以当成理想混合物进行处理, 原因是三者都是环戊二烯的低聚物, 结构非常相近, 各种理化性质也必然类似。根据拟合方程式 $\rho = A + Bx$ 对结果进行线性回归拟合, 得到 A 和 B 的值见表 4, 所有数据的标准差均小于 10^{-4} 。根据二元复配结果可知, 三元复配也可当成理想混合物处理, 即混合物的密度与各组元的含量线

性相关,因此得到 15 ℃ 和 0 ℃ 下三元复配物密度与组成之间的关系式:

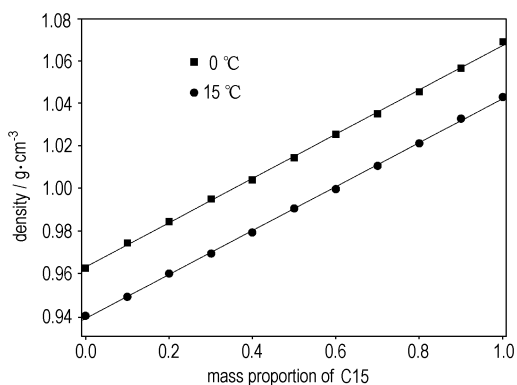
$$15\text{ }^{\circ}\text{C} : \rho = 0.93912x + 1.01812y + 1.0424z$$

$$0\text{ }^{\circ}\text{C} : \rho = 0.96340x + 1.04309y + 1.0679z$$

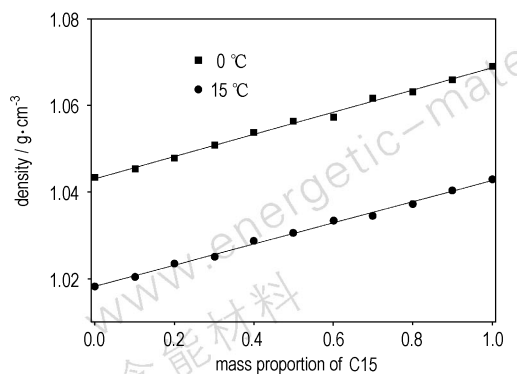
其中 x 、 y 、 z 分别代表 C10、C15 和 C20 的质量分率, $x + y + z = 1$ 。该式预测三元复配燃料的密度与实测结果误差不超过 $\pm 0.05\%$ 。



a. C10 + C15



b. C10 + C20



c. C15 + C20

图 1 二元复配燃料密度与组成的关系图
Fig.1 Relationship between density and composition of binary blending fuel

表 4 线性回归拟合参数

Table 4 Linear density-composition fitting parameters of binary blending fuel

blending	0 ℃		15 ℃	
	A	B	A	B
C10 + C15	0.9639	0.0792	0.9395	0.0784
C10 + C20	0.9629	0.1042	0.9387	0.1034
C15 + C20	1.0431	0.0255	1.0183	0.0244

为了改善 C15 和 C20 的低温性质,向其中加入一定量的 C10,C15 和 C20 在 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的粘度随 C10 加入量的变化如图 2 所示。C10 的加入能明显改善 C15 和 C20 在低温下的粘度,对 C20 低温粘度的改善尤其明显。向 C15 中加入 20% 的 C10 后粘度低于 $500\text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,密度仍大于 $1.0\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。C20 中加入 40% 的 C10 后运动粘度降为 $1750\text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,但密度也降至 $1\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右,此时粘度值依然偏大,说明 C20 的含量仍然偏高。

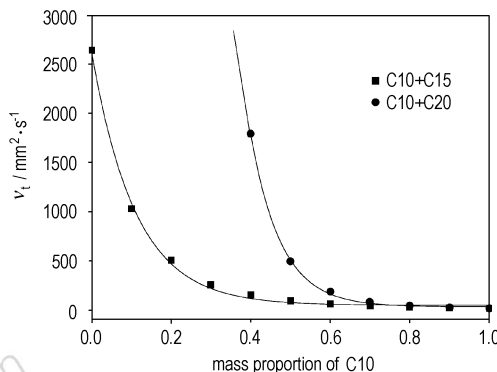


图 2 二元复配燃料粘度 ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) 与组成的关系图
Fig.2 Relationship between viscosity and composition of binary blending fuel at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

3.3 三元复配燃料较佳组成区域

C15 和 C20 作为单一燃料低温性质并不理想,但加入一定量的 C10 后,它们的低温性质得到明显改善。因此通过调节燃料中 C10、C15 和 C20 的比例,能够获得既有较高密度,又有良好低温性质的燃料。根据单组元和二组元测定结果选取一些具有代表性的三组元点进行复配,得到如图 3 所示的密度-粘度-组成关系图。

在图 3 中, a 、 b 、 c 为等密度线,密度沿着由 a 到 b 到 c 的方向减小; d 和 e 为等粘度线,粘度沿着由 d 到 e 的方向减小。确定同时满足密度和粘度性质的组成

区域: c 左侧和 d 右侧之间的区域同时满足 $\rho > 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 且 $\nu_1 < 1000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; c 左侧和 e 右侧之间的组成区域同时满足 $\rho > 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 且 $\nu_1 < 500 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 该区域非常狭窄, 以 C15 为主要组分, C10 含量低于 25%, C20 的含量低于 10%。

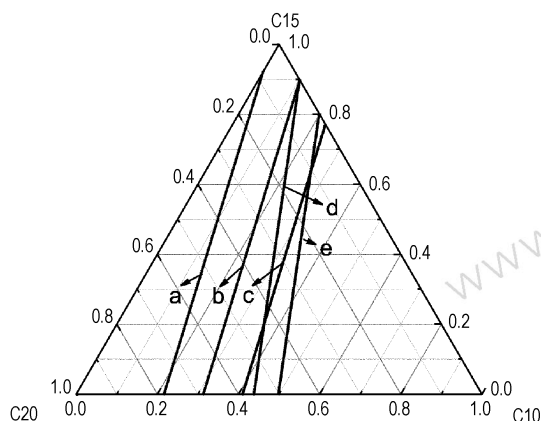


图3 三元混合复配燃料的密度-粘度-组成三元图

Fig. 3 Density-viscosity-composition diagram of ternary blending fuel

- a. $\rho = 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, b. $\rho = 1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,
c. $\rho = 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, d. $\nu_1 = 1000 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (-40 \text{ }^\circ\text{C})$,
e. $\nu_1 = 500 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (-40 \text{ }^\circ\text{C})$

在复配燃料中, C10 的加入可以改善低温性质, 但以降低密度为代价; C20 的存在有利于保持高密度, 但低温性质较差。因此, 以密度和低温性质均较佳的 C15 为燃料主体, 添加少量 C10 和 C20 可以平衡燃料对密度与粘度的要求。按照 C10/C15/C20 质量比为 0.20/0.75/0.05 复配了三元燃料, 测得 $\rho = 1.003 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} (15 \text{ }^\circ\text{C})$, $\nu_1 = 435 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} (-40 \text{ }^\circ\text{C})$, 净热值为 $42.0 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, 倾点 $< -70 \text{ }^\circ\text{C}$, 性能与美国 RJ-7 燃料相当。

4 结论

以双环戊二烯为原料合成了 C10、C15 和 C20 三种高密度碳氢燃料, 以此为组元进行二元和三元复配, 得到复配燃料的密度及粘度性质与组成的关系。确定了密度大于 $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 且低温性质良好的燃料组成区域: 以 C15 为主体, 加入部分 C10 ($< 25\%$) 降低黏度, 添加少量 C20 ($< 10\%$) 提高密度。燃料体积热值达 $42.0 \text{ MJ} \cdot \text{L}^{-1}$, $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ 粘度低于 $500 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 倾点小于 $-70 \text{ }^\circ\text{C}$, 性能与美国 RJ-7 燃料相当。该燃料的

原料廉价易得、合成路线简单、适于规模生产, 具有良好的应用前景。

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 Fuels*, 1999, 13: 641-649.
- [2] 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.
- [3] Schneider A, Ware R E, Janoski E J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene to a missile fuel diluent: USP 4086284 [P], 1978.
- [4] ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, KONG Jing, et al. Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 [J]. *Fuel*, 2008, 87: 3655-3659.
- [5] XING En-hui, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Greener synthesis route for jet propellant-10: The utilization of zeolites to replace AlCl_3 [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 589-593.
- [6] Janoski E J, Schneider A, Ware R E. Isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene to a missile fuel additive: USP 4086286 [P], 1978.
- [7] Burdette G W, Schneider A I. Exo-tetrahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel: USP 4401837 [P], 1983.
- [8] 张香文, 姜凯, 邹吉军, 等. 双环戊二烯加压连续聚合制备高能量密度燃料[J]. *化工学报*, 2007, 58(10): 2658-2663.
ZHANG Xiang-wen, JIANG Kai, ZOU Ji-jun, et al. Continuous oligomerization of dicyclopentadiene at elevated pressure for synthesis of high-energy-density fuel [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2007, 58(10): 2658-2663.
- [9] ZHANG Xiang-wen, JIANG Qiang, XIONG Zhong-qiang, et al. Diels-Alder addition of dicyclopentadiene with cyclopentadiene in polar solvents [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2008, 24(2): 175-179.
- [10] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Preparation of Pd-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorphous catalyst for the hydrogenation of tricyclopentadiene [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 271: 209-215.
- [11] ZOU Ji-jun, XIONG Zhong-qiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorphous catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(13): 4415-4420.
- [12] Andrade E M. Theory of viscosity of liquids [J]. *Philosophical Magazine*, 1934, 17: 497-698.
- [13] Osmont A, Gokalp I, Catoire L. Evaluating missile fuels [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31: 343-354.

(下转 201 页)

- [7] WEI Zhao-rong. Researches on carbonylhydrazide and its complexes [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1998.
- [8] Bliss D E, Christian S L, Wilson W S. Impact sensitivity of polynitroar-

- omatics[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9(4): 319-348.
- [9] Kapustinkii A F. Lattice energy of ionic crystals [J]. *Quarterly Reviews of the Chemical Society*, 1956, 10: 283-294.

高氯酸碳酰肼盐与硝酸碳酰肼盐系列化合物的 晶格能与感度性能关系

郑秋雨, 乔小晶, 邵风雷, 张建国, 杨利

(北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了研究晶格能与感度之间的关系, 采用微热量计测定了 [M(CHZ)₃](NO₃)₂ 和 [M(CHZ)₃](ClO₄)₂ (M = Mn, Zn, Ni) 在去离子水中的溶解焓并计算出它们的标准摩尔溶解焓, 根据卡普廷斯基经验公式计算了它们的晶格能, 得出配阳离子半径 [M(CHZ)₃]²⁺ (M = Mn, Zn, Ni) 分别为 2.12 Å, 1.89 Å 和 2.70 Å; 讨论了晶格能与机械感度之间的关系: 相同外阴离子系列中配合物的晶格能越大, 感度越小, 并且高氯酸碳酰肼盐要比相应的硝酸碳酰肼盐的晶格能低, 感度最高的为 [Ni(CHZ)₃](ClO₄)₂, 最钝感的为 [Zn(CHZ)₃](NO₃)₂。

关键词: 物理化学; [M(CHZ)₃](NO₃)₂; [M(CHZ)₃](ClO₄)₂ (M = Mn, Zn, Ni); 溶解焓; 晶格能; 感度

中图分类号: TJ55; O642

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.017

(上接 160 页)

Synthesis and Blending of High-density Hydrocarbon Fuels with Density Beyond 1.0 g · cm⁻³

WANG Lei, ZHANG Xiang-wen, ZOU Ji-jun, HAN Hong, 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: Three high-density hydrocarbons with molecular structure of C₁₀H₁₆ (C10), C₁₅H₂₂ (C15) and C₂₀H₂₈ (C20) were synthesized using dicyclopentadiene as feedstocks. The density of the fuels increases in the order of C10, C15 and C20, whereas the low-temperature properties show the inverse tendency. To obtain higher density and acceptable low-temperature property, binary and ternary blendings of them were prepared. The dependence of density and viscosity on the composition of blends was analyzed, and an equation was established to predict the density of blendings. C10 can improve the low-temperature of blendings, whereas C20 can enhance the density. According to the density-viscosity-composition ternary diagrams, an optimized blending composition of C15 ≥ 75wt%, C20 ≤ 20wt% and C20 ≤ 5wt% was determined. The resulting fuel has density larger than 1.0 g · cm⁻³ (15 °C), volume heat larger than 42.0 MJ · L⁻¹, viscosity smaller than 500 mm² · s⁻¹ (-40 °C), and pour point smaller than -70 °C, which is very promising for propulsion applications.

Key words: organic chemical engineering; high-density hydrocarbon; aviation fuel; dicyclopentadiene; blending fuel