

# 提高烃类燃料热沉的研究进展

贺 芳<sup>1,2</sup> 米镇涛<sup>1</sup> 孙海云<sup>2\*</sup>

(1. 天津大学化工学院 天津 300072; 2. 中国航天液体推进剂研究中心 北京 100074)

**摘 要** 吸热型烃类燃料是一种热安定性好、可以利用其化学热沉的燃料,其热沉能够满足高超音速飞行的需要。本文论述了燃料热安定性、催化脱氢、催化裂解、引发裂解、超临界裂解等对吸热型烃类燃料热沉的影响,重点论述了引发裂解在吸热型烃类燃料中的裂解优势,提出引发裂解在高超音速飞行器上具有诱人的应用前景。

**关键词** 吸热型烃类燃料 热沉 热安定性 引发剂 裂解

**中图分类号**: TQ51; TQ203 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2006)07/8-1041-08

## Improvement of Heat Sink of Endothermic Hydrocarbon Fuels

He Fang<sup>1,2</sup> Mi Zhentao<sup>1</sup> Sun Haiyun<sup>2\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Research Center for Liquid Propellant CASC, Beijing 100074, China)

**Abstract** Endothermic hydrocarbon fuels (EHF) can provide sufficient heat sink for hypersonic scramjet cooling, the total hint sink of EHF come from the physical heating of the fuel and endothermic chemical reaction. The effects of thermal stability, dehydrogenation catalysis, cracking catalysis, supercritical cracking, especially cracking initiator on the hint sink of EHF are reviewed. The chemical initiator has shown a great potential development in thermal cracking of EHF in hypersonic aircraft and attracted widespread attention.

**Key words** endothermic hydrocarbon fuels(EHF); hint sink; thermal stability; initiator; cracking

### 1 引言

马赫数大于 5 时,高超音速遇到的一个难题是由气动加热引起的高温问题<sup>[1]</sup>。理论计算表明,如果飞机在同温层飞行达到马赫数 6 的高超音速时,机头温度将升至惊人的 1 360 °C,弹道导弹或宇宙飞船以马赫数 10 以上速度载入大气层时,它们头部的表面温度达到 2 000—3 000 °C。此时,要求燃料不仅具有良好的燃烧性能,而且要担当起冷却剂的作用<sup>[2]</sup>。

燃料热沉<sup>[3]</sup> (hint sink, MJ/kg) 是衡量燃料吸热能力的一个核心指标,可定量评价燃料作为冷却剂的性能,其值的大小与飞行器的飞行速度直接相关。图 1 是随着飞行马赫数的增加对燃料热沉的

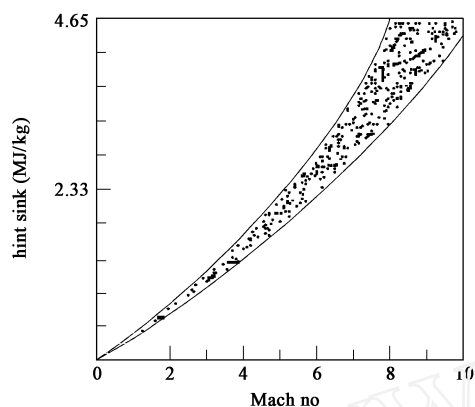
要求<sup>[4]</sup>。

吸热型烃类燃料具有良好的热安定性,并且可通过提高燃料热安定性温度来提高燃料的物理吸热(物理热沉)能力。其特点是利用其物理热沉和化学裂解反应吸热(化学热沉),从发动机燃烧室和尾喷管吸收能量,不仅可以冷却发动机,而且可以气化高密度燃料。对于空天飞机,拟采用双模式燃料方案<sup>[5]</sup>:飞行速度低于 8 马赫数时,采用吸热型烃类燃料。马赫数达到 8 时,采用液氢作为燃料直至上级达到分离速度。

第一代吸热型烃类燃料主要围绕环烷烃脱氢展开的,Nixon 等<sup>[6]</sup>最先验证甲基环己烷在铂/铝催化剂上的脱氢反应,燃料总热沉达到 2.09 MJ/kg,可满足飞行马赫数 4—6 的需要。环烷烃和铂/铝催化剂

收稿: 2005 年 8 月,收修改稿: 2005 年 11 月

\*通讯联系人 e-mail: shyseagull@yahoo.com.cn

图 1 飞行马赫数与热沉值的关系<sup>[4]</sup>Fig. 1 Hint sink against light speed<sup>[4]</sup>

价格昂贵,出于实际应用的考虑,开始了第二代烃类燃料直链烷烃催化裂解的研究。Sobel 和 Spadaccini<sup>[7,8]</sup>首先研究了纯正庚烷及混合直链烷烃燃料的催化裂解,在含有催化剂涂层的管壁上获得了高的化学热沉及有利于燃烧的小分子裂解产物。目前,提高燃料热沉的研究过程中,研究者关注的是煤油基燃料 JP-7 和 JP-8 (包括 JP-8 + 100 及 JetA) 的化学裂解吸热过程。由于固体催化剂在使用上的局限性,美、俄开始了引发裂解的研究,并且已经有所突破。

与此同时,飞行器速度的提高对烃类燃料的热安定性提出了更高的要求。20 世纪 50 年代,美国空军开始致力于具有较高热安定性燃料的开发和研制<sup>[9,10]</sup>,目的是提高燃料的使用温度,同样获益的是提高了燃料的物理热沉。

综上所述,要提高吸热型烃类燃料的热沉有两个途径:一是提高吸热型烃类燃料的使用温度,即研制具有高热安定性的燃料,来增加燃料的物理热沉,这一方向的研究带来了添加剂及实验技术的发展;二是通过烃类化学裂解反应,如烃类燃料催化脱氢和裂解(包括催化裂解和热裂解,加入引发剂和添加剂以及超临界条件下的裂解反应),来提高燃料的化学热沉。关于引发裂解和燃料热安定性的研究,国内还处于起步阶段。有必要对国内外有关提高燃料热沉的研究进行总结,以指导以后的研究工作。

## 2 燃料热安定性的发展

### 2.1 国外燃料热安定性研究进展

20 世纪 50 年代,美国研制的飞行速度为 3.1 倍音速的 SR-71“黑鸟”高空侦察机,创造了当时最高飞行速度记录,飞行速度的提高使燃料处于 343

的高温中。所使用的燃料 JP-7<sup>[9]</sup>是一种主要由烷烃和环烷烃组成的深度精制煤油型燃料,其热安定性温度是 287,它的发展为高热安定性燃料的发展奠定了基础。另外,还研制了低冰点、高热安定性的 JP-TS 燃料,它的热安定性温度是 219。

JP-8 是加有军用添加剂包的 JetA-1 (JetA) 燃料,其热安定性温度为 163。由于 JP-8 可用于所有地面机动柴油装备及各种型号的飞机,美国近年来有关燃料添加剂的研究是在 JP-8 的基础上进行的。

美国高热安定性燃料的发展历程可概括为<sup>[9,11]</sup>:

JetA-1 (JetA) 抗冰剂、腐蚀抑制剂/润滑剂、抗静电剂

JP-8 (163) 清静分散剂、金属钝化剂、抗氧化剂

JP-8 + 100 (219) — JP-8 + 225 (288) —

JP-900 (482) — endo JP (704)

JP-8 燃料从室温升至热安定性温度 163 的物理热沉为 0.29 MJ/kg<sup>[12]</sup>。为了降低高速推进系统的温度,美国于 1995 年通过加入添加剂包开发出热安定性比 JP-8 高 55 的 JP-8 + 100 吸热燃料<sup>[13]</sup>,吸热能力比 JP-8 燃料提高 55%。JP-8 + 225 燃料是在研制 JP-900 燃料过程中制定的一个中期目标<sup>[14]</sup>,它建立在 JP-8 + 100 添加剂包的基础上,期望通过获得多功能的添加剂包来使燃料的热安定性温度达到 288,其最终目的是研制出热安定性温度为 482 的 JP-900<sup>[15]</sup>。2005 年将发展吸热能力为 JP-900 吸热燃料 10—15 倍的 endo JP 吸热燃料,2015 年将使用人工合成的吸热燃料。

这种燃料的研制主要有两种途径:一是利用高热安定性烃(主要是饱和环烃)生产一种全新的燃料;二是依据从 JP-8 + 100 计划中获得的经验,研制一种能够提高 JP-8 热安定性的添加剂,研制出 JP-900 和 endo JP 吸热燃料。

针对以上两种途径,1993—1994 年,Edwards 等<sup>[16]</sup>相继对高热安定性烃类进行了研究。考察了萘烃、甲基环己烷、JP-10、JP-7 及几种直链烷烃。在添加剂研究方面,证实了苯基醇 (BzOH)、四氢喹啉 (THQ) 和四氢化萘 (THN) 可抑制燃料在 450 时裂解沉积的产生,且四氢喹啉的效果较好<sup>[17,18]</sup>。后来,美国空军研究了具有氢供体的添加剂(如十氢萘和四氢喹啉)对 JP-8 + 100 燃料的影响,研究发现它们可有效抑制燃料在 600 温度条件下的裂解沉积<sup>[19]</sup>。可见,添加剂的加入可以有效提高燃料的热安定性温度,抑制其裂解沉积。

## 2.2 国内燃料热安定性研究进展

目前,国内的研究还仅仅局限于热氧化安定性方面的研究。

天津大学对燃料 MCH(甲基环己烷)、RP-3 及 THDCPD 燃料的热安定性进行了研究,发现三种燃料的热氧化沉积在某一温度下存在一波峰,其中吸热燃料 THDCPD 的热安定性最好<sup>[20]</sup>。另外,在研究提高燃料热安定性添加剂包的过程中,自行合成了一种优于分散剂 T154 的新型清净分散剂——聚异丁烯硫磷酸的季戊四醇酯 PETPA(或称 DD-1)<sup>[21,22]</sup>,并实验证明含有抗氧化剂(BHT 2,6-二叔丁基对甲基酚)、金属分散剂(MDA)及清净分散剂的添加剂包抗沉积效果最好。另外,天津大学米镇涛等<sup>[23]</sup>利用高效液相色谱法实现了燃料中抗氧化剂 BHT 浓度的测定。在 130—170 温度范围内,用 HPLC 测定了新型人工合成高能量密度燃料 HDF-1 中抗氧化剂残余量,获得了 HDF-1 燃料中抗氧化剂 BHT 消耗动力学方程,从而可以预测燃料在常温下的贮存寿命<sup>[24]</sup>。

浙江大学自 2003 年也开始了这方面的研究工作,对酚、胺类,含硫、磷化合物进行了筛选,并筛选出对燃料 NNJ-150 抗氧化效果较好的 PH-1<sup>[25]</sup>。

可见吸热型烃类燃料的研制与发展与烃类燃料热安定性的研究密切相关。添加剂或多功能添加剂的加入不仅可提高燃料的使用温度,而且提高了燃料的物理热沉。但是大多数烃类物质从室温升到 537 时吸收的热量最多为 1.6—1.8 MJ/kg<sup>[26]</sup>,当飞行马赫数超过 5 时,燃料仅靠物理变化的吸热已经不能满足高超音速飞行器的需要。因此,利用烃类燃料的化学反应过程吸热成为必然趋势。

## 3 提高吸热型烃类燃料化学热沉进展

### 3.1 催化脱氢

20 世纪 70—80 年代美国研究的重点是催化脱氢<sup>[27—34]</sup>对燃料热沉的影响。

环烷烃脱氢反应是一个强吸热反应,反应主要受热力学控制,高温低压的反应条件有利于反应进行。在这一阶段,有关吸热型烃类燃料的研究工作大部分被局限于环烷烃(如甲基环己烷 MCH 和十氢萘)的选择性脱氢反应。催化脱氢的优点是在较低温度下有较高的转化率,反应吸热量大,产物单一且稳定,并能产生大量氢气。例如:假设甲基环己烷催化脱氢全部转化为甲苯和氢气<sup>[4]</sup>,其化学吸热能力为 2.19 MJ/kg,而总吸热能力达到 4.56 MJ/kg,满足马赫数为 10 时所需要的热沉飞行。Jackson 和

Rcorporan 研制出一种能够涂在翅管热交换器上的铂系催化剂,在 540 时可使甲基环己烷的转化率达到 80%,吸热能力提高 1.74 MJ/kg,并且催化剂在实验 8h 后依然保持较高的活性<sup>[35]</sup>。

但是,催化脱氢催化剂多为贵金属及贵金属熔融盐载体催化剂,成本高,易中毒,对原料的纯度要求较高,增加了原料成本,并且产物为芳烃,在燃烧室内易结焦对燃烧室不利;生成的萘产生辉光度很高的火焰,增加燃烧室热负荷,抵消吸热燃料的冷却能力<sup>[36]</sup>。这些难以克服的缺点使研究者将目光投入到了催化裂解领域的研究。

### 3.2 催化裂解

1990 年代,美国和俄罗斯开始吸热型烃类燃料催化裂解的研究,结果表明使用催化剂可以大幅度地提高燃料的化学热沉,其吸热能力能够满足高马赫数飞行器的需要。如 Edwards 等<sup>[37]</sup>研究了 JP-7 燃料利用裂解反应的高温热沉来冷却超高声速飞行器。目前俄罗斯正在研制的 T-15 裂解型吸热烃类燃料<sup>[38]</sup>,在小于 800 的条件下裂解,总热沉大于 4.6 MJ/kg。

吸热型烃类燃料裂解形成甲烷、乙烷、丙烷等饱和烃是放热反应,而形成乙烯和丙烯等不饱和烃是吸热反应。为提高燃料热沉,要求在尽可能提高裂解转化率的同时提高不饱和烃的含量。因此,催化裂解的研究重点是围绕如何提高烯烃选择性和转化率而展开的。所选用的催化剂包括  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂、贵金属催化剂和沸石催化剂。研究发现与其他催化剂相比,沸石催化剂具有催化活性高,裂解产物中不饱和烃多、结焦量少、价格便宜等优点,可使吸热型烃类燃料获得更高的热沉。例如 JP-7 燃料<sup>[39]</sup>在沸石催化剂 SAPO-34 上裂解转化率达到 95%(反应条件温度为 677,压力 2.03 MPa)。裂解产物中饱和烃为 41%,不饱和烃为 53%,氢气 6%(均为体积百分比),可获得 2.56 MJ/kg 的化学热沉,是热裂解化学热沉的 3.7 倍。因此,吸热型烃类燃料采用催化裂解的方式所提供的热沉可以满足高超音速发动机冷却要求,且催化裂解所得的裂解产物是小分子的烃类化合物,具有很好的燃烧性能。同时这类燃料的来源较环烷烃类吸热型烃类燃料(例如 MCH)更为广泛,具有更多的优势。

催化剂可显著提高吸热型烃类燃料化学热沉,国内在 2001 年开始了这方面的研究。

国内浙江大学在吸热型烃类燃料裂解分子筛催化剂的合成和改性方面作了一系列的研究。合成的

分子筛催化剂 SAPO-34<sup>[40]</sup> 对不饱和烃有较高的选择性。采用铜离子对其进行改性,500 时正庚烷在改性后的 CuSAPO-34 上催化裂解,其转化率从不足 10 % 提高到 80 %<sup>[41]</sup>。张波等<sup>[42]</sup> 比较了 3 种分子筛 USHY、HZSM-5 和 SAPO-34 对燃料 NNJ-150 裂解产物和转化率的影响,发现 USHY 低碳烯烃选择性较高,但失活较快;HZSM-5 失活速率较慢,但低碳选择性较低;SAPO-34 在裂解转化率和低碳烯烃选择性方面均低于前两者。后来<sup>[43]</sup> 选择不同配比 USHY/HZSM-5 的混合分子筛催化裂解 NNJ-150,发现含 25 % HZSM-5 的混合分子筛效果最好,可以明显提高燃料的裂解转化率及低碳烯烃的选择性,降低其裂解温度。为取得更好的吸热效能,张波等<sup>[44-46]</sup> 对 USHY 和 HZSM-5 分子筛进行了银、镧离子改性及双离子改性,结果表明,600 时,燃料 NNJ-150 在 Ag-LaUSY/Ag-LaZSM-5 (75/25) 混合改性分子筛上裂解,低碳烯烃的选择性达到了 47.92 %。何龙<sup>[47]</sup> 在热量计上证明了烃类燃料 RL7 和 NNJ-150 在 SAPO-34 上裂解时,可使燃料吸热工作温度降低 100 。

可见,催化裂解烃类燃料可以大幅度降低裂解温度,提高燃料裂解转化率及低碳烯烃选择性,明显提高燃料的化学热沉。但催化剂容易失活且添加困难,使得催化剂在实际应用时有一定的局限性。

### 3.3 超临界对吸热型烃类燃料化学热沉的影响

由于高超音速飞行器的热沉管理要求,吸热型烃类燃料必定要在超临界条件下工作,因此,超临界条件下烃类燃料吸热过程研究有着非常重要的意义。Yu 和 Eser<sup>[48-52]</sup> 等利用密封釜实验技术对烃类燃料的超临界热裂解做了较为系统的研究工作。其中包括直链烃、烷基取代单环烃、双环十氢萘、四氢萘以及混合烃等,发现超临界热裂解的产物分布与气相裂解有很大的不同。在超临界状态下,有利于饱和烃的生成而有利于烯烃等不饱和烃的生成,这主要因为高压改变了反应的历程。

有些文献提到超临界条件下的催化裂解不适于高超音速飞行器的冷却。如正庚烷<sup>[53]</sup> 在 3.7 MPa、475 条件下,在分子筛催化下裂解,裂解 200 min 后,焦炭选择性从 25 % 增加到 40 %。实验结果显示,当反应压力为 0.46 MPa 时,反应 25 min 后,产物中丙烷和丙烯之比为 2.5;当体系压力为 3.8 MPa 时,其产物之比为 5。虽然超临界流体优良的溶解性有助于焦炭的除去,但有些实验证明,在实验的最初几分钟,催化剂就会发生明显的失活现象,具有很高的焦炭选择性和低的烯烃选择性。另外,超临界条件(低

温、高压)不利于裂解反应的进行,因而将降低化学反应吸热。

天津大学周震寰<sup>[54,55]</sup> 研究了甲基环己烷和十氢萘超临界条件下的可控吸热过程,结果表明:700 时,超临界脱氢过程总热沉 3.348 MJ/kg;常压脱氢过程总热沉 2.207 MJ/kg;超临界条件提高脱氢总热沉 51.70 %。

可见,超临界条件对燃料化学热沉的影响有些争议,有待进一步研究。均相引发剂的开发和应用将使以上问题迎刃而解,并成为今后研究的热点。

### 3.4 引发热裂解对燃料热沉影响

固体催化剂失活和添加困难成为引发剂研究的最直接动力,俄罗斯和美国已将注意力转向该领域的研究。例如,俄罗斯航空发动机中央研究所(CIAM)已研制出一种液体引发剂<sup>[38]</sup>,在 500—630 温度范围内,引发剂浓度小于 0.8 % 时,能使燃料裂解速度提高 2—7 倍,裂解起始温度降低约 100 。

美国的 Wickham 和 Engel 在引发剂对燃料裂解和化学热沉影响方面作了大量的研究工作<sup>[56,57]</sup>。他们选择了正庚烷和 2,2,4-三甲基戊烷为研究对象,考察了引发剂对不同烃类分子结构裂解和热沉的影响。

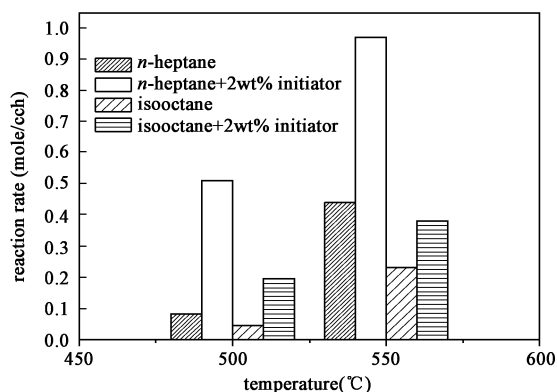


图 2 引发剂对裂解反应速率的影响<sup>[57]</sup>

Fig. 2 Reaction rate of heptane and isooctane with and without initiator<sup>[57]</sup>

图 2 和图 3 分别是引发剂对不同结构烃类裂解反应速率和正庚烷化学热沉的影响。可以看出,当加入 2wt % 的引发剂,正庚烷的裂解速率显著提高。500 时,裂解速率是无引发剂存在时的 6 倍;550 时,裂解速率则提高了 2 倍。对于异辛烷,引发剂对其裂解速率的提高则不明显。从引发剂对正庚烷化学热沉的影响来看,2.0wt % 引发剂的加入反而使化学热沉有所降低。但从图 4 中可以看出,

8.0wt %引发剂的加入对正庚烷和 JP-7 燃料的热沉值均有明显的提高。

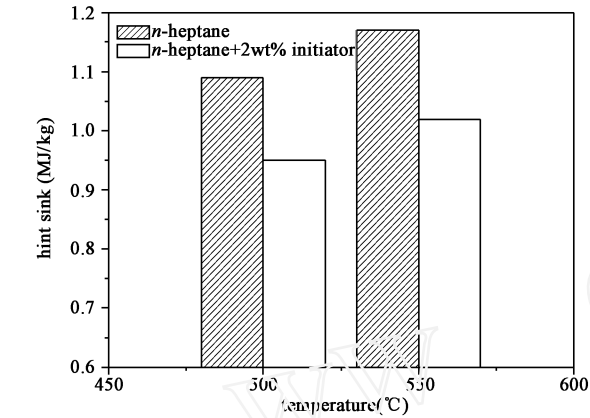


图 3 引发剂对正庚烷热沉的影响<sup>[57]</sup>  
Fig.3 Heat sink of *n*-heptane with and without initiator<sup>[57]</sup>

可见,引发剂的加入对烃类燃料裂解转化率和裂解速率均有所提高。但能否提高吸热型烃类燃料的热沉值,引发剂加入量的多少是一个关键因素。因此,对引发剂的研究开发,不仅要考虑引发剂对裂解速率和裂解程度的影响,而且要考察引发剂的最佳加入量,以确保最大限度地提高烃类燃料的热沉。

目前,国内已开始有关引发剂的研究工作,天津大学<sup>[41]</sup>以正己烷为模型化合物对过氧化物类(叔丁基过氧化物、异丙苯基过氧化物和叔丁基异丙苯基过氧化物)、醚类(乙醚和甲基叔丁基醚)及酯类(硝酸异丙酯和硝酸异辛酯)进行了筛选,其中甲基叔丁基醚与叔丁基过氧化物复合引发效果最好。不过,目前国内还没有找到可以明显提高燃料裂解转化率和热沉的引发剂。

传统的聚合引发剂如偶氮类(偶氮二异丁腈 AIBN)、过氧化物类(过氧化苯甲酰)等一般在较低温度下使用,且溶解度不好,需要一定量的溶剂才能获得一定的溶解度。Wickham 和 Engel<sup>[56]</sup>已验证聚合引发剂偶氮二异丁腈不能有效引发燃料热裂解反应。由于引发剂中的化学键能必须要低于燃料烃分子中的化学键能,并且其产生自由基的温度不能太低,给寻找引发剂带来了很大困难。聚合引发剂化学键能在 120—230 kJ/mol 之间,聚合反应温度一般在 200 左右,据此我们推断引发剂化学键能可能在 230—290 kJ/mol 之间,目前我们正在进行引发剂的筛选工作。

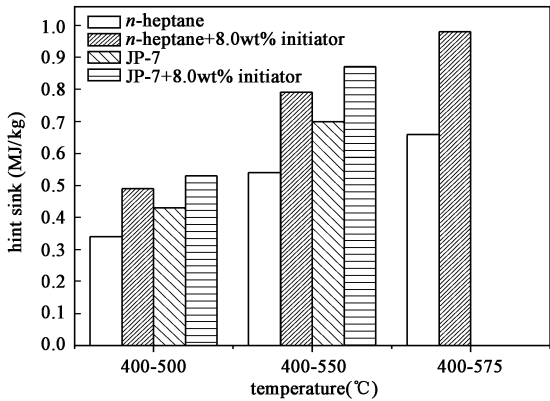


图 4 引发剂对正庚烷和 JP-7 热沉的影响<sup>[57]</sup>  
Fig.4 Heat sink of *n*-heptane and fuel JP-7 with and without initiator<sup>[57]</sup>

4 吸热型烃类燃料热沉的测定

在提高燃料热沉研究的过程中,研究者清楚地知道燃料化学热沉的变化,迫切要建立一套能够直接测量燃料热沉的装置,促进了量热技术的发展。

Huang 和 Sobel 在使用吸热型烃类燃料的超燃冲压发动机一文中<sup>[58,59]</sup>,设计了一套高压小规模燃料热沉测定装置(如图 5),包括控温和控压系统、进样系统、预热系统、反应系统及分析系统。此装置可测定燃料的物理热沉和总热沉。如将预热炉关闭,即可测定从室温到 537 时的物理吸热。如果要测量化学反应吸热(大于 537 ),为减小反应器尺寸,燃料首先要预热到 370 左右。测量原理是根据能量守恒来实现燃料总热沉的直接测量,热量由流经

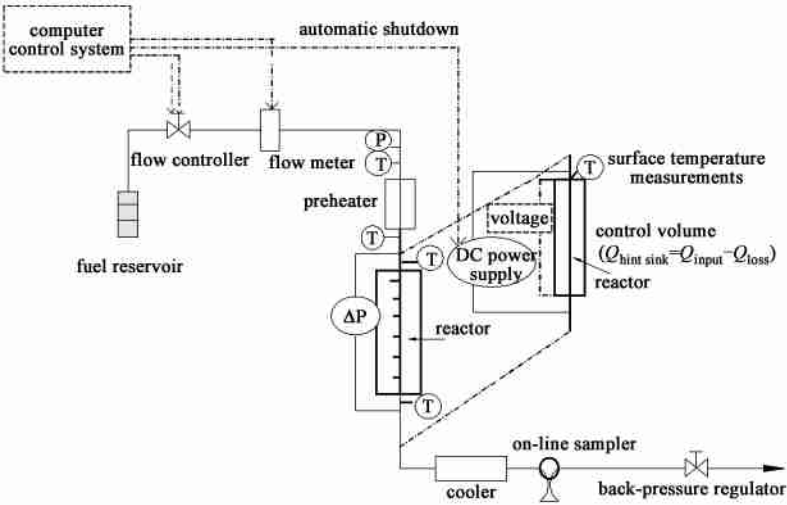


图 5 小规模测定热沉的反应装置<sup>[58]</sup>  
Fig.5 Bench-scale reactor test rig<sup>[58]</sup>

反应管的电流来提供,输入电功率为  $Q_{in}$ ;向环境中散失的热量  $Q_{env}$ ,是在不通燃料的条件下通过自然对流散失的热量; $Q_{sink}$ 为总热沉值。如果从热力学的角度来考虑,(5)式可以表示燃料进口和出口的焓变, $Q_{sink}$ 包括物理吸热和化学反应吸热,因此我们又可以表示为(6)式。 $H_{sens}$ 是燃料入口和出口温度的函数,为方便计算,假设燃料组成恒定。这样,我

们就可以求出燃料化学反应吸热量。

$$Q_{sink} = Q_{in} - Q_{env} \quad (4)$$

$$H_{exit} - H_{inlet} = \frac{Q_{sink}}{m} \quad (5)$$

$$H_{endo} = (H_{exit} - H_{inlet}) - H_{sens} \quad (6)$$

此装置的优点是即可以直接测定燃料的化学热沉,又可以测定其物理热沉。

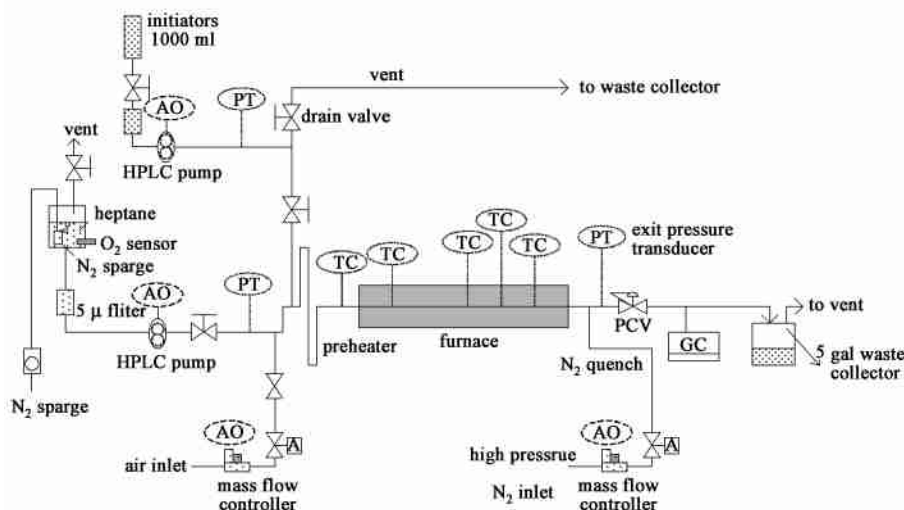


图 6 热沉测定自动反应器<sup>[57]</sup>

Fig. 6 Schematic of the automated reactor<sup>[57]</sup>

Wickham 和 Engel 为了测定引发剂对真实燃料 JP-7 裂解时热沉的影响,建立了一套可以直接测定化学热沉的装置,其流程如图 6。其测量原理是根据加热炉需要的功率来计算燃料总的吸热能力。

在实验过程中,反应器电功率的测量有两个难点:一是实验过程中用标准交流电来加热反应炉,使得通过加热器的电压和电流值变化得非常快;二是系统需要的输出功率通过控制加热炉的工作循环(加热炉每秒钟一个循环)来实现。他们采取了数字示波器(Tektronix TDS 420A)来满足测量电压频率为 1 000 Hz 的需要。环己烷比较稳定,在实验温度下不发生裂解反应,因此文献中通过环己烷来计算热量损失。其消耗的总功率与环己烷的物理热沉之差即为热量损失。

国内浙江大学李祖光<sup>[60]</sup>最早建立了一套测定实际燃料的热沉装置,其基本原理同图 6,不同的是前者的散热是通过标准物环己烷来扣除的,而后者则是通过标定某一温度下的漏热实现的。后来,在此基础上,根据 Tian's 方程建立了热导式高温量热系统<sup>[61]</sup>,近年在此基础上又进行了一些改进<sup>[62-66]</sup>。

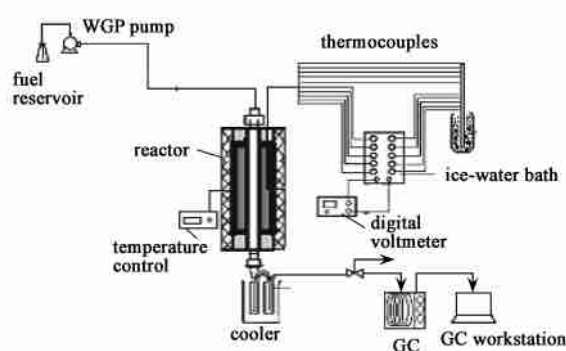


图 7 热沉测定实验流程图<sup>[66]</sup>

Fig. 7 Schematic apparatus of hint sink measurement<sup>[66]</sup>

但存在的问题是炉温稳定的时间较长,且受环境温度影响相对较大。图 7 是浙江大学测定燃料热沉的流程图。

目前,国内尚没有测定燃料化学热沉的标准测量装置,同一种烃类燃料在不同的装置上所获得的热沉值相差较大。为真实准确地反映燃料的吸热能力,建立一套测定燃料化学热沉的标准装置尤为重要。

## 5 结论与展望

科学技术的发展带来了航天发展的日新月异, 航天的发展又促进了基础科学的发展。燃料是航天飞行器的动力来源, 高马赫数飞行器的研制带来了吸热型烃类燃料的发展。一方面, 为提高物理热沉, 开始了添加剂的筛选和开发, 并研制出了可提高 JP-8 热安定性的添加剂包, 提高了燃料的使用温度。另一方面, 为提高化学吸热, 进行了催化脱氢和催化裂解的研究, 从而促进了催化剂的开发研究。当催化剂发展到一定程度, 人们开始考虑它的实用性, 固体催化剂使用的局限性使人们将注意力转移到了液体引发剂这一领域, 液体引发剂无毒、溶解性好, 重要的是在使用性能上有着固体催化剂不可比拟的优越性。引发剂诱人的前景成为目前航天领域研究的一个热点。

## 参 考 文 献

- [1] 前哨(Qian S). 环球飞行(World Flight), 2002, 5: 24—27
- [2] Glickstein M R. US 5 414 992, 1995
- [3] Cook R T, Quentmeyer R J. AIAA-1980-1266
- [4] 朱丹阳(Zhu D Y). 天津大学化工学院硕士学位论文(Master Thesis of School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University), 2004
- [5] 占云(Zhan Y). 飞航导弹(Winged Missiles Journal), 2003, 3: 43—49
- [6] Sobel D R, Spadaccini L J. ASME J. Eng. Gas Turbines Power, 1997, 119: 344—351
- [7] Nixon A C, Ackerman G H, Hawthorne R D, et al. 1964, AFAHL TDR 64—100, Parts , , and
- [8] Nixon A C, Faith L E, Hawthorne R D, et al. 1967, AFAHL TDR 67—114, Parts , , and
- [9] Heneghan S P, Zabarnick S, Ballal D R, et al. AIAA-1996-403
- [10] Edwards T. AIAA-1998-3532
- [11] McCliton C R, Hunt J L, Ricketts R H. AIAA-1999-4978
- [12] Schobert H H, Badger M W. ACS Division Petroleum Chemistry, 2002, 47(3): 181—192
- [13] 黄毅(Huang Y). 军用航油(国外部分)(Military Aircraft Oil (Foreign Part)), 1997, 2: 15—17
- [14] 黄毅(Huang Y). 军用航油(国外部分)(Military Aircraft Oil (Foreign Part)), 1997, 3: 5—13
- [15] Edwards T. Journal of Propulsion and Power, 2003, 19(6): 1089—1107
- [16] Edwards T. 210th National Meeting, American Chemical Society, Chicago. 1995
- [17] Dobkowiak M, Selvaraj L, Yoon E, et al. ACS Fuel Chemistry Division Preprints, 1992, 4: 1664—1670
- [18] Song W C, Lai W C, Schobert H H. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1994, 33: 548—557
- [19] Minus D K, Corporan E. AIAA-1999-2214
- [20] 范启明(Fan Q M), 米镇涛(Mi Z T), 于燕(Yu Y)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2002, 30(1): 78—82
- [21] 张香文(Zhang X W), 朱丹阳(Zhu D Y), 于燕(Yu Y)等. 高校化学工程学报(Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities), 2003, 17(6): 679—684
- [22] 范启明(Fan Q M), 米镇涛(Mi Z T), 于燕(Yu Y)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2002, 30(2): 167—170
- [23] 熊中强(Xiong Z Q), 张香文(Zhang X W), 周震寰(Zhou Z H)等. 色谱(Chinese Journal of Chromatography), 2002, 20(4): 375—377
- [24] 米镇涛(Mi Z T), 周震寰(Zhou Z H), 张香文(Zhang X W)等. 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2001, 22(6): 514—517
- [25] 孙海云(Sun H Y), 郭永胜(Guo Y S), 方文军(Fang W J). 浙江大学学报(理学版)(Journal of Zhejiang University, Science Edition), 2004, 31(2): 167—170
- [26] Petley D H, Jones S C. J. Aircraft, 1992, 29(3): 384—389
- [27] Faith L E, AcKerman G H, Heck C K, et al. Technical Report, AFAHL-TR-70-71, Part . Ohio: Shell Development Company, 1971
- [28] Faith L E, AcKerman G H, Henderson H T, et al. Technical Report, AFAHL-TR-70-71, Part . Ohio: Shell Development Company, 1972
- [29] Edwards T. AIAA 1993-0807
- [30] Ganguli P S, Kydd P H. AFWAL-TR-87-2034, 1987
- [31] Jackson K, Corporan E, Buckley P, et al. AIAA-1995-6028
- [32] Eymann D P, Datta R. AFWAL-TR-88-2029, 1988
- [33] Iwakura T, Takiguchi M. US 5 994 606, 1999
- [34] Iwakura T, Takiguchi M. US 5 872 075, 1999
- [35] Jackson K, Corporan R, Buckley E, et al. AIAA-1995-6028
- [36] Ahern J E. AIAA-1992-514
- [37] Edwards T, Anderson S D. AIAA-1993-806
- [38] Iannovskii L S, Clifford M. AGARD Conference Proceeding 536, the Propulsion and Energetics Panel 81st Symposium, Italy. 1993
- [39] Spadaccini L J, Marteney P J, Colket M B, et al. US 5 176 814, 1993
- [40] 李祖光(Li Z G), 高云芳(Gao Y F), 莫卫民(Mo W M)等. 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2001, 22(4): 341—344
- [41] 王健(Wang J), 林瑞森(Lin R S), 方文军(Fang W J)等. 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2001, 22(6): 510—513
- [42] 张波(Zhang B), 王彬成(Wang B C), 林瑞森(Lin R S). 石油学报(石油加工)(Acta Petrolei Sinica, Petroleum Processing Section), 2002, 18(4): 85—89
- [43] 张波(Zhang B), 王彬成(Wang B C), 林瑞森(Lin R S). 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2002, 23(6): 513—517

- [44] 咸春雷(Xian C L), 张波(Zhang B), 王彬成(Wang B C)等. 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2002, 30(6): 509—513
- [45] 王彬成(Wang B C), 张波(Zhang B), 咸春雷(Xian C L). 分子催化(Journal of Molecular Catalysis), 2002, 16(5): 339—344
- [46] 张波(Zhang B), 林瑞森(Lin R S), 王彬成(Wang B C)等. 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2002, 60(10): 1754—1759
- [47] 何龙(He L), 郭永胜(Guo Y S), 王彬成(Wang B C). 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2003, 24(3): 278—281
- [48] Yu J, Eser S. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(3): 585—591
- [49] Yu J, Eser S. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(12): 4591—4600
- [50] Yu J, Eser S. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(12): 4601—4608
- [51] Yu J, Eser S. Fuel, 2000, 79: 759—768
- [52] Yu J, Eser S. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(3): 574—584
- [53] Dardus Z, Suer M, Ma Y H, et al. Journal of Catalysis, 1996, 162(2): 327—338
- [54] 周震寰(Zhou Z H). 天津大学博士论文(Doctor Thesis of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University), 2003
- [55] 周震寰(Zhou Z H), 张香文(Zhang X W), 米镇涛(Mi Z T)等. 中国化工学会石油化学学术年会论文集(Papers Printed from Petrochemical Academic Annual Conference. Chemical Industry and Engineering Society of China), 2003
- [56] Wickham D T, Engel J R, Hitch B D, et al. Journal of Propulsion and Power, 2001, 17(6): 1253—1257
- [57] Wickham D T, Engel J R, Hitch B D. AIAA 2002—3872
- [58] Huang H, Sobel D R, Spadaccini L J. AIAA 2002—3871
- [59] Huang H, Spadaccini L J, Sobel D R. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2004, 126: 284—293
- [60] 高涵(Gao H), 李祖光(Li Z G), 厉刚(Li G)等. 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 1999, 20(5): 104—107
- [61] 李祖光(Li Z G), 高涵(Gao H), 厉刚(Li G)等. 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 1998, 19(2): 96—99
- [62] 何龙(He L), 郭永胜(Guo Y S), 王彬成(Wang B C). 推进技术(Journal of Propulsion Technology), 2003, 24(3): 278—281
- [63] 李祖光(Li Z G), 林瑞森(Lin R S). 科技通报(Bulletin of Science and Technology), 2000, 16(4): 247—251
- [64] 郭永胜(Guo Y S), 蒋武(Jiang W), 林瑞森(Lin R S). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2002, 60(1): 55—59
- [65] 蒋武(Jiang W), 郭永胜(Guo Y S), 雷群芳(Lei Q F). 燃料化学学报(Journal of Fuel Chemistry and Technology), 2002, 30(1): 27—32
- [66] 周西朋(Zhou X P), 郭永胜(Guo Y S), 林瑞森(Lin R S). 浙江大学学报(理学版)(Journal of Zhejiang University, Science Edition), 2005, 32(4): 419—422