

单脉冲激波管研究 JP-10 的裂解

张灿 王苏 梁金虎 范秉诚 崔季平

中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190

摘要 在单脉冲激波管中反射激波后5区研究碳氢燃料JP-10在1150-1350K条件下的热裂解, 用气相色谱法分析裂解产物。主要裂解产物有乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、环戊二烯、环戊烯、苯、甲苯, 以及少量的甲烷、乙烷、二甲苯和甲基环戊烯。为了消除激波运行中非理想性和边界层影响导致确定反应温度的误差, 采用对比速率法, 根据内标物三氟乙烷的裂解产物量确定反射激波后的裂解反应温度, 并与测量激波速度依据理想激波关系式计算的温度进行了对比。

关键词 高温热解, JP-10, 对比速率, 激波管

引言

高超声速飞行器飞行时, 大量的气动热能使得飞行器表面温度高于材料的承受能力。采用吸热型碳氢燃料通过裂解吸热反应对飞行器进行冷却, 同时热裂解生成燃烧性能良好的小分子燃料。使用吸热型碳氢燃料可解决飞行器表面的冷却问题, 又提高了发动机燃烧室中燃料的燃烧效率。

根据化学热力学理论, 最有可能作为吸热燃料的是饱和烷烃和具有单环或多环结构的烷烃^[1]。JP-10 是以环戊二烯二聚体双环戊二烯(DCPD)为原料合成的具有三环结构的癸烷, 如图 1 所示。其分子式为 $C_{10}H_{16}$, 也称外挂式四氢双环戊二烯, 沸点 $193^{\circ}C$, 密度为 $0.977g/cm^3$ 。由于单位质量热值高, 热裂解的产物主要为不饱和烯烃, 不仅可以单独使用, 也可以和其他燃料组成复合燃料。由于 JP-10 优良的综合性能, 在美国的“战斧”巡航导弹、“捕鲸叉”反舰导弹中得到了广泛的应用。因此关于 JP-10 裂解的研究对于高超声速飞行器发动机的设计具有重要的意义。

研究 JP-10 裂解常用的设备有搅拌反应器、流动反应管、间歇式反应器以及激波管等。浙江大学的林瑞森等^[2]用流动反应管研究了 JP-10 的裂解, 温度范围 $723-923K$, 用气相色谱分析产物, 得到了 JP-10 主要裂解

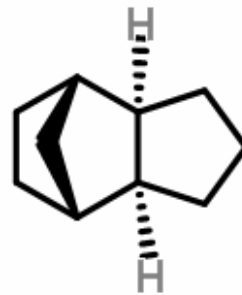


图 1 JP-10 的化学结构式

产物及产物分布随温度的变化。Park 等^[4]在间歇式反应器中研究了 JP-10 的裂解, 反应压力为 $45bar$, 以保证反应在液态下进行, 温度范围为 $583-683K$, 利用 GC/MSD(gas chromatography/mass selective detector)分析产物。结果显示 JP-10 在 $623K$ 以上开始裂解, 1-环戊基环戊烯和 4-甲基-2,3,4,5,6,7-六氢化-1H-茚(4-methyl- 2,3,4,5,6,7-hexahydro-1H-indene)是主要的初产物。Davidson 等^[5]采用高速紫外吸收动态摄谱仪(high-speed UV absorption kinetic spectrograph), 在激波管中观测 JP-10 热裂解时的紫外光谱, 温度和压力分别为 $1100-1700K$ 和 $1.2-1.5bar$, 结果显示生成环戊烯是裂解反应的初始步骤。Nakra 等^[6]在流动反应管中研究了 JP-10 在 $1700K$ 温度以下的裂解, 并与相同条件下的环戊烯、环戊二烯以及苯的裂解作对比。用

化学离子化和电子轰击离子化质谱对产物进行分析,发现 JP-10 在此反应条件下,从 900K 开始裂解到 1300K 裂解结束,但实验所得到的产物分布与现有的 JP-10 裂解模型预测的结果吻合得不好。Xing 等^[7]在间歇式反应器中研究了 JP-10 的裂解,压力为 0.1–3.8 MPa、温度为 823–903K,气体产物采用气相色谱分析,液态产物采用色谱联用进行分析,得到了 JP-10 的裂解率以及产物与压力及温度之间的关系,并提出了可以用来解释该实验结果的 JP-10 裂解机制。Rao 和 Kunzru^[8]采用环状反应管(annular tubular reactor)研究了 JP-10 在 903–968K 和 1atm 条件下的裂解,得到了裂解的主要产物分布。Herbinet 等^[9]利用搅拌反应器研究了在 1atm 下、温度为 848–933K 之间的裂解,得到了 JP-10 的主要裂解产物,并提出了 JP-10 的初步裂解机制,该机制不仅考虑了主要的裂解产物还将中间自由基纳入了考量。

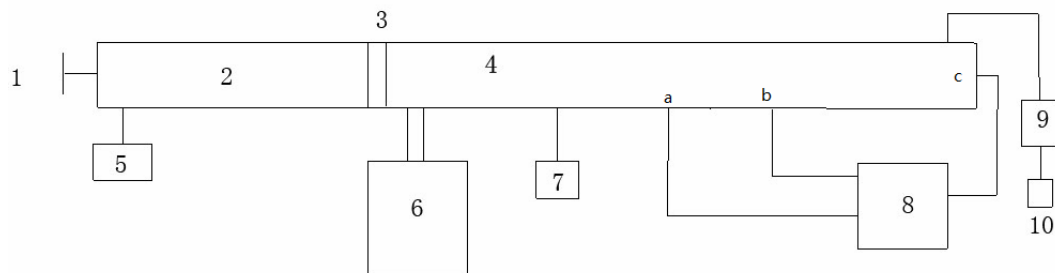
现有的研究对 JP-10 裂解的研究大多采用流动反应管或搅拌反应器,裂解温度大多低于 1000K。相对于更接近于工程实际的流动反应器或间歇式反应器而言,激波管用于研究物质裂解有着独特的优势。激波管中研究物质能被激波快速加热到预期的高温,使裂解反应过程完全发生在所要求的温度。同时激波管中稀疏波能将高温反应产物迅速冻结,避免冷却过程中产物的次级反应。本文用激波管研究 JP-10 在 1150–1350K 之间的裂解过程,采用对比速率法^[3]确定反应温度,利用色谱分析获得裂解产物分布。

1 实验

1.1 实验步骤

实验在中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室的单脉冲激波管上进行,结构如图 2。该激波管高压室长 1.20m,低压室长 1.97m,内径 4.4cm,膜片是 0.1mm 厚的铝片,低压室膜片附近连接有 20L 的容纳室,用以消除反射激波,保证单脉冲运行。JP-10 属于高碳数碳氢燃料,容易在激波管壁产生吸附。为了减少反应物在管壁的吸附,低压室管壁有温控设备以维持低压室管壁温度恒定在 70℃。3 个传感器安装在低压室,传感器 a 和 b 之间的距离为 50cm, b 和 c 之间的距离为 81cm。低压室连接有机械泵和分子泵,实验前需将低压室抽至极限真空 0.01Pa,低压室漏率小于 0.2Pa/min。

实验时,首先将一定量的液态 JP-10 注入极限真空状态下的低压室,液态 JP-10 迅速气化,再充入稀释气体 Ar,混合 10min。根据在本实验条件下的吸附实验,JP-10 在 10min 内基本达到吸附平衡^[12]。高压室采用 He 为驱动气体。容纳室充入与低压室压力相等的纯 Ar,在破膜前打开容纳室与低压室之间的阀门,然后推动推杆破膜,同时打开低压室末端与采样系统之间的阀门,完成裂解产物采集。为了更好的分离效果,采用两台气相色谱仪分析裂解产物,一台用于含碳数小于 5 的低碳产物,另一台分析含碳数大于 5 的高碳产物。根据色谱图中保留时间的不同对产物进行定性分析。高碳和低碳产



1. 破膜推杆 2. 高压室 3. 膜片 4. 低压室 5. 高压室配气系统 6. 容纳室 7. 低压室配气系统
8. 测速系统 9. 采样系统 10. 色谱仪

图2 单脉冲激波管实验设备示意图

物的定量方法不同，低碳产物采用有效碳数法进行定量分析，高碳色谱采用外标法做定量分析。

1.2 对比速率法

激波管裂解实验中，通常采用测量激波速度，再依据理想激波关系获得反射激波后 5 区温度作为裂解反应的温度。由于激波运行的非理想性和边界层等因素的影响，导致由理想激波关系式计算的温度与实际温度存在一定的偏差。本实验采用对比速率法来确定激波管实验中裂解反应温度，对比速率法依据内标物的裂解量来确定反应温度。对比速率法由 Tsang 在 1963 年首次提出^[3]，其基本思想是选取一种已经准确获得裂解速率与温度关系的内标物，与被研究的反应物混合，在相同条件下发生裂解反应，检测内标物的裂解量由其裂解速率与温度的关系确定反应温度。内标物与被研究的反应物在相同条件下发生裂解，根据内标物裂解量确定反应温度能够消除激波运行非理想性带来的误差，使反应温度的确定更准确。

反应速率随温度变化的 Arrhenius 式为：

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

其中 k 为速率常数， A 为指前因子， E_a 为反应活化能， R 为气体常数。对于单分子裂解反应，裂解量与其速率常数的关系为：

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c_0 - c_i}$$

其中 t 为反应时间， c_0 为反应物初始浓度， c_i 为生成物在反应 t 时间后的浓度。

所以反应温度可以表达为：

$$T = (-E_a/R) / \ln\left\{\frac{\ln[c_0/(c_0 - c_i)]}{At}\right\}$$

内标物的选取需要两个条件，首先是内标物不能影响研究对象的裂解，其次是内标物的裂解表达式是准确已知的。根据这两点，本文选择三氟乙烷做内标物，其裂解反应为



其速率由美国 NIST 的 Tsang 严格测定为^[10]：

$$k = 7.0 \times 10^{14} \exp(-37260/T) \text{ s}^{-1}$$

裂解反应后，检测裂解产物二氟乙烯的量即可确定反应温度。

通常 5 区压力平台持续的时间即为反应时间。由于激波运行的非理想性，实验测量的 5 区压力并不是严格的平台，本实验将从压力突跃开始到压力降为最高点的 80% 所经历的时间确定为反应时间^[13]。

2 实验结果

2.1 裂解反应温度

本实验采用对比速率法来确定激波管实验中裂解反应温度。与传统的测量激波速度由激波关系计算的 5 区温度相比，根据内标物裂解量确定反应温度的对比速率法能够消除激波运行非理想性带来的误差。图 4 为实验中两种温度之间的对比，由测量激波速度依据激波关系式计算的温度，记为 T_5 ；由对比速率法依据内标物裂解量确定的温度称为内标温度，记为 T_s 。图 3 显示，通常 T_s 都小于 T_5 。在 1200–1300K 之间两种方法得到的温度吻合得比较好，差距在 20K 以内；当 T_5 低于 1200K 或者高于 1300K 时，两种方法得到的温度便有一定的差距，最大达 100K 以上。

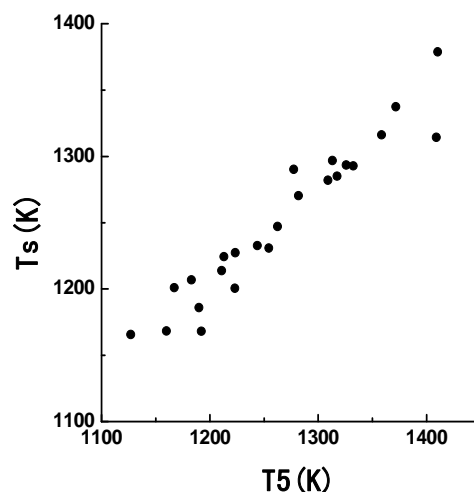


图 3 两种方法确定的反应温度对比

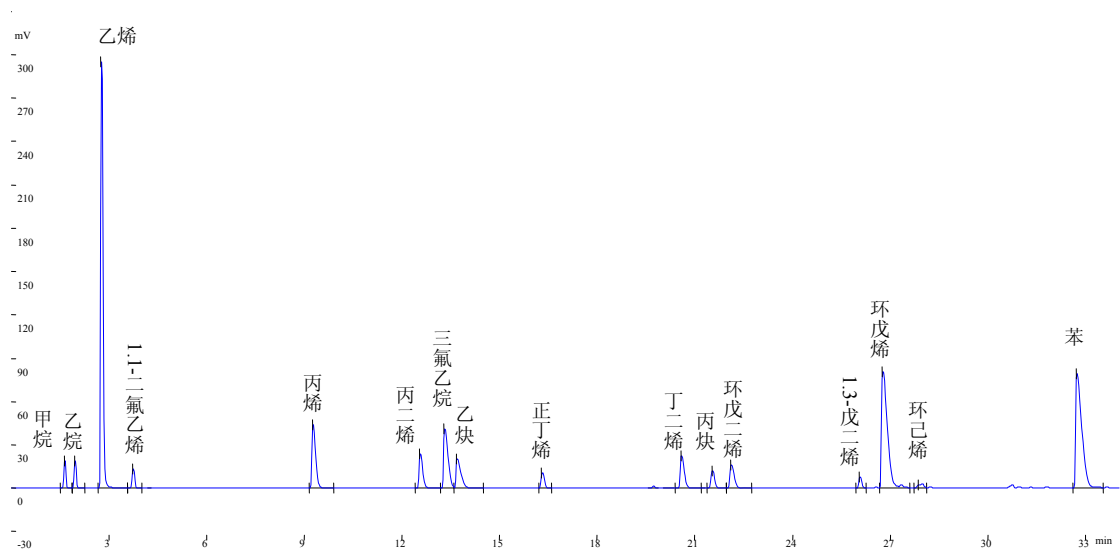
2.2 JP-10 裂解产物分布

在现有色谱条件下，所有的产物峰都基本分开。图 4 为内标温度为 1233K 时 JP-10 裂解的产物色谱图。图 4a 为低碳色谱图，

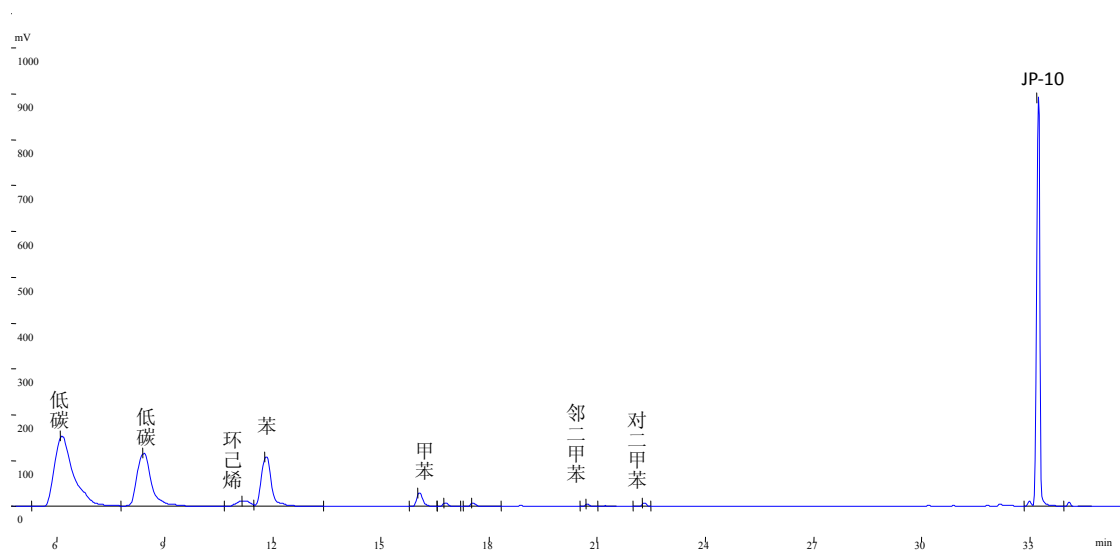
主要的产物为：甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、正丁烯、乙炔、丁二烯、环戊二烯、环戊烯、1,3-戊二烯等。图 4b 为高碳色谱图，其中保留时间为 6.1min 和 8.3min 左右的两个色谱峰为低碳化合物堆积形成的峰。高碳产物主要有：苯、甲苯以及少量的二甲苯、乙苯以及其他 C₇-C₈化合物。从产物种类可以看出，饱和烷烃在产物中所占的比例非常小，只有

甲烷和乙烷，其余产物都为不饱和烃。

图5显示了几种主要产物的浓度随温度的变化情况。乙烯、丙烯、乙炔、环戊烯的浓度随着反应温度的升高而增加，正丁烯随着温度升高其浓度先增加再降低，苯的浓度随着温度升高而增加，这部分结果还需要进一步的实验来验证。



a 低碳产物色谱图



b 高碳产物色谱图

图4 JP-10裂解产物色谱图

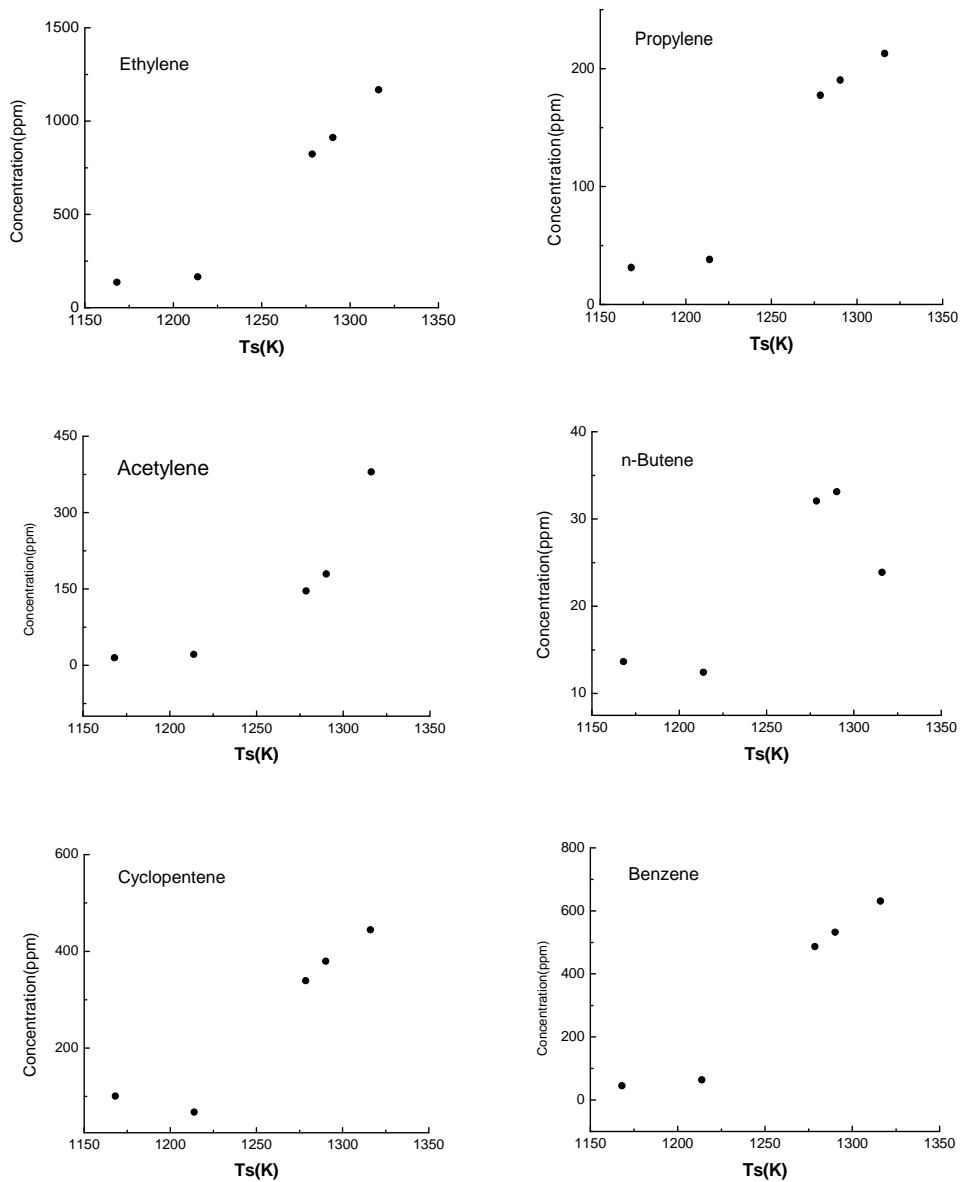


图5 产物浓度随温度的变化趋势

3 结论

本实验采用对比速率法研究了 JP-10 在单脉冲激波管中的裂解，温度范围为 1150–1350K。在激波管中进行反应的温度通常是通过测定激波速度根据激波关系式获得，激波在实际运行中的非理想性和边界层的影响导致由此确定的温度存在一定的误差。本实验在反应物中加入内标物，根据内标物在相同的条件下的裂解情况确定反应温度，可以消除由于激波运行非理想性导致

的温度确定误差。

激波管实验获得了 JP-10 的裂解产物分布以及随温度的变化情况，JP-10 裂解主要的产物为不饱和烃类：乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、环戊二烯、环戊烯、苯、甲苯，以及少量的甲烷、乙烷、二甲苯和甲基环戊烯。

参考文献

- 1 符全军,燕珂,杜宗罡,李宁. 吸热型碳氢燃料研究进展. 火箭推进, 2005, 31(5): 32-36
- 2 苏小辉,侯红梅,厉刚,林瑞森,蔡尚立. 挂式-四氢双环戊二烯

- 热裂解产物分布研究. 化学学报, 2009, 69 (7) : 587-592
- 3 Tsang W. Comparative Rate Measurements With a Single-Pulse Shock Tube. *J.Chem.Phys.*, 1963, 40: 1771-1772
- 4 Park SH, Kwon CH, Kim JY, Chun BH, Kang JW, Han JS, Jeong BH, and Kim SH. Thermal Stability and Isomerization Mechanism of *exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene: Experimental Study and Molecular Modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 8319-8324
- 5 Davidson DF, Horning DC, Oehlschlaeger MA, and Hanson RK. The Decomposition Products of JP-10. 37th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Salt Lake City, Utah, 2001, 7.8-7.11
- 6 Nakra S, Green RJ, Anderson SL. Thermal decomposition of JP-10 studied by micro-flowtube pyrolysis-mass spectrometry. *Combustion and Flame*, 2006, 144: 662-674
- 7 Xing Y, Fang WJ, Xie WJ, Guo YS, and Lin RS. Thermal Cracking of JP-10 under Pressure. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 10034-10040
- 8 Rao PN, Kunzru D. Thermal cracking of JP-10: Kinetics and product distribution. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2006, 76: 154-160
- 9 Herbinet O, Sirjean B, Bounaceur R, Fournet R, Battin-Leclerc F, Scacchi G, and Marquaire PM. Primary mechanism of the decomposition of tricyclodecane. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 11298-11314
- 10 Tsang W, Lifshitz A. Kinetic Stability of 1,1,1-Trifluoroethane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, 30 (9) :621-628
- 11 Cooper M, Shepherd JE. In Experiments Studying Thermal Cracking, Catalytic Cracking, and Pre-mixed Partial oxidation of JP-10, Proceedings of the 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, Huntsville, AL., 2003.
- 12 勾华杰,王苏,范秉诚,何宇中,张胜涛,崔季平. 激波管中测量 JP-10 点火延时的吸附问题研究. *实验流体力学*, 2006, 20(4): 69-72
- 13 Tang WY, Brezinsky K. Chemical Kinetic Simulation Behind Reflected Shock Waves. *International Journal of Chemical Kinetic*, 2006, 38: 75-97

Thermal decomposition of JP-10 studied by a single-pulse shock tube

ZHANG Can WANG Su LIANG Jinhu FAN Bingcheng CUI Jiping

(State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100190, China)

Abstract The thermal decomposition of JP-10 has been studied behind reflected shock waves in a single-pulse shock tube over the temperature range from 1150K to 1350K. Gas chromatography analysis was used to determine the decomposition product distribution. The main products of the decomposition are ethylene, propylene, n-butene, butadiene, cyclopentadiene, cyclopentene, benzene, toluene, and a small amount of methane, ethane, xylene and 1-methylcyclopentene. Comparative rate measurements were used in this work to eliminate the effects of shock's non-ideality and boundary layer. The decomposition product amounts of the internal standard 1,1,1-trifluoroethane were measured to determine the decomposition temperature behind reflected shock waves. The temperatures determined by both comparative rate measurements and shock relations were compared.

Key words high temperature decomposition, JP-10, comparative rate measurement, shock tube