第 51 卷 第 1 期　　力 学 学 报　　Vol. 51，No. 1
2019 年 1 月　　Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics　　Jan.，2019

流体力学

JP-10 裂解的激波管实验与动力学模拟[1)]

熊 壮 [*,†]　王 苏 [*,†,2)]　张 灿 [*,**]　俞鸿儒 [*,†]

[*](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)
[†](中国科学院大学工程科学学院，北京 100049)
[**](重庆大学化学化工学院，重庆 400044)

摘要　利用单脉冲激波管对碳氢燃料 JP-10 在 1150~1300 K 条件下的高温热裂解特性进行了实验研究，采用气相色谱法分析热裂解产物并获得了热裂解速率系数. 主要裂解产物有乙烯、乙炔、丙烯、丁烯、1,3- 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. 将每次激波管实验后所有产物浓度累加, JP-10 裂解速率系数由实验测定. 为了消除激波运行中非理想性和边界层效应导致反应温度确定的误差，采用对比速率法确定裂解温度，即在反应物中加入少量热解速率已知的内标物，根据内标物在相同的激波管实验条件下的裂解程度确定反应温度. 根据内标物裂解量确定的激波管裂解反应温度通常小于采用传统测量激波速度由激波关系计算的反射激波后 5 区温度. 在 1200~1300 K 之间两种方法得到的温度吻合得较好，差异在 20K 以内，随着温度升高，两者差异增大. 在实验研究的基础上，依据 San Diego Mechanism 对 JP-10 高温裂解过程进行了动力学模拟. 结果显示：主要裂解产物中乙烯、乙炔和 1,3- 丁二烯产量随温度变化的实验值与 San Diego Mechanism 的模拟结果有很好的一致性，但环戊烯产量的实验值比模拟值高很多，预示 JP-10 裂解中完全开环和部分开环反应都是重要的裂解通道.

关键词　裂解，碳氢燃料，对比速率法，激波管

中图分类号：O643.5，O354.5　　**文献标识码**：A　　doi：10.6052/0459-1879-18-102

SHOCK-TUBE EXPERIMENTAL STUDY AND KINETIC MODELING OF JP-10 PYROLYSIS [1)]

Xiong Zhuang[*,†]　Wang Su[*,†,2)]　Zhang Can[*,**]　Yu Hongru[*,†]

[*](*State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100190, *China*)
[†](*School of Engineering Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)
[**](*College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing* 400044, *China*)

Abstract　Pyrolysis of JP-10 hydrocarbon fuel was studied in a single-pulse shock tube over temperature range from 1150 K to 1300 K. The main decomposition products were identified by gas chromatography as ethylene, acetylene, propylene, *n*-butene, 1,3-butadiene, cyclopentadiene, cyclopentene, benzene, toluene, and a small amount of methane, ethane, xylene and 1-methylcyclopentene. By summation of all product concentrations in each run, the rate coefficient of JP-10 pyrolysis was experimentally determined. Comparative rate measurements were used to eliminate the effects of shock's non-ideality and boundary layer. A small amount of the internal standard compound, whose rate expression for decomposition is well established, was added in the test gas mixtures, and the reaction temperatures were determined

2018–03–29 收稿，2018–10–17 录用，2018–10–17 网络版发表.

1) 国家自然科学基金资助项目 (90916017).

2) 王苏，研究员，主要研究方向：燃料点火及燃烧特性. E-mail：suwang@imech.ac.cn

引用格式：熊壮，王苏，张灿，俞鸿儒. JP-10 裂解得激波管实验与动力学模拟. 力学学报, 2019，51(1): 85-93
Xiong Zhuang, Wang Su, Zhang Can, Yu Hongru. Shock-tube experimental study and konetic modeling of JP-10 pyrolysis. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2019, 51(1): 85-93

according to the decomposition extents of the internal standard compound under the same experimental conditions in a shock tube. The reaction temperatures determined from the decomposition extents of the internal standard compound are usually less than those at the region 5 behind reflected shock calculated by shock velocity measurements. The temperatures determined by two methods are consistent between 1150 K and 1300 K, the difference is within 20 K, and the difference increases with the temperature increase. Based on the experimental study, kinetic modeling of JP-10 pyrolysis was carried out according to San Diego Mechanism. The yields of three main products, ethylene, acetylene and 1,3-butadiene, have a good agreement between the experimental and the simulation results，while the experimental results of cyclopentene yield are much higher than simulation，indicating that both fully and partially ring-opening reactions in JP-10 pyrolysis are important decomposition reaction pathways.

Key words pyrolysis, bydrocarbon fuel, comparative rate measurement, shock tube

引 言

高超声速飞行器以高马赫数飞行时，由于发动机燃烧室燃气总温高、壁面高热流等问题的存在，需要对燃烧室结构进行主动冷却. 目前，以机载燃料作为冷却剂的再生冷却技术是国际上公认的有效冷却方式之一. 采用吸热型碳氢燃料通过裂解吸热反应对飞行器燃烧室进行冷却不仅可以解决燃烧室的冷却问题，同时裂解生成燃烧性能良好的小分子燃料还有助于提高燃料的燃烧效率. 因此对吸热型碳氢燃料裂解特性的研究不仅有助于其自身裂解机理的构建，而且对高超声速飞行器发动机的设计与优化也具有重要的指导意义 [1−6].

根据化学热力学理论，最有可能作为吸热型燃料的是饱和烷烃和具有单环或多环结构的烷烃 [7]. JP-10 是以环戊二烯二聚体双环戊二烯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°C，密度为 0.977 g/cm^3. 由于单位质量热值高，在空天领域中得到了广泛的应用 [9−12].

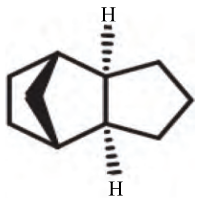


图 1 JP-10 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of JP-10

确定碳氢燃料裂解初产物对其裂解机理以及后续燃烧过程机理的构建都起着关键作用. 目前由于研究手段、研究条件的不同，有关 JP-10 裂解初产物的认识也有所分歧. 研究裂解的常用设备主要有搅拌反应器、流动反应管、间歇式反应器以及激波管等. 利用流动反应管或间歇式反应器来研究燃料的裂解与工程实际比较接近，目前有关 JP-10 的裂解研究更多的是集中在流动反应管或间歇式反应器上. Herbinet 等 [13] 利用射流搅拌反应器研究了在 1 个大气压下、温度在 848~933 K 之间 JP-10 的裂解特性，实验表明 JP-10 裂解主要产物包括氢气、乙烯、丙烯和环戊二烯. 通过敏感性分析发现环戊二烯、苯和甲苯为 JP-10 裂解初产物. Nakra 等 [14] 在微流动反应管 (micro-flowtube reactor) 中研究 JP-10 裂解，发现 JP-10 从 900 K 开始裂解到 1300 K 裂解完成，初始裂解产物主要是环戊二烯、苯、丙烯和 CH_4x. Rao 和 Kunzru[15] 采用环状反应管 (annular tubular reactor) 研究了 JP-10 在常压下、温度在 903~968 K 条件下的裂解，得到的主要裂解产物有甲烷、乙烯、丙烯、环戊烯、环戊二烯、苯和甲苯. 苏小辉等 [16] 利用石英流动反应管研究了常压下、温度为 723~923 K 条件下的 JP-10 热裂解产物分布. 结果表明：在相对较长的停留时间下，JP-10 热裂解转化率对温度十分敏感，热裂解的初始产物为甲烷、乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯、环戊二烯、苯、甲苯、乙烯基取代环戊烯. Chenoweth 等 [17] 利用 ReaxFF 反应力场对 JP-10 裂解和燃烧的初步反应机制进行了分子动力学模拟，在 2000~2200 K 之间计算出 JP-10 裂解活化能为 244.5 kJ/mol. 邢燕等 [18] 利用石英流动反应管结合装有 Si/Al 的 HZSM-5 分子筛研究了温度为 773~873 K 条件下的 JP-10 的热裂解及催化裂解，结果表明催化裂解的裂解率相较于热裂解有显著的提高. Huang 等 [19] 利用固定床反应器和微流动反应管研究了 JP-10 在相同条件下热裂解和催化裂解的特性，研究发现 JP-10 热裂

解的主要产物是环戊二烯和环戊烯，而催化裂解的主要产物是萘和茚. 在流动反应管等设备进行裂解研究的温度范围大都在 1000 K 以下. 在发动机燃烧室温度条件下，JP-10 裂解的实验研究还开展不多. Davidson 等 [20] 利用激波管结合高速紫外吸收光谱研究温度在 1360~1460 K 和压力在 $(1.2\sim1.5)\times10^5$ Pa 条件下 JP-10 裂解初产物的形成，结果检测出裂解产物包括苯、环戊烯、丙烯、乙烯、乙炔、1,3- 丁二烯、环戊二烯，并推论出 JP-10 裂解通道是首先形成环戊烯再快速反应成裂解产物. 由于 JP-10 独特的三环结构，裂解初期开环碳碳键位置的不同，有多种可能的裂解通道，导致最后形成不同的裂解产物，目前关于 JP-10 裂解的初产物有多种看法.

激波管用于研究裂解的优势在于研究对象能被激波在 10 μs 量级时间内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. 同时激波管中产生的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 [21−22]. 本文利用激波管实验装置研究 JP-10 在 1150~1300 K 温度范围内的裂解过程，采用对比速率法 [23] 确定裂解反应温度，通过气相色谱分析获得 JP-10 裂解产物分布. 在实验研究的基础上，采用动力学软件 CHEMKIN PRO 结合现有的 JP-10 裂解反应机理在对应的激波管条件下对 JP-10 的裂解特性进行动力学模拟.

1 激波管实验

1.1 激波管实验方法

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. 该激波管高压段长 1.20 m，低压段长 1.97 m，内径 44 mm，低压室膜片附近连接有 20 L 的容纳室，用以消除反射激波，保证单脉冲运行，以避免反射激波对研究对象的多次加热，单脉冲激波管实验设备示意图如图 2 所示 [24−25].

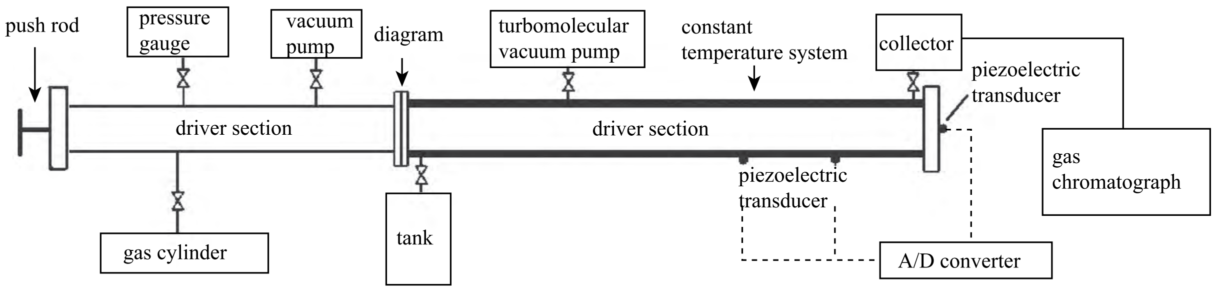


图 2 单脉冲激波管实验设备示意图

Fig. 2 Sketch of single-pulse shock tube

研究燃料 JP-10 来自天津大学化工学院张香文课题组. JP-10 作为高碳数碳氢燃料，容易在激波管管壁产生吸附. 为了减少其在管壁的吸附，激波管低压段外壁用加热带和保温材料缠绕，并配有温控设备以维持温度恒定在 70°C. 3 个压力传感器分别安装在低压室侧壁和端盖处以测量激波速度，并通过一维激波关系式获得反射激波后 5 区裂解反应温度和压力. 安装在激波管低压段端盖处的压电传感器用来记录反射激波后 5 区压力时间历史，以此记录裂解反应的实验时间. 激波管低压室连接有涡轮分子泵，实验前需将低压室抽至极限真空 0.01 Pa，低压室漏率小于 0.2 Pa/min.

实验时，将事先定量的液态 JP-10 注入极限真空状态下的低压室，液态 JP-10 迅速气化，再充入稀释气体氩气，混合 10 min. 根据在本实验条件下的吸附实验，JP-10 在 10 min 内基本达到吸附平衡 [26]. 本文实验中低压室中 JP-10 摩尔分数为 0.1%. 采用大量稀释气体氩气，以保证 JP-10 裂解发生在恒定的温度和压力条件下. 高压室采用氦气作为驱动气体，推动推杆破膜后形成激波运行，然后打开低压室末端与采样系统之间的阀门，由采样系统收集裂解产物. 实验结束后，采用两台气相色谱仪分别分析含碳数小于 5 的低碳产物和含碳数大于 5 的高碳产物. 根据色谱图中不同的保留时间对产物进行定性分析，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

激波管实验中，通常采用测量激波速度，再根据激波关系式获得反射激波后 5 区温度作为反应温度. 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的裂解反应温度. 对比速率法是选取一种已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反推反应温度 [23,27]. 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，使实验反应温度的确定更准确.

反应速率随温度变化的阿伦尼乌斯关系为

$$k = A\exp(-Ea/RT) \tag{1}$$

其中，k 为反应速率常数，A 为指前因子，E_a 为活化能，R 为气体常数. 对于单分子裂解反应，如 A→B+C，裂解量与其反应速率常数的关系为

$$k = (1/t)\ln[c_0/(c_0 - c_i)] \tag{2}$$

其中，t 为反应时间，c_0 为反应物初始摩尔分数，c_i 为生成物在 t 时刻的摩尔分数.

则反应温度可表示为

$$T = (-E_a/R)/\ln\frac{\ln[c_0/(c_0 - c_i)]_0}{At} \tag{3}$$

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反应，并且内标物与研究对象的裂解产物能明显区别；其次是内标物的裂解速率表达式是准确已知的. 本文选择三氟乙烷做内标物，其裂解反应为

$$CF_3 - CH_3 \rightarrow HF + CF_2 = CH_2$$

其裂解速率由美国国家标准局 (NIST) 的 Tsang[28] 测得

$$k = 7.0\times10^{14}\exp(-37\,260/T)\ \mathrm{s^{-1}} \tag{4}$$

JP-10 的裂解产物为碳氢化合物，内标物三氟乙烷的裂解产物二氟乙烯是可以与其明显区分的. 根据检测到的内标物裂解产物二氟乙烯的量即可确定反应温度

$$T = (-E_a/R)/\ln\left[\frac{1}{At}\ln\frac{[CH_3CF_3]_0}{[CH_3CF_3]_0 - [CH_2CF_2]_t}\right] \tag{5}$$

其中 $[CH_3CH_3]_0$ 和 $[CH_2CH_2]_t$ 分别表示反应前 CH_3CF_3 的摩尔分数和反应完成时 CH_2CF_2 的摩尔分数.

激波管实验中反射激波后 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%所经历的时间记为反应时间 [29]. 本文激波管实验条件下，反应时间在 1.0~1.3 ms 范围. 根据文献 [28] 给出的三氟乙烷裂解速率的统计误差，在本实验条件下采用对比速率法获得的温度误差为 ±25 K.

2 动力学模拟

在激波管实验基础上， 本文运用动力学软件 CHEMKIN PRO 中的闭式反应器模块对 JP-10 的裂解进行动力学模拟研究. 模拟过程中初始条件的设定与激波管实验一致，温度范围在 1150~1300 K.

选用的 JP-10 反应机理为加州大学圣地亚哥分校 Li, Varatharajan 和 Williams 提出并发展的 San Diego Mechanism[30]. 他们在已有的一个包含 147 步基元反应和 33 种 C_1 ~C_3 组分的详细反应机理基础上，添加了 JP-10 裂解成 3 个碳数以下的小分子产物的 27 步新的基元反应，得到了一个包含 174 步基元反应和 36 种组分的新机理，并对其进行了适当的简化. 机理中关于 JP-10 裂解初始通道包括非氧化和氧化裂解两部分，JP-10 非氧化裂解初始通道中主要是 JP-10 完全开环得到直链烃产物 (JP-10=C_2H_2+2C_2H_4+C_4H_6) 和部分开环形成环戊烯 (JP-10=C_5H_8+other products).

模拟过程中选择的裂解条件是非氧化裂解，其中裂解温度、裂解压力和实验时间，由激波管实验条件确定.

3 结 果

3.1 裂解反应温度

本文采用根据内标物裂解量计算反应温度的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反射激波后 5 区温度的对比显示在图 3 中. 由测量激波速度依据激波关系式计算的温度记为 T_5，由对比速率法确定的温度称为内标温度记为 T_s. 如图 3 所示，由于激波运行非理想性和边界层等因素的影响，通常 T_s 都小于 T_5；在 1200~1300 K 之间两种方法得到的温度吻合得较好，差异在 20 K 以内，随着温度升高，两者差异增大.

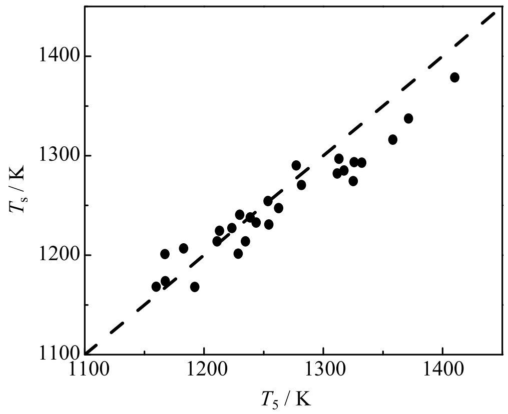
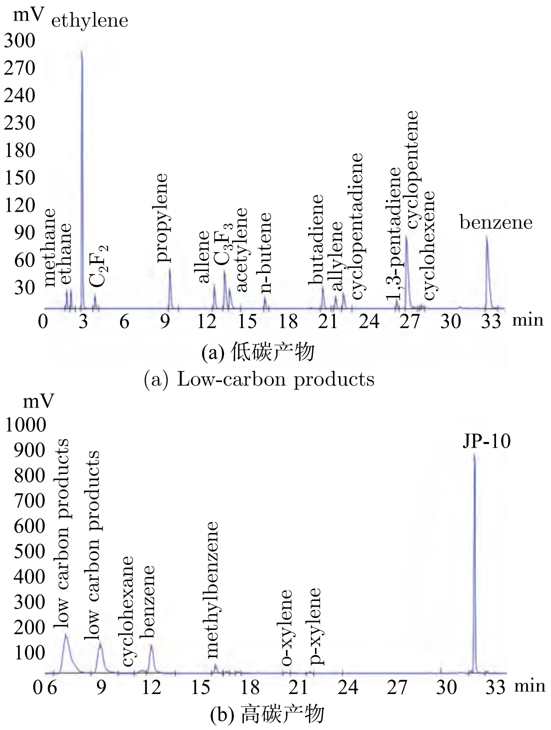


图 3 两种测温方法确定的反应温度对比

Fig. 3 Comparison of temperatures determined by two different ways

3.2 JP-10 裂解产物分布

图 4 为内标温度 1233K，压力为 0.1MPa 时 JP-10 裂解的产物色谱图. 图 4(a) 为低碳 (碳数小于等于 5) 产物色谱图，主要产物有：甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、正丁烯、乙炔、丁二烯、环戊二烯、环戊烯和 1,3- 戊二烯. 图 4(b) 为高碳 (碳数大于 5) 产物色谱图，其中色谱图中保留时间在 6.1 min 和 8.3 min 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. 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，其余产物均为不饱和烃. 本文通过色谱定量分析获得的组分含量误差约为 15%.



(a) 低碳产物

(a) Low-carbon products

(b) 高碳产物

(b) High-carbon products

图 4 JP-10 裂解实验产物色谱图

Fig. 4 Gas chromatograms of pyrolysis products of JP-10

在与激波管反射激波后 5 区状态对应的条件下，利用 CHEMKIN PRO 得到的模拟结果中，主要产物有：乙烯、乙炔、丙烯和丁二烯，还有少量的甲烷、乙烷、丙烷、C_3H_4(丙炔、丙二烯) 和 C_5H_8(环戊烯、戊二烯)，产物分布结果如图 5 所示.

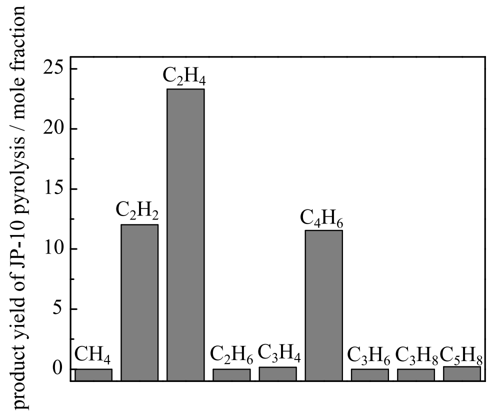


图 5 JP-10 裂解模拟结果产物分布 (T = 1233 K, P = 0.1 MPa)

Fig. 5 Product yield of JP-10 pyrolysis(T = 1233 K, P = 0.1 MPa)

从实验结果与模拟结果的产物分布图中可以看出，两者所得到的产物在种类上还是存在一定差异. 差异产生的原因可能是现有的模拟过程中选用的 JP-10 机理是建立在 JP-10 点火研究的基础上，其简化工作可能剔除了部分对点火影响较小的中间产物及基元反应，因此导致了模拟结果与实验结果在产物种类上存在的差异.

模拟结果中 JP-10 完全开环的裂解通道形成的直链产物乙烯、乙炔和 1,3- 丁二烯产量最多，实验结果中三者的产量也相对较高. 图 6~ 图 8 分别为乙烯、乙炔和 1,3- 丁二烯产量随温度变化的实验和模拟结果，随着反应温度的升高，三种产物产量都在逐渐增加，模拟与实验结果在低温情况符合较好，当温度升高后出现不同程度的差异. 由于模拟中反应时间采用激波管实验测量值，实验状态的波动，导致模拟结果也存在相应的起伏. 在所研究条件内，乙炔和丁二烯产量随温度变化情况模拟和实验在很大程度上吻合较好，乙烯产量随温度变化情况模拟结果略低于实验.

图 9 是 JP-10 部分开环形成环戊烯裂解初始通道中产物环戊烯的激波管实验与模拟结果. 图中显示实验值远大于模拟值，说明 San Diego Mechanism

中给予 JP-10 部分开环形成环戊烯裂解通道的权重太小. 本文的这一实验结果支持了 Davidson 等 [20] 在激波管中观察到大量环戊烯生成. 在搅拌反应器或者流动反应管研究 JP-10 裂解中 [13−16]，环戊二烯是主要裂解产物. 本文激波管实验的结果也是环戊烯的产量大大超过环戊二烯，且其碳数在总产物中占的比例也比较高. 在激波管实验中环戊烯是 JP-10 的

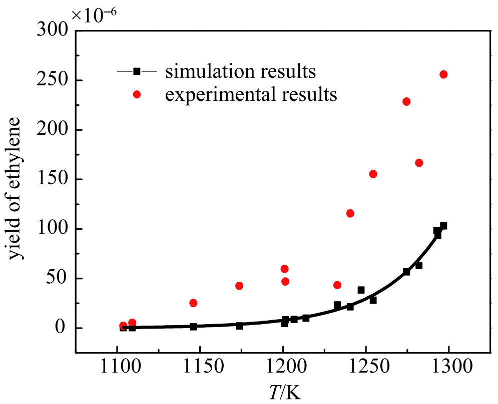


图 6 乙烯产量随裂解温度变化

Fig. 6 Ethylene yield of JP-10 pyrolysis with temperatures

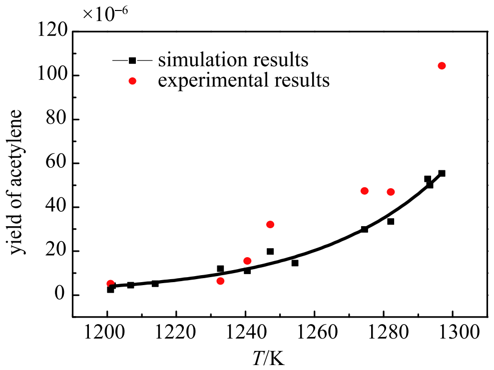


图 7 乙炔产量随裂解温度变化

Fig. 7 Acetylene yield of JP-10 pyrolysis with temperatures

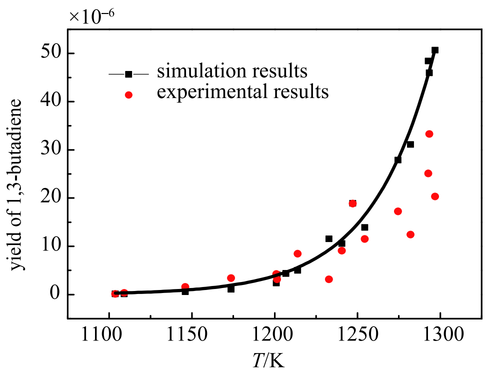


图 8 1,3- 丁二烯产量随裂解温度变化

Fig. 8 1,3-butadiene yield of JP-10 pyrolysis with temperatures

重要的裂解初产物，而在流动反应管实验中 JP-10 初步裂解产物是环戊二烯. 这可能是由于两种不同实验设备对反应物不同的加热过程导致的，在激波管中是瞬时加热 (升温时间 10 μs 量级，反应时间 1 ms 量级)，而在流动反应管或搅拌反应器中加热速度相对较慢，环戊烯将变成更稳定的环戊二烯.

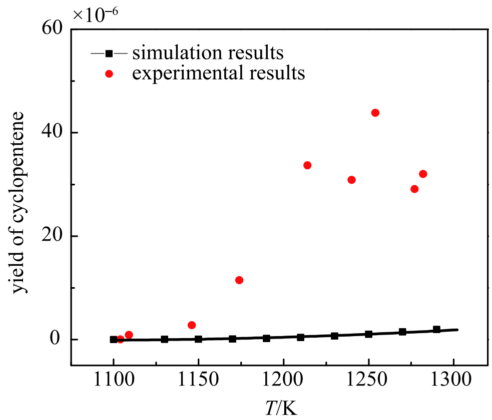


图 9 环戊烯产量随裂解温度变化

Fig. 9 Cyclopentene yield of JP-10 pyrolysis with temperatures

3.3 JP-10 裂解反应速率系数

激波管实验中为了避免裂解产物的二次反应，通常采用低反应转化率条件，所以选择检测反应产物量来确定反应速率. 将实验后得到的所有产物浓度全部折算为裂解反应消耗的 JP-10 浓度. 根据

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{[C_{10}H_{16}]_0}{[C_{10}H_{16}]_0 - \frac{1}{10}\sum jc_i} \tag{6}$$

计算出裂解速率系数 k. 其中 $[C_{10}H_{16}]_0$ 为 JP-10 的初始浓度，c_i 为反应后收集到的产物 i 的浓度，j 为产物 i 所含碳数. 根据式 (5) 确定反应温度 T_s. 图 10 显示了实验获得的 JP-10 裂解速率系数与温度的关系.

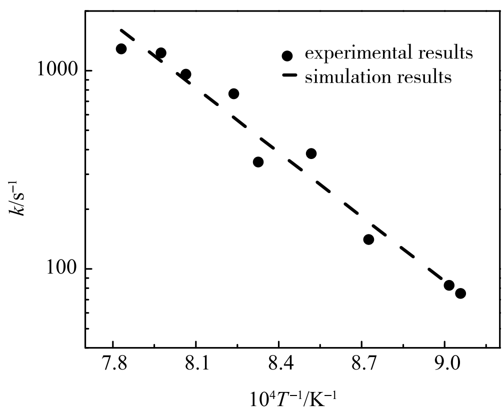


图 10 JP-10 裂解速率系数与温度的关系

Fig. 10 Arrhenius plot of pyrolysis rate coefficient of JP-10

拟合得到

$$k = 4.8 \times 10^{11} \exp(-24926.3/T) \mathrm{s}^{-1} \tag{7}$$

其中 JP-10 裂解反应的指前因子 $A = 4.8\times10^{11}$，JP-10 裂解反应的活化能 E_a=207.2 kJ/mol.

Chenoweth[17] 计算得到在温度 2000~2600 K 之间 JP-10 裂解反应活化能为 244.5 kJ/mol. Rao 和 Kunzru[15] 采用环式管状反应器研究 JP-10 的裂解，实验温度为 903~968 K，得到其裂解总反应的活化能为 256.2 kJ/mol. Davidson 等 [20] 在激波管中研究了 JP-10 的裂解，在温度范围 1358~1462 K 内获得裂解反应的活化能为 303.1 kJ/mol. 将本文通过实验得到的 JP-10 裂解速率系数与 Davidson，Rao 以及 Chenoweth 所获得结果进行比较，如图 11 所示. 在图中整个温度范围 900~2600 K，不同来源的裂解速率系数与温度的关系显示了基本一致性.

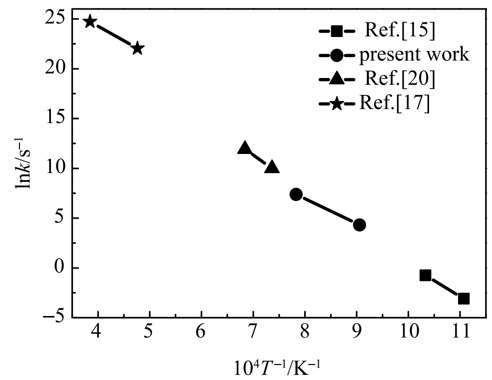


图 11 不同温度下 JP-10 裂解速率系数的对比

Fig. 11 Comparison of JP-10 pyrolysis rate coefficients at different temperatures

3.4 裂解通道敏感性分析

San Diego 反应机理中，JP-10 非氧化裂解初始通道中主要是 JP-10 完全开环得到直链烃产物 (JP-10 ＝ C_2H_2+2C_2H_4+C_4H_6) 和部分开环形成环戊烯 (JP-10 ＝ C_5H_8+other products). 为了分析每个通道对总裂解的贡献，对其裂解通道基元反应进行敏感性分析. 不同的温度条件下，基元反应的敏感性可能会有所变化. 本文选择了 4 个温度 1275 K，1350 K，1375 K 和 1425 K，考察了这四步基元反应在不同温度下对 JP-10 裂解转化率的敏感性程度.

本文中对敏感度系数定义为

$$S = \frac{\mathrm{a}(2k_i) - \mathrm{a}(k_i)}{\mathrm{a}(k_i)} \times 100\% \tag{8}$$

其中，k_i 是基元反应 i 的反应速率常数，$a(k_i)$ 是反应速率常数为 k_i 时的 JP-10 的裂解转化率，$a(2k_i)$ 是基元反应 i 速率常数加倍后 JP-10 的裂解转化率.

JP-10 裂解转化率的定义为 JP-10 在裂解过程中所消耗的量与 JP-10 初始浓度的比值，用 a 表示

$$a = \frac{[C_{10}H_{16}]_0 - [C_{10}H_{16}]_t}{[C_{10}H_{16}]_0} \times 100\% \tag{9}$$

其中，$[C_{10}H_{16}]_0$表示JP-10的初始摩尔分数，$[C_{10}H_{16}]_t$表示反应在时刻 t 时 JP-10 的摩尔分数.

在图 12 中，横坐标表示敏感性系数，其大小代表了对应基元反应对 JP-10 裂解转化率的敏感程度. 这 4 步重要的基元反应中，在相同条件下，完全开环通道 R1(JP-10=C_2H_2+2C_2H_4+C_4H_6) 敏感性系数要明显地高于部分开环的其他三个裂解通道，在 1275 K 时其敏感性系数达到了 236%. 反应 R1 中对应的三种 JP-10 裂解产物 (乙炔、乙烯和 1,3- 丁二烯) 也是激波管实验中裂解产量较多的三种产物. 激波管实验中这三种产物产量在随温度变化趋势和数值上与模拟结果符合得较好，本文激波管实验结果支持 San Diego 机理中完全开环裂解通道 R1 的合理性. 但是机理中部分开环形成环戊烯的裂解通道 R2，R3，R5 其产物环戊烯产量实验比模拟值高很多，敏感性分析也显示这三个反应其敏感度系数太小，表明 San Diego Mechanism 中给予 R2，R3，R5 通道的权重太低.

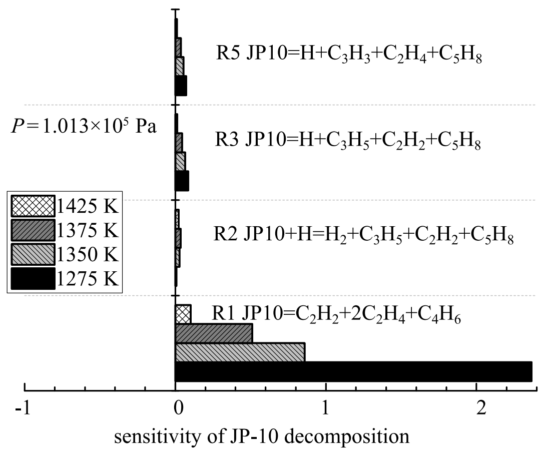


图 12 4 步裂解基元反应对 JP-10 裂解转化率的敏感性分析

Fig. 12 Sensitivity of 4 decomposition elementary reactions for JP-10 decomposition conversion rate

4 结 论

(1) 在单脉冲激波管实验中，采用对比速率法研究了 JP-10 高温裂解特性，温度范围为 1150~1300 K.

本实验在反应物中加入少量内标物，根据内标物在相同的条件下的裂解程度确定反应温度，消除了由激波运行非理想性和边界层效应导致反应温度确定的误差.

(2) 激波管实验获得了 JP-10 高温裂解产物分布随温度的变化情况以及裂解速率系数. 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. JP-10 裂解速率系数实验测定为 $k = 4.8\times10^{11}\exp(-24\,926.3/T)$ s^{-1}.

(3) 基于圣 迭哥反应机理，动力学模拟获得的 JP-10 裂解主要产物有乙烯、乙炔和 1,3- 丁二烯，还有少量的甲烷、乙烷、丙烷、C_3H_4(丙炔、丙二烯) 和 C_5H_8(环戊烯、戊二烯). San Diego Mechanism 中 JP-10 完全开环裂解通道的三种产物乙烯、乙炔和 1,3- 丁二烯产量模拟与实验结果呈现了较好的一致性，但 JP-10 部分开环形成环戊烯裂解通道产物环戊烯的产量实验比模拟值高很多，预示 JP-10 裂解中完全开环和部分开环反应都是重要的裂解通道.

参 考 文 献

1 Edwards T. Liquid fuels and propellants for aerospace propulsion: 1903-2003. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(6): 1089-1107

2 Wickham DT, Engel JR, Rooney S, et al. Additives to improve fuel heat sink capacity in air/fuel heat exchangers. *Journal of Propulsion and Power*, 2008, 24(1): 55-63

3 Gascoin N, Gillard P, Bernard S, et al. Numerical and experimental validation of transient modelling for Scramjet active cooling with supercritical endothermic fuel//4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC), 2006: 4028

4 Zhong Z, Wang Z, Sun M. Effects of fuel cracking on combustion characteristics of a supersonic model combustor. *Acta Astronautica*, 2015, 110: 1-8

5 Zhang C, Qin J, Yang Q, et al. Design and heat transfer characteristics analysis of combined active and passive thermal protection system for hydrogen fueled scramjet. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1): 675-682

6 Taddeo L, Gascoin N, Chetehouna K, et al. Experimental study of pyrolysis–combustion coupling in a regeneratively cooled combustor: System dynamics analysis. *Aerospace Science and Technology*, 2017, 67: 473-483

7 符全军, 燕珂, 杜宗罡等. 吸热型碳氢燃料研究进展. 火箭推进, 2006, 31(5): 32-36(Fu Quanjun, Yan Ke, Du Zonggang, et al. Research progress of endothermic hydrocarbon fuels. *Journal of Rocket Propulsion*. 2005, 31(5): 32-36(in Chinese))

8 Bruno TJ, Huber ML, Laesecke A, et al. Thermochemical and thermophysical properties of JP-10. *Technical Report NISTIR*, 2006, 6640: 325

9 Burdette GW, Lander HR, Mccoy JR. High-energy fuels for cruise missiles. *Journal of Energy*, 2012, 2(5): 289-292

10 Brophy C, Netzer D, Sinibaldi J, et al. Operation of a JP10/air pulse detonation engine//36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 2000: 3591

11 Akbar R, Thibault P, Harris P, et al. Detonation properties of unsensitized and sensitized JP-10 and Jet-A fuels in air for pulse detonation engines//36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit. 2000: 3592

12 Cooper M, Shepherd J. Experiments studying thermal cracking, catalytic cracking, and pre-mixed partial oxidation of JP-10//39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit, 2003: 4687

13 Herbinet O, Sirjean B, Bounaceur R, et al. Primary mechanism of the thermal decomposition of tricyclodecane. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(39): 11298-11314

14 Nakra S, Green RJ, Anderson SL. Thermal decomposition of JP-10 studied by micro-flowtube pyrolysis-mass spectrometry. *Combustion and Flame*, 2006, 144(4): 662-674

15 Rao PN, Kunzru D. Thermal cracking of JP-10: Kinetics and product distribution. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 76(1): 154-160

16 苏小辉, 侯红梅, 厉刚等. 挂式 – 四氢双环戊二烯热裂解产物分布研究. 化学学报, 2009, 67(7): 587-592(Su Xiaohui, Hou Hongmei, Li Gang, et al. Product distribution of thermal cracking of exo-tetrahydrodicyclopentadiene. *Acta Chimica Sinca*, 2009, 67(7): 587-592 (in Chinese))

17 Chenoweth K, van Duin ACT, Dasgupta S, et al. Initiation mechanisms and kinetics of pyrolysis and combustion of JP-10 hydrocarbon jet fuel. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(9): 1740-1746

18 谢文杰, 方文军, 邢燕等. ZSM-5 分子筛催化 JP-10 裂解的研究. 化学学报, 2009, 67(1): 6-12 (Xie Wenjie, Fang Wenjun, Xing Yan, et al. Catalytic cracking of JP-10 on Zeolite ZSM-5. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(1): 6-12(in Chinese))

19 Hudzik JM, Asatryan R, Bozzelli JW. Thermochemical properties of exo-tricyclo [5.2. 1.02, 6] decane (JP-10 jet fuel) and derived tricyclodecyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(35): 9545-9553

20 Davidson DF, Horning DC, Oehlschlaeger MA, et al. The decomposition products of JP-10. AIAA Paper, 2001-3707, 2001

21 Gaydon AG, Hurle IR. The shock tube in high-temperature chemical physics. Chapman and Hall, 1963: 1-7

22 Tsang W, Lifshitz A. Shock tube techniques in chemical kinetics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990, 41(1): 559-599

23 Tsang W. Comparative rate measurements with a single-pulse shock tube. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, 40(4): 1171-1172

24 范秉诚, 崔季平. 魔洞型单脉冲激波管. 气动实验与测量控制, 1990, 4(3): 58-62 (Fan Bingcheng, Cui Jiping. Single-pulse shock tube with a magic hole. *Aerodynamic Experiment and Measurement & Control*, 1990, 4(3): 58-62(in Chinese))

25 崔季平, 范秉诚, 何宇中. 单脉冲激波管在化学动力学研究上的应. 化学物理学报, 1992(5): 374-377(Cui Jiping, Fan Bingcheng, He Yuzhong, The application of single pulse shock tube in chemical

kinetics studies. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 1992(5):374-377(in Chiinese))

26 勾华杰, 王苏, 范秉诚等. 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(Gou Huajie, Wang Su, Fan Bingcheng, et al. Experimental studies of the adsorption in shock tube measurements of the JP-10 ignition delay time. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2006，20(4): 69-72(in Chinese))

27 Tsang W. Comparative rate single-pulse shock tube studies on the thermal decomposition of cyclohexene, 2, 2, 3-trimethylbutane, iso-propyl bromide, and ethylcyclobutane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1970, 2(4): 311-323

28 Tsang W, Lifshitz A. Kinetic stability of 1,1,1-Trifluoroethane. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1998, 30(9): 621-628

29 Tang W, Brezinsky K. Chemical kinetic simulations behind reflected shock waves. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2006, 38(2): 75-97

30 Li SC, Varatharajan B, Williams FA. Chemistry of JP-10 ignition. *AIAA Journal*, 2001, 39(12): 2351-2356