

# 吸热型碳氢燃料研究进展

符全军, 燕珂, 杜宗罡, 李 宁

(西安航天动力试验技术研究所, 陕西 西安 710100)

**摘 要:** 吸热型碳氢燃料是新型的高超音速飞行器超然冲压发动机用燃料, 本文介绍了国内外对它的研究、应用以及发展趋势, 重点从蒸汽重整、催化脱氢和裂解反应这三个方向论述了吸热型碳氢燃料的裂解和吸热过程研究情况。

**关键词:** 超音速飞行器; 吸热型碳氢燃料; 裂解吸热过程

**中图分类号:** V511

**文献标识码:** A

**文章编号:** (2005) 05-0032-05

## Research progress of endothermic hydrocarbon fuels

Fu Quanjun, Yan Ke, Du Zonggang, Li Ning

(Xi'an Aerospace Propulsion Test Technique Institute, Xi'an 710100, China)

**Abstract:** Endothermic hydrocarbon fuels are the new fuels used in the hypersonic flights. The application, research and development of this kind of were discussed fuels, and the emphasis was on the investigation of endothermic process.

**Key words:** hypersonic propulsion; endothermic hydrocarbon fuels; endothermic process

### 1 引言

高超音速技术具有先进性、科学性和多功能性, 它在很多领域的技术进步方面都起到了主动力的作用, 特别是在航空航天方面。目前, 随着世界高超音速武器 (特别是远程洲际导弹) 和航天运载的发展, 对高超音速飞行器的研制已成为当今航空航天领域发展的热点, 引起了欧美、俄罗斯等国的高度重视。由于高超音速飞行器在飞

行时, 大量的气动热可能使飞行器表面的温度高于材料的承受能力, 因此必须对空气动力作用的表面进行强化冷却, 使壁面温度低于材料允许温度。

由文献可知, 在解决飞行器的冷却问题上, 航空航天专家的注意力很长一段时间里都集中在以液氢为燃料。作为一种火箭燃料, 液氢有许多独特的性质, 比如热容大、单位质量热值高、点火和燃烧过程的动力学特性好等。但是它又有其本质的缺陷, 像密度小、沸点低。另外, 由于加

注和储存的问题,液氢燃料增加了飞行器的启动准备时间和发射地面的后勤负担。因此,针对高超音速飞行器的高温冷却要求以及氢燃料的缺点,吸热型碳氢燃料在高超音速飞行器上的应用问题被提了出来。这方面最早的工作是在六十年代,美国和前苏联对它进行了大量的研究,积累了丰富的经验和数据。今天,许多航空航天专家甚至认为,对限制尺寸大小、燃料重量的导弹,吸热型碳氢燃料是唯一可供高超音速飞行的燃料。

## 2 吸热型碳氢燃料的热冷却原理和各国的应用情况

在高超音速飞行时,飞行器的热负荷大致与马赫数的平方成正比,在马赫数为8的飞行中,未经冷却的燃烧室温度会超过3000K,这就必须要用燃料来冷却。燃料对飞行器空气动力作用表面的冷却过程是一个热交换、热积累的过程,这一过程是以飞行器和它周围流动空气之间的能量交换为基础,通过能量交换主动对系统进行热保护。在这个冷却过程中,可能有几种类型的吸热反应存在,这些吸热反应可以是完全由热力学控制,也可以催化加速反应,还可以引入其他反应物进一步提高吸热量。碳氢燃料通过吸热反应对飞行器进行冷却,在裂解的同时生成了燃烧性能良好的高纯小分子燃料。

目前世界上研制使用吸热型碳氢燃料的高超音速飞行器的国家主要有美国、俄罗斯、德国、澳大利亚等航天技术发达的国家。据有关资料报道,美国空军计划在1995~2003年实现高超音速技术,这一计划的目的是进行飞行马赫数 $M=4\sim 8$ 的高超音速碳氢燃料发动机的模型演示,该发动机可能的应用目标是高速远程( $>1500\text{km}$ )的“地-空”导弹。尽管这个计划是制造飞行时间小于12分钟的一次使用系统,但它可以认为是用吸热型碳氢燃料的超音速动力发展的基础。德国2000年10月也启动了高超音速飞行器的研制计划,并于2002年在德国一试验基地进行了一次低空飞行试验,在这次飞行试验中,由欧洲航空防务航天公司(EADS)下属的德国LFK公司新设计的导弹达到了6.5马赫以上的飞行速度,该导弹采用了高

密度吸热碳氢燃料超燃冲压发动机。俄罗斯2001年7月也发射了一枚由吸热碳氢燃料双模式超燃冲压发动机支持的洲际导弹,标志了俄国在该领域的成就。

## 3 吸热型碳氢燃料吸热过程的研究

科研人员对吸热型碳氢燃料的裂解和吸热过程进行了大量的研究,这方面的工作主要有三个方向:蒸汽重整、催化脱氢和裂解反应。当然,加水的蒸汽重整反应可以获得附加的降温能力,但推进剂中惰性物质的提高会导致飞行器飞行距离的下降,这就需要在二者之间找一个平衡点。脱氢和裂解吸热反应已得到地面发动机试验的验证,其中裂解反应—热裂解/催化裂解是最近美国和俄罗斯在吸热燃料研究方面的焦点<sup>[1]</sup>。

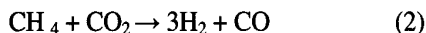
### 3.1 蒸汽重整的研究

俄罗斯 AJAX 项目,通过对传统吸热型碳氢燃料加水进行重整来提高燃料的热沉,是吸热型碳氢燃料蒸汽重整研究的典型<sup>[2]</sup>。它的核心观点是将水加到燃料里进行蒸汽重整,以获得再生化学热和新改进的燃料。从原理上说,蒸汽重整是依照下列反应进行的:燃料+水 $\rightarrow\text{CO}_2+\text{CO}+\text{H}_2$ ,这一反应理论上吸热远高于燃料的其他吸热过程。

吸热型碳氢燃料的分解由于过程中的碳沉积而变得复杂,为了抑制碳沉积, AJAX 项目提出了碳氢燃料蒸汽重整的两步方案:第一步,按照以下反应进行的燃料低温( $300\sim 400^\circ\text{C}$ )转化,这步反应在辅助汽化室进行,热效应不太显著。



第二步,燃料的高温( $700\sim 900^\circ\text{C}$ )转化,



这步反应是热吸收和分子氢生成的主要过程。

碳氢燃料蒸汽重整的热效应和得到氢的量超过像高温分解、裂解、解聚作用等的吸热过程。作为冷却源,碳氢化合物和水的混合物进行一些物理化学转化后,就更加接近于液氢的冷却能力。它的 $\Delta H = \Delta H_{\text{phys}} + \Delta H_{\text{chim}} \approx 10\text{MJ/kg}$ ,产生氢的量可达70%(Vol.),而且生成的混合气体有很高的燃

烧热,例如 1kg 甲烷产生的  $\text{CO}+3\text{H}_2$  混和气具有  $Q=62900\text{kJ}$  的热能,相对于甲烷的热能 50100kJ 高出了 25%。

尽管 AJAX 项目由于在推进剂循环过程中要消耗水而受到限制,但这仍是俄罗斯从理论上可以研制飞行速度达到 10 马赫的高超音速导弹的理论依据。

### 3.2 催化脱氢的研究

二十世纪 70~80 年代,吸热型碳氢燃料的研究主要以催化脱氢为重点。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,并且能产生大量的氢气,对燃烧和催化剂有利;缺点是选用的催化剂是  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$  体系, Pt 催化剂价格昂贵,并且生成甲苯燃烧性能不好,在燃烧室内易结焦。虽然烷烃的脱氢环化可生成芳烃而放出氢气,但反应的转化率低,且元素碳的形成使催化剂的活性下降很快,而环烷烃的脱氢反应专一性好、转化率高、吸热量大,并且具有高密度等特性,经过调配加工以后是一种比较实用的燃料。因此,甲基环己烷(MCH)和十氢化萘的脱氢就成了研究的热点,常被作为脱氢反应的模型化合物。国外对吸热型碳氢燃料的催化脱氢研究最早,甲基环己烷被称为美国第一代的碳氢燃料,它能提供  $2.72\text{MJ/kg}$  的热沉,可满足马赫数 4~6 的飞行<sup>[3]</sup>。

从吸热型碳氢燃料催化脱氢研究的总体来看,今后研究至少应包括:催化剂的研究,吸热过程的研究,燃料在飞行器上的实际应用问题等,国内外目前的研究尚处于初级阶段。在二十世纪 80 年代以后,国外再没有提出新的催化剂体系,这一时期的工作主要是在原有的研究基础上,集中对不同类型催化剂的稳定性和活性进一步研究以期得到性能更好的催化剂。如果能找到廉价易得的,并且有性能优良的结焦抑制剂,此类烃将会成为很有前景的燃料。

### 3.3 高温热裂解/催化裂解的研究

二十世纪 90 年代,吸热型碳氢燃料的研究转向热裂解和催化裂解。高温热裂解反应,其反应产物为小分子烷烃,有利于燃烧,而且反应不可逆,但其反应速度慢,理论转化率低,反应复杂,易结焦。与热裂解相比,催化裂解需要的反应温度

度低,吸热反应速率快,产物的选择性高,同时生成的产物殿后延迟气短、燃烧速率快、不利于结焦,所以目前各国研究较多的是催化裂解。据报道,美国用 JP-7、JP-8+100、JP-10 等液体碳氢燃料的催化裂解进行真实条件模拟装置上的研究。国内外在这方面的工作主要是围绕燃料的筛选、催化剂的研究、热沉的测定和结焦抑制技术等方面展开。

#### 3.3.1 燃料的筛选

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。比较简单的吸热型碳氢燃料是正己烷、正庚烷、正辛烷等,其中正庚烷常被用作模型化合物来研究筛选催化剂。美国在二十世纪 60 年代以前,可用的超音速导弹燃料有 JP-4、JP-5。70 年代中期,开发了 JP-10,这标志着为巡航导弹寻求高密度燃料的研究达到顶点,JP-10 是三环癸烷,具有很诱人的热物理特性,它是目前美国使用的导弹燃料。后来又开发了更高密度的导弹燃料,如 RJ-5,但因成本和凝固点限制了其应用。在对吸热型碳氢燃料开发的同时,为进一步改善燃料的性能,各国在燃料的添加剂方面也作了大量的工作,多年来已开发了大量的添加剂,如美国在 1995 年开发的热稳定性比 JP-8 高  $38^\circ\text{C}$  的 JP-8+100,它就是在 JP-8 中加入了三种添加剂而形成。另据报道,美国在 2003 年使用热稳定性比 JP-8 高  $300^\circ\text{C}$  JP-900 吸热碳氢燃料,2005 年将发展吸热能力为 JP-900 10~15 倍的 endoJP 吸热燃料,2015 年将使用人工合成的吸热燃料。俄罗斯研制的 T-15 热裂解型吸热碳氢燃料<sup>[4]</sup>,它的质量燃烧热比 JP-7 大 14%,在  $200\sim 760^\circ\text{C}$  温度范围吸热能力是其质量燃烧热的 8%~10%,在小于  $800^\circ\text{C}$  条件下裂解,总吸热能力大于  $4.6\text{MJ/kg}$ ,与液氢很接近。

#### 3.3.2 催化剂的研究

研究吸热型碳氢燃料的裂解,关键在于裂解催化剂的研究。根据热力学数据可知,燃料裂解生成乙烯、丙烯和丁烯等不饱和烃,是吸热反应,有利于燃料吸热,且烯烃的碳原子数越少,吸收的热量越多;裂解生成甲烷、乙烷和丙烷等饱和烃是放热反应,不利于燃料吸热,且饱和碳原子数越多,吸热越少。为了提高燃料的热沉,就希

望燃料在裂解时,不但要尽可能高的提高裂解转化率,而且要尽可能多的生产不饱和烯烃。例如 JP-7 燃料裂解过程的实际化学热沉约为 0.7MJ/kg,只达到理论值的 2%,而在加入催化剂的情况下,裂解的转化率甚至可达 100%。因此催化剂研究的工作重点就是围绕提高燃料的裂解转化率和烯烃选择性而展开。

在 20 世纪 70 年代,美国开始从事吸热型碳氢燃料催化裂解催化剂的研究。较早选用的是分子筛催化剂和磷酸盐系列催化剂等,美国用 JP-7、JP-8+100、JP-10 等液体碳氢燃料在真实条件模拟装置上裂解均采用沸石分子筛催化剂,有较高的裂解转化率和烯烃选择性。

美国空军的一些研究报道表明,SAPO-34 用于催化裂解的性能比较好。SAPO-n 系列硅磷酸盐分子筛是美国在 1984 年首先合成出来<sup>[5]</sup>,它的骨架中不含硅氧四面体,具有新型的结构和独特的性能。其中 SAPO-34 由于有优异的低碳烯烃选择性和很高的热稳定性(高温下,其骨架结构不会被破坏,晶体结构、比表面积、吸附性能基本不变),所以在吸热型碳氢燃料催化裂解方面有一定的应用前景。总的来说,吸热型碳氢燃料催化裂解的研究起步较晚,催化剂尚处于开发、筛选阶段,这方面的工作还有待于进一步开展。

另外,要提高吸热型碳氢燃料裂解反应的转化率,降低起始反应温度,除了使用催化剂以外,也可以在燃料中加入引发剂。由于固体催化剂裂解碳氢燃料要应用于高超音速飞行器还存在一些技术困难,因此美国和俄罗斯开始着手引发剂的研究和开发。Leonid 指出<sup>[4]</sup>,引发剂是加入燃料中含量很少(<1.5%)的添加剂,它是一种含氧、磷、氢等成分的混合物,能够产生活性基团,这些活性基团可以和燃料烃相结合,而且它的形成速率大于碳氢燃料的裂解速率。引发剂的主要作用是通过活性物质与燃料作用,降低燃料分解的起始温度,同时可以控制反应速度,增加反应稳定性。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,在 500~630℃温度范围内,引发剂的浓度小于 0.8%时,能使燃料裂解速率提高 2~7 倍,同时使裂解起始温度降低约 100℃。

万方数据

### 3.3.3 热沉的测定

热沉是指物质的吸热能力,包括物理热沉和化学热沉,这一概念主要用在航空航天领域,是考察吸热型碳氢燃料能否用于高超音速飞行的一个重要标志。烃类裂解产物非常复杂,并且裂解吸收的热量受燃料在反应器内的流动速率、裂解产物分布等多种因素影响,所以通过精确计算燃料裂解的吸热几乎是不可能的。目前,美国是在微型反应器上,通过建立一维流动模型,估算燃料热沉。俄罗斯是在真实条件模拟装置上建立三维数学模型来计算燃料的热沉。法国通过 NIST Supertrapp 软件计算反应物和产物的焓值,估算燃料热值,用以初步比较各种燃料的吸热能力

### 3.3.4 结焦的研究

对吸热型碳氢燃料来说,在高温流和温度下,由于碳氢化合物的热不稳定性可引发碳沉积,即结焦。目前对详细的结焦过程和机理还不甚清楚,一般认为结焦的母体主要是一些贫氢中间缩合物。Edward 认为,燃料在 260~482℃时,主要是由于热氧化沉积结焦,482℃以上则主要是由于热裂解而结焦。Wickham 等人对燃料裂解时的结焦行为进行了研究<sup>[6]</sup>,认为碳沉积形成结焦分两步进行,第一步是含有不饱和键的分子和双烯或烯丙基自由基反应而形成环烯;第二步是双烯和第一步生成的环烯发生 Diels-Alder 反应,脱氢形成越来越大的不饱和碳环,沉积在热交换器表面结焦。由于结焦会限制飞行器的寿命,所以抑制结焦一直是此类燃料开发的重点,国内外都对此进行了大量的探索。

燃料的热裂解沉积物按照性状不同可以认为三种,丝状、无定形状、和石墨态。丝状结焦主要受反应器的金属材质及其表面的影响,通过对表面的电处理或等离子体处理改性,可以有效地减少结焦。另外,添加剂也可以阻止丝状碳沉积物的形成,最近美国一篇专利反映了加入有机硒或联硒化合物可以有效地抑制金属碳化物的形成,特别是在铁、镍或含有铁镍的合金表面。其他类型的热裂解成焦(无定形、石墨态)与热裂解的分子生长有直接关系,可以通过引入添加剂,来中断分子生长过程(即改变自由基反应历程),抑制均相或非均相反应结焦;再就是改变结焦的

物理形态,使之松散,易于清除。对热解沉积的控制,要很好的理解吸热条件下燃料所发生的物理和化学过程,研究表明氧化产物可以作为碳沉积的抑制剂,至少对纯碳氢燃料情况是这样的。

## 4 发展趋势

目前,各国对吸热型碳氢燃料的研究,已经由在一般条件下发展到在超临界条件下,以期得到更接近实际的结果。从研究的总体来看,有几个趋势已经很明显。其一,就是现有碳氢燃料的改性和应用,如在燃料中添加某些高密度元素(硼、铝、镁、碳等),组成液烃“淤浆”,可提高燃料的比推力,这种“淤浆”具有热稳定性好、高热值、高密度、低蒸汽压、低成本等优点,可使导弹的射程提高 15%左右,对各种推进系统都有强烈的吸引力。其二,就是研制具有高度紧凑分子结构的高张力笼状烃类化合物。这类化合物的密度一般均大于  $1\text{g/cm}^3$ ,且碳氢比高、热值大,同时由于其分子内部有较大的张力能存在,因而一旦分子中一个键被打破,整个分子就很快破碎。此类物质可以被作为高能燃料或其添加剂使用,已成为高能燃料研究领域的前沿。其三,最近美国的一篇专利报道了一个有趣的事情<sup>[7]</sup>,那就是建立一套光学系统,通过光化学反应产生吸热型碳氢燃料,无需催化剂,减少了发动机负载,而且体系不受温度影响并且不改变燃料流动特性。这将会给吸热型碳氢燃料的研究开辟另一个

方向,具有更加诱人的应用前景。

## 参考文献:

- [1] Tim Edwards. Liquid fuels and aropellants for aerospace propulsion:1903-2003[J]. Journal of propulsion and power. Vol.19, No.6, November-December 2003.
- [2] Alexander Kuranov. Experimental research of thermochemical principle of cooling of heat-stressed surfaces. AD 2000-0727 146.
- [3] 高涵,李祖光,厉刚等. 吸热型碳氢燃料催化脱氢的研究述评[J]. 推进技术. 1998,19(4):102~104.
- [4] Leonid S, Ianovski Clifford, Moses. Endothermic fuels for hypersonic aviation[C]. AGARD Conference Proceeding 536, the Propulsion and Energetics Panel 81st symposium, Italy:1993.
- [5] Lok B M, Mcssina C A, Lyle P R, et al. Crystalline silicoaluminophosphate[P]. US 4440871, 1984.
- [6] Wickham D T, Engel J R, et al. Methods for suppression of filamentous coke formation[P]. US 6482311, 2002.
- [7] Hunt Jeffrey H, Lander, et al. Optical system for generating endothermic fuel for use in a propulsion producing engine[P]. US 6385963, 2002.

(编辑:侯 早)

(上接第 4 页)

## 5 结论

通过对联试系统进行综合冷调试验,表明点火剂充填到发生器燃料阀前的时间为 0.32s,液氧进入发生器的时间为 0.63s。

针对联试系统建立了起动动力学模型,并对试验装置的起动过程进行了仿真。结合综合冷调试验结果和仿真计算结果,制定了联试系统的起动程序。对仿真结果与实际热试结果进行了对比,二者吻合的很好。

万方数据

## 参考文献:

- [1] Boris I K, Vladimir K C, Felix J C. Oxidizer-rich staged combustion rocket engines use and development in Russia[R]. AIAA 95-3607.
- [2] Lacefield T C, Sprow W J. High performance Russian NK-33 LOX/kerosene liquid rocket engine[R]. AIAA 94-3397.
- [3] Б · Ф · 格列克曼. 液体火箭发动机自动调节 [M]. 顾明初等译. 北京:宇航出版社, 1995.

(编辑:陈红霞)