

美国军用喷气燃料发展综述

焦 燕, 冯利利, 朱岳麟, 熊常健

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以 JP 和 RJ 系列燃料为主线, 系统地回顾了美国军用喷气燃料发展的历史与成就, 着重论述了高密度燃料和吸热碳氢燃料两大军用燃料领域的关键技术, 归纳了美国在这两大技术方面的研究历程和最新进展, 对喷气燃料的发展前景和可能的研究方向作了展望。

关键词: 美国军用喷气燃料; 发展史; 高密度燃料; 吸热碳氢燃料

中图分类号: V51

文献标识码: A

文章编号: (2008) 01-0030-06

Review of American military jet fuels development

Jiao Yan, Feng Lili, Zhu Yuelin, Xiong Changjian

(School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Fuel is one of the most important basic elements in the field of aeronautics and astronautics, and its developments support and accelerate the advance of this field. The development history and achievements of American military jet fuels are reviewed on basis of two series of JP and RJ jet fuels in this article. Two key technologies of military fuels, high-density fuels and endothermic hydrocarbon fuels are introduced emphatically. And their development history and recent progress in America are summarized. Finally, the development prospect and research direction in the future are proposed according to the investigation.

Key words: American military jet fuels; development history; high-density fuels; endothermic hydrocarbon fuels

收稿日期: 2007-10-23; 修回日期: 2007-11-19。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 90305011; 装备预研基金资助项目 9140A25020407HK0148。

作者简介: 焦燕 (1983—), 女, 硕士研究生, 研究领域为新型高密度航空航天燃料。

1 引言

喷气燃料 (jet fuel) 是特别为满足喷气发动机的特性而制备的, 美国军用喷气燃料主要符合 MIL-J-5624 规格, 有不同于民航的标准要求。美军用喷气燃料以 JP-1、JP-2 和 JP-3 起步, 多为汽油或煤油提取物。1944 年首先发展起来的 JP-1 系煤油型燃料, 易含水分; JP-2 因提炼过程耗费太多原油而没有被广泛使用; JP-3 闪点太

低 (-40°C), 容易挥发; JP-4 和 JP-5 具有优良的综合性能。RJ-4、RJ-4I、JP-9、JP-10、RJ-5、RJ-7 等是一系列人工合成、含一种或几种化合物的燃料。高密度燃料后来又发展了凝胶燃料, 以金刚烷及其衍生物为组分的 RF 系列燃料, 及现在的研究热点人工合成碳氢燃料。而吸热碳氢燃料从 JP-7、JP-8、JP-10 发展到高热稳定性的 JP-8+100 和 JP-900, 在短时间内得到了迅速改进。上述燃料的性能见表 1。

表 1 导弹和喷气燃料的主要属性
Tab.1 Properties of missile and jet fuels

	JP-4	JP-5	RJ-4	RJ-4I	RJ-5	JP-9	JP-10	JP-7	JP-8
平均分子式	$\text{C}_{9.5}\text{H}_{18.9}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{19}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$	$\text{C}_{10.6}\text{H}_{16.2}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}$
平均分子量	133	139	164	164	186	143	136	169	153
C:H	0.50	0.53	0.60	0.60	0.78	0.65	0.62	0.48	0.52
比重	0.77	0.83	0.94	0.94	1.08	0.94	0.94	0.79	0.81
冰点, $^{\circ}\text{C}$	<-72	<-51	<-40	<-65	>0	<-65	<-110	-44	-51
闪点, $^{\circ}\text{C}$	-28.9	65.6	65.6	65.6	110	21.1	54.4	60	52.7
粘度 (-40°C , cSt)	4.5	17	60	28	2000	24	19	-	-
热值 MJ/L (K Btu/gal)	32.9 (118.0)	34.8 (125.0)	39.0 (140.0)	38.5 (138.0)	44.9 (161.0)	39.6 (142.0)	39.6 (142.0)	-	-

2 高密度燃料的发展历程和方向

高密度燃料是一类具有高密度、高体积热值的液体烃类燃料。与普通的喷气燃料相比, 它能有效提高燃料单位体积的热值; 在燃料箱容积一定时, 可以有效增加燃料箱携带燃料的能量, 是航天飞行器高航速、远航程飞行的重要保障; 或者在航程不变的情况下, 则能减小燃料箱的容积, 提高飞行器的机动性和突防能力。

从 20 世纪 50 年代起, 高密度燃料就一直是美军用喷气燃料发展的重点, 它的发展经历了从

宽泛的石油蒸馏筛选品到特定的高密度化合物, 从单纯烃类到混合了金属的凝胶燃料, 从天然物质到人工合成物的复杂过程。1985 年之后高密度燃料出现两大跨越式发展: 金刚烷的发现和人工合成高密度燃料的发展。金刚烷是迄今发现最好的天然存在的高密度喷气燃料原料, 但储量十分有限。人为设计、合成的高密度燃料有诸多优点, 已成为新的研究热点。

2.1 石油蒸馏精制燃料

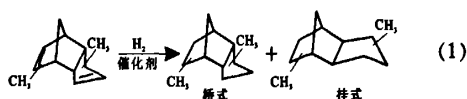
20 世纪 50 年代发展的 JP-4 和 JP-5 是用于涡轮发动机飞行器和早期导弹上的石油蒸馏精制产品, 两者均有较高的净热值 (见表 1)。JP-4

是美国 1951~1995 年最广泛使用的 JP 系列燃料之一,属宽馏分型喷气燃料,冰点和粘度低,挥发性高,适合空军低温操作条件的要求。JP-5 是高闪点型喷气燃料,以煤油混合少量汽油,挥发性低但闪点高,能确保燃料在舰船上储存的安全性。这两种燃料在实际应用中都取得了成功,但是随着新型导弹的出现,人们也在寻找具有更高能量值的燃料。

2.2 以特定化合物为主的燃料

2.2.1 RJ-4 和 RJ-4I

早期的特定高密度化合物燃料是用于美国海军“战斧”巡航导弹的 RJ-4,它是高密度的二甲基双环戊二烯加氢制得的两种异构体 (endo-桥式、exo-挂式) 的混合物,如式 1 所示。同 JP-4 和 JP-5 相比, RJ-4 的燃烧热值提高了 16%,达到 39.0 MJ/L,同时拥有更加适宜的闪点和低温性能 (冰点、粘度),这种燃料被充分发展并投入了实际应用。

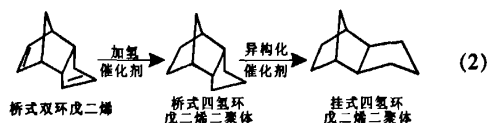


但是 RJ-4 中的桥式结构的粘度和冰点比挂式高,依赖于生产过程中控制程度的差异,不同批次间生产的燃料重现性差、性能不稳定,尤其表现在低温粘度上。于是人们用 AlCl₃ 进行催化异构化处理,把其中的桥式结构组分转化为挂式结构,得到燃料 RJ-4I (纯挂式二甲基四氢双环戊二烯);新燃料的低温粘度有所改进 (见表 1),-40℃ 时的粘度从 60 cSt 降到了 28 cSt,但热值也随之下降了 1.3%。由于成本的增加超过了特性改进的获益, RJ-4I 不可能成为 RJ-4 的理想替代品;此外 RJ-4 和 RJ-4I 都满足不了空军的操作要求,导致这些燃料的变体 JP-10 的发展。

2.2.2 JP-10 和 JP-9

用桥式双环戊二烯 (DCPD) 取代二甲基双环戊二烯作为起始原料,加氢得到固态桥式四氢环戊二烯二聚体 (endo-THDCPD),再用硫酸或氯化铝异构化,可以把固态的桥式异构体转化成液态的挂式四氢环戊二烯二聚体 (exo-THDCPD),称

为 JP-10 (见式 2)。它在热值和低温性能上都比 RJ-4 优越,被同时用作美国空军和海军的标准燃料。



JP-10 进一步改进的产品是 JP-9,它是三组分混合物,含有 10~12% 的甲基环己烷 (增加挥发性), 20~25% 的 RJ-5 (提高能量值) 和 65~70% 的 JP-10;但由于成本过高和 RJ-5 的发展停滞, JP-9 没有实际应用,甚至在新版的美国军用标准中已经被删除。

2.2.3 RJ-5 和 RJ-7

RJ-5 也称全氢化降冰片二烯二聚体,它是以降冰片二烯 (NBD) 为反应物 (由环戊二烯和乙炔合成),在 15% (质量百分比) 的铈/碳催化剂催化下聚合,再经加氢和异构化处理得到产物:挂-挂式四氢降冰片二烯二聚体 (RJ-5) (见式 3)。RJ-5 具有很高的燃烧热值 (44.9 MJ/L),但合成过程中使用了昂贵的铈催化剂,反应步骤多,总产率低;而且冰点高 (>0℃),粘度高,过冷时会立即结冻成固体,引起燃料系统关闭。



尽管有很多缺点, RJ-5 的高热值还是受到了很多人的关注,人们把它和 JP-10 等低粘度物质混合,制备出比例不同的一系列高热值燃料,比重可以达到 1.02~1.04。但后来 RJ-5 的发展遭遇了停滞:它的原料降冰片二烯主要来自于荷兰壳牌公司一种杀虫剂的副产品,壳牌停止生产这种杀虫剂以后,可商业化的大量降冰片二烯也很难再得到了。于是人们又致力于用成本较低的、国内易得的原材料来仿造类似 RJ-5 的混合物, RJ-7 就是一例, RJ-7 是三重混合物,包含全氢环戊二烯三聚体,环戊二烯和茚加合产物的二氢衍生物,以及 JP-10;它的热值 (42 MJ/L) 比 JP-10 (39.6 MJ/L) 高,但粘度 (>400 cSt) 也比 JP-10 (19 cSt) 大。

2.3 凝胶燃料

某些金属、非金属和它们的盐如铝、硼、碳、碳化硼等, 具有非常高的体积热值, 把它们添加到基础燃料中能大大提高燃料的整体能量值, 如图 1 所示, 随着固体添加剂的增加, 热值在某些情况下能成四倍的增长; 因此凝胶燃料也是高密度燃料发展中一个重要的部分。固体组分与基础燃料的有效混合可以借助于凝胶剂, 如苯乙烯-丁二烯共聚物, 壳牌的含磷 ALMB-2 聚合物, 以及氧化铝颗粒等来完成。很多合成凝胶燃料都很稳定, 热值很高, 流动性适合导弹要求, 而且在溢出或泄漏时安全性更高, 在导弹飞行时能消除燃料重心的快速转变。但这种燃料的缺点也很多, Burdette 和 Bryant 总结了一些如下: 固体燃料比液体更难处理, 更难获得有效的燃烧, 还要克服可能的并发症, 诸如颗粒处理, 注射器磨损, 燃烧效率低, 固体颗粒残余, 火焰温度高和处理困难等。虽然胶状燃料有极高的热值, 研究成果也有周期性的更新, 但这方面的研究一直没有实践性的应用。

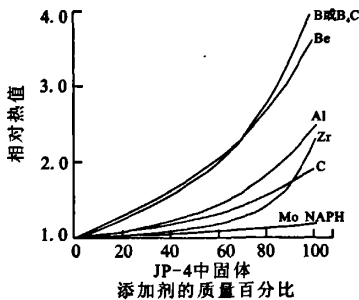


图 1 添加固体组分带来的能量值的增长

Fig.1 Increasing energy content by addition of solid

2.4 天然存在的金刚烷燃料

1985 年之后, 高密度燃料的一大成果是天然存在的金刚烷的发现, 金刚烷是长期地质年代后的石油降解残留物, 在原油和天然气中以微量组分存在, 它有高度致密的分子结构, 体积能量值高, 低温性能好, 是很有潜力的高密度燃料候选物。金刚烷的分子结构极其特殊, 在美国莫比尔湾发现的金刚烷是致密、笼状、菱形多环烷烃分子的复杂混合物 (如图 2), 主要组分是一金刚

烷, 二金刚烷, 三金刚烷, 甲基取代的衍生物, 以及少量的 C₂₂H₂₈, C₂₆H₃₂ 和更高分子量同系物; 因为这些复杂化合物的合成难度很大, 很多分子对有机化学家来说都是新的, 化学家们只制造和探讨了这类分子中最简单的类型。金刚烷的烷基取代衍生物为液态, 低温性能好, 还兼有高效增溶剂的作用, 能促进固态组分在溶液中的溶解; 三个甲基基团就可以把高熔点的二金刚烷固体转变成熔点 -54℃ 的低粘度流体。

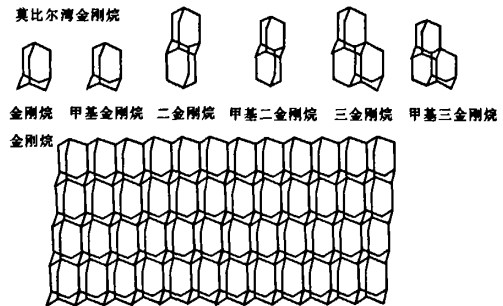


图 2 金刚烷结构

Fig.2 Structures of diamondoids

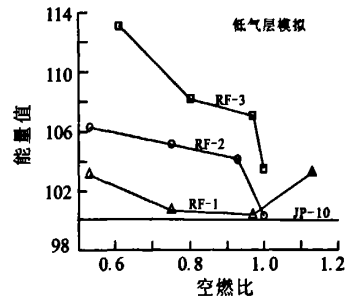


图 3 金刚烷燃料的海军引擎测试

Fig 3 Navy ramjet engine tests of mobil diamondoid

美国已经设计并生产了以金刚烷为基础的高密度燃料。燃料 RF-1 的主要组分是一金刚烷衍生物, RF-2 包含一金刚烷衍生物、二金刚烷衍生物和三金刚烷衍生物, RF-3 主要为二金刚烷衍生物和三金刚烷衍生物, RF-4 大部分为三金刚烷衍生物。这些燃料的质量热值与 JP-10 相当, 但体积热值却比它大, 这是金刚烷分子结构致密性的结果。引擎测试结果如图 3 所示, 在较大的空燃比范围内, RF-1, RF-2, RF-3 单位体积

燃烧释放的能量远远大于 JP-10, 证明了金刚烷类燃料提高航程的巨大潜力。

2.5 人工合成高密度燃料

金刚烷类燃料是天然气开采中的少量副产物, 它们的实用性与天然气的生产操作密切相关, 而后者在供应及间接成本方面是很不确定的。于是人们开始研究具有相似、甚至更好的分子结构致密性的燃料——合成高密度烃类燃料。高密度燃料的合成策略基本相同: 选择或制备结构致密的分子作为基本材料, 然后重排获得密度更高、粘度更好的结构。合成方法大体可分为两种, 一种是热聚合-异构化的方法, 如前面提到的 RJ-5, 用降冰片二烯和双环戊二烯的热聚合产物作基础, 加氢饱和双键, 然后异构化得到液态产物, 总产率一般小于 30%; 另一种是沸石催化方法, 沸石兼有对聚合和重排的催化作用, 可以得到多种共溶物的液体混合物, 产率可达 20~90%, 热值和低温性也更佳。

人工合成高密度燃料能最大限度的设计和控制目标燃料, 通过选用不同原料, 采用不同过程改善燃料性能以满足特定要求; 同传统大比重煤油相比密度更大、燃烧热值更高、综合性能更好。如果能降低它的高成本, 合成高密度烃类燃料将成为极具发展前景的新型燃料。

3 吸热碳氢燃料的发展历程和方向

吸热碳氢燃料是为了解决高超音速飞行器的热问题而发展起来的。高超音速飞行中气流的高速度将给飞行器结构 (特别是燃烧室) 带来显著的气动力热载荷, 超过已知结构材料的承受能力, 是高超音速飞行器发展的瓶颈。吸热燃料在进入燃烧室燃烧前先在高温部件表面进行物理和化学反应, 吸收大量无用以至有害的热量, 自身部分分解为具有高热值的气体燃料, 它所携带的这部分回收的能量最终在燃烧室中释放出来; 一方面回收了摩擦所消耗的能量, 提高了燃料能量密度, 同时又降低了燃烧室壁和机身的温度, 解决了材质选择的难题。所以吸热型碳氢燃料已成为目前各航天大国燃料研究的重点和热点。

吸热型碳氢燃料的研究主要围绕催化脱氢和高温热裂解/催化裂解这几种吸热机理展开; 研究重点包括燃料的选择与制备、催化剂的筛选和评价、热沉测定、结焦抑制等方面。美国对吸热碳氢燃料的研究始于 20 世纪 70 年代, 已研制出多种吸热碳氢燃料并通过了地面发动机试验的验证, 尤其在提高燃料的高温热稳定性方面成绩突出。

3.1 燃料吸热机理研究的发展

20 世纪 70~80 年代, 吸热型碳氢燃料的研究在世界范围内兴起, 主要以环烷烃的催化脱氢为重点。催化脱氢的优点在于较低温度下有较高的转化率、反应吸热量大、产物单一稳定, 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 Pt-Al₂O₃ 体系中的 Pt 价格昂贵, 并且生成甲苯燃烧性能不好, 在燃烧室内易结焦。甲基环己烷 (MCH) 和十氢化萘的脱氢是当时研究的热点, 常被作为脱氢反应的模型化合物。甲基环己烷可以算作美国的第一代吸热碳氢燃料, 它能提供 2.72 MJ/kg 的热沉, 可满足马赫数 4~6 的飞行。但在 20 世纪 80 年代以后, 由于研究重点的转移, 催化脱氢的研究几乎不再有突破性的进展。如果要在该领域取得成绩, 就必须找到廉价而性能优良的催化剂和结焦抑制剂。

20 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。与热裂解相比, 催化裂解需要的反应温度低, 吸热反应速率快, 产物的选择性高、燃烧速率快、不易结焦, 更受各国研究机构青睐。目前为止, 裂解反应仍是美国在吸热燃料方面研究的焦点; 美军研制的吸热碳氢燃料既有含几百种碳氢分子的石油精馏产品如 JP-7, JP-8 (空军和陆军通用的单一燃料); 又有纯物质或少数纯物质的混合物如 JP-10。美国对 JP-7、JP-8+100、JP-10 等液体碳氢燃料进行催化裂解地面试验, 结果表明, 700 °C 时 JP-7、JP-8+100 的物理热沉没有明显的差别, 均为 2.06 MJ/kg, 化学热沉以 JP-7 最高 (1.07 MJ/kg), JP-8+100 其次 (0.82 MJ/kg), JP-10 的热沉值最低 (0.54 MJ/kg), 三者提供的总热沉都可以满足马赫数为 4~6 的超音速飞行; 尽管三者裂解的主要产物相同, 但产物分布有明显不同。

3.2 燃料热稳定性研究的发展

吸热燃料作为冷却剂,首先要考虑的是其热稳定性能,即在被加热的条件下燃料系统表面以及燃料主体中形成固体沉积物的程度,能否满足正常飞行要求。减轻沉积的措施包括添加剂、燃料脱氧和表面处理,其中添加剂和燃料脱氧是最有效的手段。美国提高燃料高温热稳定性有两大思路:添加热稳定性添加剂(如JP-8+100)和研制高热稳定性的新型燃料(如JP-900),都取得了不错的成绩。

3.2.1 热稳定性添加剂

为改善燃料性能,各国都在进行添加剂的研究,已开发出诸如抗氧化剂、金属减活剂、防蚀剂、防冻剂等多种燃料添加剂;美国的热稳定添加剂在提高燃料热稳定性方面起到了很大作用。在JP-8+100问世前,JP-TS是唯一使用热稳定添加剂(杜邦生产的专用添加剂JFA-5)的现役燃料,它是煤油高度精制的产品,专门适用于U-2飞行器。JP-8+100是1995年开发出来的,在JP-8中加入了新研制的军事专用的添加剂,热稳定性比JP-8提高了38℃,热沉提高了50%。

3.2.2 新型煤基燃料

上世纪研制的JP900是新型煤基喷气燃料,能在900°F(482℃)温度下保持长时间稳定,不会产生沉积堵塞阀门、喷嘴或在其他零件上积碳,故称JP900。JP900的高稳定性受益于它的原料:JP900是由煤和石油的副产品混合而成,煤中含有大量芳香烃、环烷烃等环状烃,加氢后均转化为环烷烃;环烷烃不但自身具有很高的热稳定性,还能在燃料中充当稳定剂,大大抑制燃料的分解。实验表明,JP900不仅有很高的比重(0.97)和体积能量值(41.14MJ/L),且高温安定性好,吸热能力高,为第五代战机的先进涡轮发动机研发起到积极的推动作用。有报道称,美国还在发展吸热能力是JP-900的10~15倍的endoJP燃料,2015年美国将使用人工合成的吸热燃料。

4 发展前景展望

本文在总结美国军用喷气燃料发展的基础

上,还对美国及世界喷气燃料的发展前景作出了展望,如下推断和预测希望能给我国军用喷气燃料的发展提供一些参考。

从高密度燃料和吸热碳氢燃料的发展趋势和进程看,天然的金刚烷类燃料资源有限,添加金属的凝胶状燃料在使用中有一些瓶颈尚待突破,最有发展前景的将是人工合成的高密度烃类燃料;发展同时具有吸热和高密度性能的燃料也将是很有潜力的一个方向。

随着2020年后原油供应的衰减,喷气燃料可能由其它替代性原料如天然气、煤、页岩油等来生产,原料的变化对喷气燃料的组成和性质会有一些改变,但基本指标应变化不大。

航空事故的后果往往很严重,因此喷气燃料的标准是所有燃料标准中最严格的,对安全有消极影响的改变是绝对不允许的;在未来十几年内,现有的很多飞行器仍将继续服役;因此造价、安全性、组织结构和后勤条件等很多因素将阻止喷气燃料的快速改变;可以预见,未来几十年内,以煤油为基础的喷气燃料不会有巨大变化。

参考文献:

- [1] Continuous Process for Conversion of Dimethyldicyclopentadiene to Endo-Dimethyldicyclopentadiene, a Missile Fuel[P]. U.S. Patent 4,-177,217, Dec. 4, 1979.
- [2] Shell, Dimerization Process [P]. U.S. Patent 3,377, 398; Apr. 9, 1968.
- [3] Burdette G W, Bryant T. Ramjet Fuel Studies. Part 3[M]. Naval Weapons Center Technical Publication 4810, 1977.
- [4] Steven Zabarnick, Rebecca R Grinstead. Studies of Jet Fuel Additives Using the Quartz Crystal Microbalance and Pressure Monitoring at 140℃ [J]. Ind Eng Chem Res, 1994, 33(11): 2771-2777.
- [5] 于焯平,李怀玉.美军新型煤基喷气燃料JP900的研究进展[J]. 军用航油, 2005, 29(2): 26-29.
- [6] Orr W J. Crystalline Diamondoid Hydrocarbons Adamantane and Diamantane Deposited from Dry Natural Gas[A]. 95th Annual Meeting, Geological Society of America, New Orleans, LA, 1982.

(编辑:王建喜)