

# 超临界压力下航空煤油热裂解特性研究

仲峰泉, 范学军, 王晶

(中国科学院力学研究所, 高温气体动力学重点实验室 LHD, 北京 100190)

**摘要** 本文介绍了大庆3号煤油在超临界条件下热裂解特性的实验研究。通过改进的煤油二级加热系统以及裂解产物收集和分析系统,研究了煤油在温度700—1100K,压力3.5—4.5MPa,以及驻留时间0.6/1/2.5s时的热裂解吸热特性。同时实验测量了裂解产物的成分以及裂解混合物的流量随温度、压力、驻留时间的变化。研究发现:裂解特性,如裂解度、化学热沉、裂解产物成分均随裂解温度、驻留时间显著变化,而受压力的影响不大。当裂解度大约45%时,裂解反应的化学热沉达到最大值,该值随着驻留时间的增大而减小。气相产物的成分分析结果表明随着裂解温度的升高和驻留时间的增大,产物中饱和烃的比重增加,因此反应的吸热能力明显减小。在目前的裂解条件下,可获得的最大化学热沉为0.5MJ/kg,小于美国JP-7燃料的最大热沉0.7MJ/kg(裂解度60%)。

**关键词** 航空煤油, 热裂解, 超临界, 化学热沉, 驻留时间

## 引言

以吸热型碳氢燃料作为冷却剂的再生冷却技术是高超声速飞行热防护的主要方式之一。碳氢燃料(煤油)在喷注到燃烧室之前,流经飞行器部件的冷却通道,通过对流换热和吸热反应吸收壁面热流,使壁温控制在一定范围内。吸热升温后的燃料以超临界态或裂解态进入燃烧室燃烧,将吸收的热量回收利用。随着飞行马赫数提高( $M \geq 6$ ),燃料的显热( $C_p \Delta T$ )将不足以满足冷却需要,额外的热沉需要从燃料在高温下发生的吸热裂解反应中获得。

有关碳氢燃料热裂解反应的研究在国外开展的较早,如Edwards等人(1993)针对JP-7航空煤油热裂解产物分析[1],Stewart等(1998)对正癸烷、十氢化萘等碳氢化合物热裂解反应机理的研究[2]。国内相关工作开展得较晚。代表性工作有:力学所范学军等对航空煤油的热/催化裂解反应热沉增益以及裂解煤油燃烧特性的研究[3],[4];天津大学张香文等研究甲基环己烷的热裂解结碳现象[5]等等。目前,尚未有针对超临界态航空煤油热裂解反应的系统性研究,比如研究温度,压力,驻留时间等主要参数对热裂解反应程度、裂解吸热性能、裂解气相及液相产物成分的影响。

本文将大庆3号煤油为研究对象,利用多级加热/传热装置,研究煤油在不同温度(700—1100K)、压力(3.5—4.5MPa)以及不同驻留时间(0.6—2.5s)条件下的热裂解特性。通过热电偶测量二级加热器(包括裂解区)内的油温、壁温分布,从而获得壁面热流分布和裂解温度。这相对于常用的通过煤油进出口温度以及一维传热假设来确定油温分布的方法[1],[6]将更准确地获得煤油的裂解温度。同时改进后的加热/传热装置在裂解实验段内能获得基本不变的油温分布(温度空间差异控制在10K以内),以保证煤油的热裂解温度、压力均恒定,这也是以往热裂解研究在活塞流反应器(PFR)中难以做到的。

本文利用热沉增益的分析方法[4],[7]给出了不同流动条件下大庆3号煤油的热裂解特性变化。研究发现:裂解反应从大约800—820K开始,裂解程度随温度的升高而增大,随压力变化不大。当温度超过1000K,裂解程度基本不再增加。煤油吸热性能受驻留时间的影响很大,随着驻留时间的增大,吸热能力迅速下降,甚至出现副值(放热)。通过气相成分分析得知,产物中的稀烃/烷烃比例随着驻留时间的增加而降低,从而显著地减小了吸热能力。在目前的热裂解条件下,大庆3号煤油可获得的最大化学热沉约为0.5MJ/kg,比美国JP-7煤油的0.7MJ/kg热沉增益[8]略低。

本文的工作将为深入了解航空煤油的热裂解反应特性、吸热性能提供参考，同时为建立简化的一步或多步反应模型提供实验数据。

## 1 实验装置

图 1 给出了煤油二级加热系统示意图。其中，第一级加热器为蓄热式加热器，由内径 10 毫米的不锈钢管构成，容量为约 3 公升，可将煤油加热到 550K 左右。该加热器通过加热带加热，并利用多个时测壁面温度的反馈控制系统控制加热温度以确保管内温度的均匀性。第二级加热器通过陶瓷加热板加热，其最高壁温可达 1100K，工作压力最高为 6MPa。第二级加热器为流动式加热器，预热后的煤油经高压氮气的驱动，流过加热管道，吸热升温，在管道的后段（即裂解区）达到需要的裂解温度。沿第二级加热器的管路分布了 16 个测量外壁温和油温的 K 型热电偶。其中，测量壁温的热电偶直径为 1 毫米，通过氩弧焊点焊到管壁上。油温测量则使用了铠装、直径 0.5 毫米的热电偶，通过氧化锆封装在内径为 6 毫米不锈钢管内。同时还测量了第二级加热器的入口/出口压力。通过测量误差分析以及实验结果的重复性，温度、压力的测量误差分别控制在  $\pm 3\text{K}$  和 1% 以内。

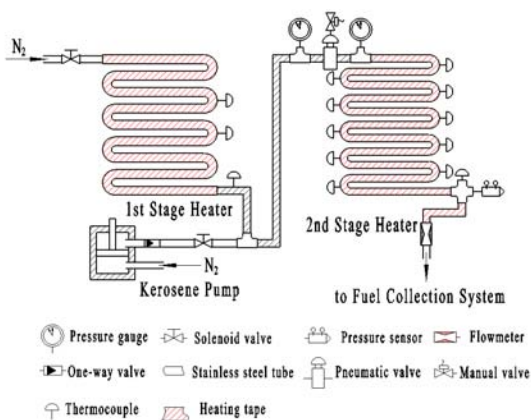


图 1 二级加热系统示意图

为了控制和确定煤油流量，在第二级加热器的下游安装了音速喷管流量计。通过选择不同口径的流量计可以获得不同的流量。因此，对于相同的裂解管道，不同的流量将对应不同的驻留时间。本文使用了 1.6mm, 2.55mm 以及

3.08mm 口径的流量计，所获得的流量范围为 10–100g/s，驻留时间大致为 0.6s, 1s, 2.5s。裂解后的产物通过水冷系统迅速降温。气相、液相产物分别收集，并通过气相色谱分析成分。关于实验装置更详细的介绍请参考文献[4]，[9]。

## 2 热沉分析方法

化学热沉可以通过控制体的能量守恒来确定。如图 2(a) 所示的管道内煤油控制体，其总的吸热量是壁面热流的积分，即，

$$Q_{\text{sink}} = \pi d_2 \int_0^L q_w(x) dx \quad (1)$$

从壁面吸收的热量一部分提供给煤油焓值的增加  $\Delta H_{\text{sen}}$ ，即，

$$\Delta H_{\text{sen}} = m\dot{c}(h(T_L) - h(T_0)) \quad (2)$$

这里，煤油焓值可以通过替代模型调用 NIST Supertrapp 子程序计算。关于煤油的多组分替代模型以及确定物性参数的广义对应状态法则原理可以参阅文献[9]–[11]。

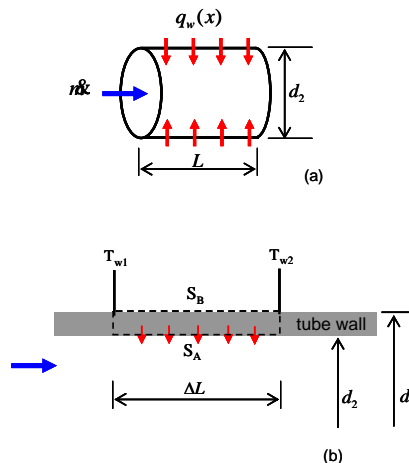


图 2 控制体分析 (a): 煤油控制体; (b): 管壁控制体

另一部分壁面热流则被热裂解反应吸收，即化学热沉  $\Delta H_{\text{endo}}$ 。因此单位质量的化学热沉可以由方程 (3) 确定，

$$\Delta h_{\text{endo}} = \frac{Q_{\text{sink}} - \Delta H_{\text{sen}}}{m\dot{c}} \quad (3)$$

壁面热流分布  $q_w(x)$  也可以通过由管壁构成的控制体 (如图 2 (b) 所示) 能量平衡而获得。在热裂解过程中将关闭加热板，煤油裂解吸热

将导致壁温有所下降。因此，考虑壁面控制体能量方程有，

$$\frac{\partial \int (\rho e) dV}{\partial t} + \int_{S_A + S_B} \vec{q}_w \cdot \vec{n} ds = 0 \quad (4)$$

这里定义的热流矢量背离壁面时为正值。

由于管道外壁面包有石棉绝热层，同时，沿管道方向的热流相比于垂直方向的热流可以忽略。这样，简化后的方程(4)变成：

$$q_w S = -\Delta M C_p \frac{\partial \bar{T}_w}{\partial t} \quad (5)$$

其中， $\bar{T} = \frac{1}{2}(T_{w1} + T_{w2})$  是控制体两端壁温平均值； $S = d2\Delta x$ ， $\Delta M = \rho_w \frac{\pi}{4}(d_1^2 - d_2^2)\Delta x$ ，分别是管壁面积和质量，代入方程(5)有，

$$q_w = -\frac{d_1^2 - d_2^2}{4d_2} \rho_w C_p \frac{\partial \bar{T}_w}{\partial t} \quad (6)$$

### 3 实验结果

#### 3.1 温度、热流分布

图 3 (a) — (c) 给出的是油压 4.1MPa，流量 56g/s，第一级加热器煤油预热温度为 500K，第二级加热器管壁的预热温度 915K 的实验结果。图 3 (a) 给出的是位于裂解区， $x=15m$  处的壁温、油温随时间变化曲线。从图中可以看出，煤油在管道内的流动在第 8 秒基本达到平衡。从第 8 秒开始壁温、油温随时间略有下降，这是由于前面提到的实验过程中关闭了加热板，煤油裂解吸热使得系统的温度下降。从图中可以看出，煤油在裂解产物收集时间段内 ( $t=9-12s$ ) 温度下降了仅 15K，平均温度为 890K。相对于煤油的热裂解温度范围 (800—1100K)，该温度变化对于裂解性能研究的影响较小。下一步工作将包括改进加热系统以减小油温随时间的变化率。图 3 (b) 给出的是  $t=10s$  时壁温、油温沿管道的分布。可以看出煤油通过对流吸热，其温度沿管道持续上升，在  $x=12m$  处，油温、壁温趋于一致，对流换热效应基本消失。这时，煤油主要通过热裂解反应吸收壁面的热量。对于  $x=12-20m$  的裂解区，油温沿管道的变化很小，控制在 10K 以内。相比于以往活塞流裂解器内油温的显著变

化 (如文献 [1] 给出的油温空间变化约 250K)，该裂解装置能比较准确地给出裂解温度，大大增加了裂解性能研究的准确性。图 3(c) 是通过方程 (6) 计算的壁面热流分布，可以看出在第二级加热管的前段煤油主要靠对流换热吸收壁面，后端以热裂解吸热为主，其对应的壁面热流分布较均匀。

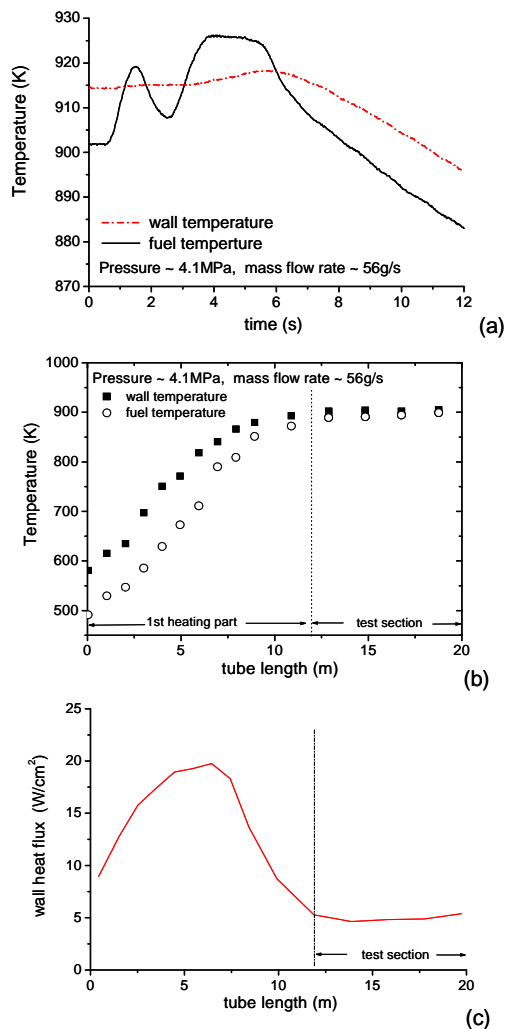


图 3 (a): 壁温、油温随时间变化; (b):  $t=10s$  时刻壁温、油温沿管道分布; (c):  $t=10s$  时壁面热流分布

#### 3.2 裂解度

本文定义的热裂解度是根据裂解后的气态产物质量占原始质量的比例。图 4 给出了裂解度在不同驻留时间条件下随温度的变化过程。从图中可以看出，热裂解的起始温度大致在 800K，但随着驻留时间的减小而略有升高。从 800K 至 1000K 是裂解的活跃区，超过 1000K 后，裂解度并无明显增大，这说明热裂解已经

区域完成。图 4 还揭示了驻留时间对裂解度的影响，裂解度随驻留时间的增大而提高。图 4 包括了压力从 3.5MPa 至 4.5MPa 的实验数据。结果表明在目前的压力范围内裂解度随压力的变化很小，因此，本文针对裂解特性的讨论主要集中在裂解温度和驻留时间。

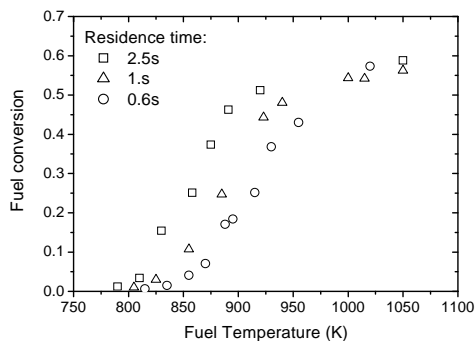


图 4 质量裂解度随温度、驻留时间的变化

### 3.3 化学热沉

利用前面提出的热沉计算方法，图 5 给出了  $\Delta h_{endo}$  随温度和驻留时间的变化规律。化学热沉随温度并非单调增大，而是在温度 900—960K 范围内出现极大值，随后随温度增加而减小。研究发现化学热沉极大值对应的裂解度均为 0.45。图 5 还说明了驻留时间对化学热沉有很大影响。当驻留时间为 2.5s 时，化学热沉已经显著降低，在温度 1050K 时甚至出现负值（即反应为放热）。本研究给出的最大化学热沉为 0.5MJ/kg，相比于美国 JP-7 燃料获得的 0.7MJ/kg 的热沉增益有一些差距。原因之一可能是目前热裂解的驻留时间仍然不够小，研究极短驻留时间（如 0.1s）条件下的热裂解特性是今后工作的一个方面。

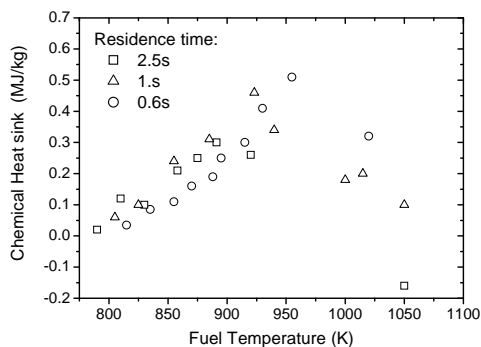


图 5 化学热沉随温度、驻留时间的变化

### 3.4 气态产物成分分析

通过气相色谱分析可以获得气态产物成分。图 6 给出的是气态产物平均分子量随温度和驻留时间的变化。从图中可以看出产物的平均分子量随温度逐渐减小。这是由于随着裂解程度加深，小分子的碳氢化合物比重增加。当温度超过 1000K 时，平均分子量已趋近于甲烷的分子量。同时，驻留时间的减小使得平均分子量略有所增加，这是由于驻留时间的减小带来了裂解度的减小，从而导致平均分子量的增加。

图 7 给出的是驻留时间为 0.6s 时，不同温度下气态产物中碳氢化合物以及氢气的摩尔比。如图所示，产物中氢气和甲烷的比重随温度持续上升，其中，当裂解温度达到 1020K 时，甲烷的含量已高达 50%，这说明此时饱和烷烃的比重很高，裂解的吸热性能因此显著降低。

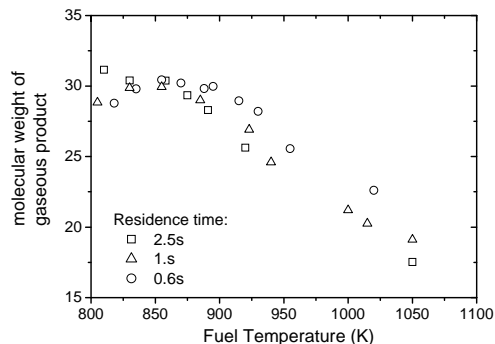


图 6 气态产物平均分子量随温度、驻留时间的变化

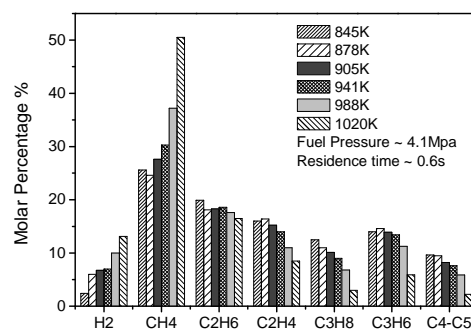


图 7 气态产物成分分析

研究热裂解吸热性能的一个重要参数是所谓的“olefin/paraffin ratio” (OPR) 即不饱和烃与饱和烃的摩尔比[1], [12]。图 8 是驻留时间 0.6s、2.5s 时，OPR 随温度的变化。

从图中可见驻留时间的增大使得裂解产物中的不饱和烃比重下降，从而导致了反应吸热能力的降低。两个驻留时间给出的 OPR 随温度变化有所不同，驻留时间较短时，OPR 会出现极大值，而驻留时间较大时，OPR 则随温度持续减小。

目前，关于裂解后的液态产物的成分分析正在进行。由于液态成分极为复杂，色谱分析的难度和误差均较大，所以这方面的工作仍在进行中。

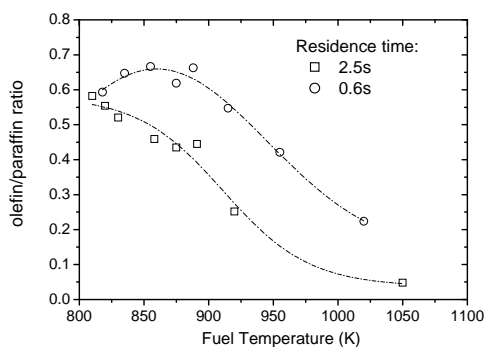


图 8 不饱和烃/饱和烃比 (OPR) 随温度和驻留时间的关系

### 3.5 煤油流量

煤油的流量可以通过音速喷管控制和确定 [10], [13]。方程 (7) 是计算喷管流量公式。

$$q = \frac{pA^*}{\sqrt{\hat{R}T/\bar{\mu}}} cf(\gamma) \quad (7)$$

其中， $\bar{\mu}$  为裂解混合物的平均分子量，

$$f(\gamma) = \sqrt{\gamma \left( \frac{2}{1+\gamma} \right)^{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}}}, \quad \gamma \text{ 取 } 1.2.$$

图 9 (a) 是单位面积的流量随温度和驻留时间的关系。该图表明流量随裂解温度的增大而减小。这是由于随着裂解程度的增加，裂解混合物的平均分子量减小 (如公式 (7) 所示)，流量也相应减小。有趣的是，将图 9 (a) 的横坐标改为裂解度后，不同驻留时间的实验数据有明显的归一化，如图 9 (b) 所示。这说明裂解度可以作为确定流量的一个特征参数，而不是裂解温度。相关的流量标定结果将为建立和检验热裂解总包反应模型提供依据。

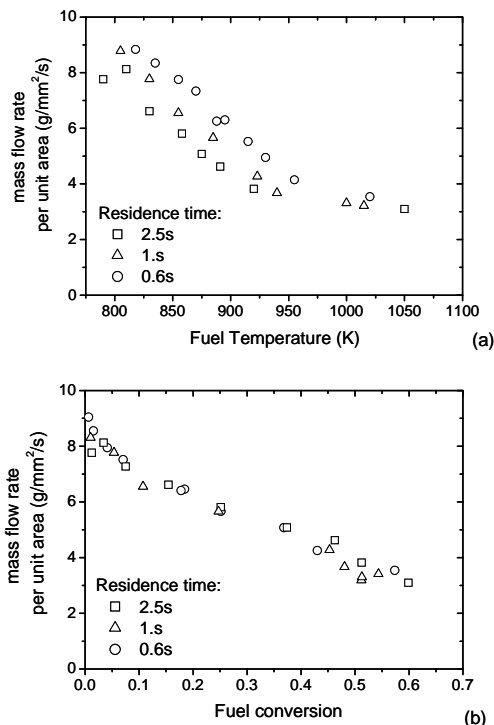


图 9 (a): 不同驻留时间下流量随裂解温度的变化; (b): 不同驻留时间下流量随裂解度的变化

## 4 结论

本文改进了煤油多级加热和温度测量系统，使得煤油裂解温度的变化 (时间、空间) 控制在 15K 以内; 同时测量了油温、壁温分布。这些措施有效地提高了裂解特性研究的准确度。

本文的主要结论有:

- 1) 大庆航空煤油的裂解基本上开始于 800K, 800 - 1000K 是裂解活跃区, 温度高于 1000K, 裂解趋于完成。
- 2) 煤油的裂解度受驻留时间的影响, 随着驻留时间的减小而减小。在目前的压力范围内, 受压力影响较小。
- 3) 裂解吸热能力并不总是随温度 (即裂解度) 的增加而增加, 在裂解度约 0.45 时出现极大值。本文获得的煤油最大化学热沉为 0.5MJ/kg。
- 4) 裂解吸热能力随着驻留时间的增大而明显减小, 在较大驻留时间和较高温度下, 甚至出现负值 (即反应放热)。这是由于驻留时间、裂解温度均改变了裂解产物成

分, 随着驻留时间和裂解温度的增加, 产物中的不饱和烃的比重不断降低。

- 5) 气态产物成分分析表明当裂解温度较大时裂解产物中小分子饱和烃的比重很大。比如, 甲烷的摩尔比可高达 50%。
- 6) 煤油流量的测量结果表明: 不同驻留时间的流量在裂解度坐标下有明显的归一化趋势, 这说明裂解度是确定流量的特征参数。

## 致谢

本文的研究得到了国家自然科学基金(编号: 10672169, 10742003)的资助。裂解产物成分分析得到了天津大学张香文教授的大力帮助; 煤油加热系统得到了李英、魏雪松、王景全和黄鹏等同志的技术支持。作者在此表示最衷心的感谢!

## 参考文献

1. Edwards, T. and Anderson, S., "Results of High Temperature JP-7 Cracking Assessment", AIAA-1993-0806
2. Stewart, J., Brezinsky, K., and Glassman, I., "Supercritical Pyrolysis of Decalin, Tetralin and n-decane at 700—800K. Product Distribution and Reaction Mechanism", *Combustion Science and Technology*, Vol.136, April, 1998, pp.373-390
3. Fan, X-J., Yu, G., Li, J-G., Lu, X-N., Zhang, X-Y., and Sung, C-J., "Combustion and Ignition of Thermal Cracked Kerosene in Supersonic Model Combustors", *Journal of Propulsion and Power* Vol.23 (2), pp. 317-324, 2007.
4. Fan, X-J., Zhong, F-Q, Yu, G., Li, J-G., and Sung, C-J., "Catalytic Cracking of Aviation Kerosene under Supercritical Conditions", AIAA-2008-5130
5. 朱玉红, 余彩香, 李子木, 米镇涛, 张香文, "航空燃料超临界热裂解过程中焦炭的形成", *石油化工*, 35 卷, 12 期, 2006
6. Linne, D. L. and Meyer, M. L., "Evaluation of Heat Transfer and Thermal Stability of Supercritical JP-7 Fuel," AIAA Paper 97-3041, 1997
7. Huang, H., Spadaccini, L. J., and Sobel, D. R., "Fuel-Cooled Thermal Management for Advanced Aero-engines," *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, Vol.126, pp. 284-293, 2004.
8. Lander, H., Nixon, A. C., "Endothermic Fuels for Hypersonic Vehicles", *Journal of Aircraft*, Vol.8, No. 4, pp. 200-207, 1971.
9. Zhong, F-Q., Fan, X-J., Yu, G., Li, J-G., Lu X-N., and Sung, C-J., "Heat Transfer of Aviation Kerosene at Supercritical Conditions", AIAA-2008-4615
10. 范学军, 俞刚, "大庆 RP-3 航空煤油热物性分析", *推进技术*, 第 27 卷, 第 2 期, 2006
11. Fisher, G. D. and Leland, T. W., "The Corresponding States Principle using Shape Factors", *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, Vol. 9, pp. 537-544, 1970
12. Edwards, T., "Cracking and Deposition Behavior of Supercritical Hydrocarbon Aviation Fuels," *Combustion Sciences and Technologies*, Vol. 178, 2006, pp. 307-334.
13. Fan, X-J., Yu, G., Li, J-G., Zhang, X-Y., and Sung, C. J., "Investigation of Vaporized Kerosene Injection and Combustion in a Supersonic Model Combustor," *Journal of Propulsion and Power*, Vol. 22, No. 1, pp. 103-110, 2006

# Experimental Study of Thermal Cracking of Aviation Kerosene under Supercritical Pressures

Fengquan Zhong Xuejun Fan Jing Wang

*LHD, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100190 People's Republic of China*

**Abstract** Thermal cracking of China No.3 aviation kerosene was studied experimentally under supercritical conditions relevant to regenerative cooling system for Mach-6 scramjet applications. A two-stage heated tube system with cracked products collection/analysis was used and it can achieve a fuel temperature range of 700—1100K, a pressure range of 3.5—4.5MPa and a residence time of approximately 0.6—2.5s. Compositions of the cracked gaseous products and the mass flow rate of the kerosene flow at varied temperatures and pressures were measured. It is found the cracking properties including fuel conversion, endothermic heat sink and compositions of the cracked products etc. vary significantly with the fuel temperature and the residence time. The endothermic heat sink was observed to give a peak at a fuel conversion of 45% and the peak value decreases with the residence time. Analysis of the compositions of the cracked products shows that thermal cracking is not selective and when temperature goes up, more saturated products were generated and the

endothermicity decrease. For the current cracking system, the maximum endothermic heat sink is 0.5MJ/kg, which is slightly lower than that of JP-7 at a conversion of 60%.

**Keywords** aviation kerosene, thermal cracking, supercritical, chemical heat sink, residence time