

航空煤油热裂解结焦实验

张枭雄, 侯凌云, 莫崇康, 董 宁
(清华大学 航天航空学院, 北京 100084)

摘 要: 为了避免航空煤油在高温流条件下主动热防护过程中的结焦沉积, 需要对航空煤油的热裂解和结焦沉积反应规律进行研究. 通过考察航空煤油在不同反应条件下气液相产物以及结焦量, 对航空煤油的热裂解结焦反应规律展开实验研究. 结果表明, 航空煤油中的烯烃组分的二聚反应和芳香烃的缩聚反应是导致结焦的重要反应. 随着温度的升高, 航空煤油的热裂解程度加剧, 且主要结焦反应速率加快, 因此航空煤油的结焦量随之上升, 甲烷、乙烯等小分子气相产物体积分数也随之升高, 液相产物中烷烃质量分数明显下降, 芳香烃质量分数上升. 压力的升高会导致工质在板内的停留时间增加, 从而使得结焦反应更多的朝正反应移动, 所以液相产物中芳香烃质量分数随压力的升高而明显增多.

关 键 词: 主动热防护; 航空煤油; 热裂解; 结焦沉积; 芳香烃

中图分类号: V312⁺.1 **文献标志码:** A

Experiment on thermal cracking coke of aviation kerosene

ZHANG Xiaoxiong, HOU Lingyun, MO Chongkang, DONG Ning
(School of Aerospace Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To reduce the coke deposition of aviation kerosene in the process of active thermal protection, some reaction principles of thermal cracking and coke deposition should be investigated. Thermal cracking and coke experiments were conducted to compare the difference of gaseous, liquid and coke amount under different conditions. The results showed that dimerization of olefins and condensation polymerization of aromatics were the main reactions in the coke process. With the enhancement of temperature, the reaction rates of dimerization and polymerization sped up, so the coke amount in the reactor was aggravated. Volumn fraction of gas products such as methane and ethylene increased. In the liquid products, mass fraction of alkane decreased but the aromatics mass fraction increased. The residence time of kerosene increased significantly with the growth of pressure, benefiting the coke formation and additional aromatics in the liquid products.

Key words: active thermal protection; aviation kerosene; thermal cracking; coke deposition; aromatics

随着飞行马赫数的提高, 空气总温逐步提升, 热问题成为高超声速飞行器动力面临的主要问题. 发动机中的原有空冷方案受到了极大挑战, 因此寻求新的冷却方式成为突破基于吸气式发动机为动力的高超声速飞行器的关键技术^[1-3]. 尽管航空煤油的吸热量比空气的吸热量增加了 3 倍以

收稿日期:2015-10-13
基金项目:国家自然科学基金(51176093)
作者简介:张枭雄(1989—),男,博士生,研究领域为碳氢燃料的主动热防护. E-mail:zhangxx14@mails.tsinghua.edu.cn
引用格式:张枭雄,侯凌云,莫崇康,等. 航空煤油热裂解结焦实验[J]. 航空动力学报,2017,32(6):1307-1312. ZHANG Xiaoxiong, HOU Lingyun, MO Chongkang, et al. Experiment on thermal cracking coke of aviation kerosene[J]. Journal of Aerospace Power, 2017, 32(6):1307-1312.

上,其冷却性能优越,但在高温环境中会不可避免地发生氧化以及热裂解反应,产生碳沉积,进一步受热结焦,这些结焦会带来如堵塞阀门和喷嘴,降低系统热交换效率等的不利影响,严重影响飞行安全^[4].因此控制航空煤油的结焦行为是碳氢燃料再生冷却以及长寿命高质量喷射雾化的关键^[5].

碳氢燃料的结焦机理十分复杂,且不同温度条件下生成焦炭的反应过程也不相同,Chin 等人^[6]认为碳氢燃料的结焦分为不同阶段:在燃油温度小于 297℃时,结焦的形成源于燃料中溶解的氧与燃料自身产生的自氧化裂解反应;当燃油温度高于 497℃时,结焦主要产生于燃料的直接热裂解.

Albright 等人^[7]提出烃类在金属管道的热裂解结焦过程主要分为 3 类:①金属催化结焦;②非催化结焦;③自由基结焦. Wickham 等人^[8]进一步对热裂解缩聚生焦过程进行研究,结果表明热裂解焦炭主要通过燃料中的烯烃类原料间发生 Diels-Alder 反应生成,发现 3 种能减少庚烷热裂解结焦量的添加剂.但是 Wickham 在实验中并未采用常规航空煤油进行热裂解结焦实验验证. Andresén 等人^[9]研究了 JP-8 燃料在高温裂解阶段的结焦过程,结果表明芳香烃在碳氢燃料在热裂解结焦过程起到重要作用. Hou 等人^[10]、Zhu 等人^[11]和 Jiang 等人^[12]实验研究了航空煤油以及正癸烷的热裂解以及传热过程,分别建立了一步总包反应以及二次热裂解反应动力学.朱锟等人^[13]和吴瀚等人^[14]综述了国内外航空煤油结焦研究现状,并通过实验讨论了不同反应条件对结焦的影响,但未对结焦的反应规律及机理进行相应研究.

本文研究以航空煤油 RP-3 作为研究对象,采用压差流阻法测量了燃料在高温流动条件下的结焦量,并根据燃料在高温条件下的产物进行定量化学分析,分析不同温度和压力下燃料的热裂解结焦过程反应规律.

1 实验系统与测量方法

1.1 实验系统

图 1 为实验系统示意图,整个实验系统可分为以下几个部分:燃料供应系统、反应器加热系统、压差测量系统、热参数采集系统和气液相产物收集系统.燃料在高温的平板反应器中进行热裂解反应,高温的产物经冷却后进入气液分离器进行气液分离,收集到的气相及液相产物将用于随后的产物分析;压差测量系统通过对平板反应器

实验前后压差测量而定量得到燃料的壁面结焦量.平板反应器采用电加热模拟加热热流达到所需反应温度,内有截面尺寸宽为 4 mm,高为 2 mm 的矩形槽道,槽道全长为 2866 mm,槽道相关尺寸如图 2 所示.

本文的实验条件为:燃料质量流量为 1 g/s;反应温度 450~700℃;反应压力为 1,3,5 MPa.

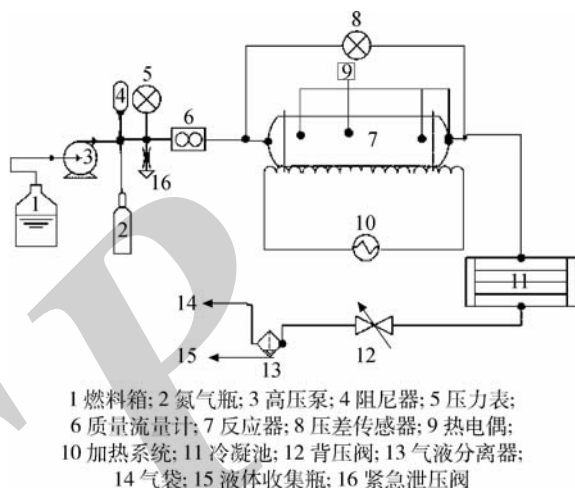


图 1 实验装置流程图

Fig. 1 Sketch of experimental setup

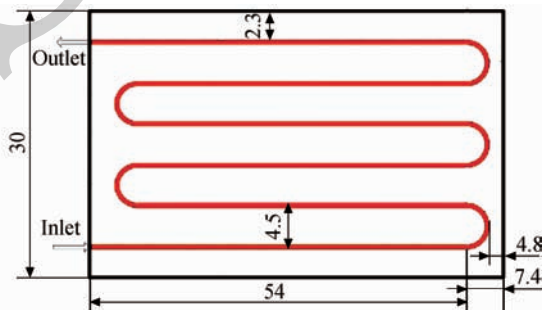


图 2 反应器尺寸图(单位:cm)

Fig. 2 Dimensions of reactor (unit:cm)

1.2 结焦量及气液相产物测量方法

本文的结焦特性测量基于压差流阻法,该方法能够考虑流动换热对燃料结焦行为的影响,相比于烧除法,该方法简单快速,不会对反应器造成破坏,并且可以重复使用.压差测量的设备为罗斯蒙特(ROSEMENT)3051S 型压差变送器,测量精度可达到 0.025%,设备在安装后经过精密调试,并通过补偿来消除设备的零点误差.其压差由下式计算得出:

$$\Delta p = \frac{8\mu L q_m^2}{\rho \pi^2 D^5}$$

式中 Δp 为反应器进出口压差(Pa); μ 为摩擦因

数; L 为反应器流动通道长度(m); q_m 为质量流量(g/s); ρ 为焦炭密度(g/cm³); D 为当量管径(m).

测量时,通过对实验前后的压差进行测量得出其管壁表面粗糙度的变化量,由于工质的流动在层流范围内,实验段进出口的压差变化与管壁表面粗糙度无关,造成压差变化的原因就是流道的水利直径发生了变化. 结焦量的计算参考美国空军的燃料热裂解实验,假设碳的密度为 1g/cm³ [15].

气相产物分析采用北京分析仪器厂生产的 SP-3430 型气相色谱仪;液相产物进行分析采用美国赛默飞世尔科技的 DSQ 型气相色谱-质谱联用仪,选用 AB-5MS 毛细管柱.

2 实验结果与分析

2.1 结焦量变化

表 1 给出了结焦量随燃料温度的变化规律,从表中可以看出,燃料的结焦量随燃油温度的升高而增加,当燃料温度 $t=510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,结焦量 m_{coke} 相对较小,仅 0.376 mg/cm^2 ,当量管径变化率 μ_d 仅 0.34% ,但当反应温度达到 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,燃料的结焦量 m_{coke} 迅速升高至 3.733 mg/cm^2 ,当量管径变化率 μ_d 上升到 3.51% ,比 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的壁面结焦量高出了近 10 倍. 当温度继续升高到 $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,燃料的结焦量 m_{coke} 升高至 12.36 mg/cm^2 ,当量管径变化率 μ_d 升至 9.75% ,比 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的壁面结焦量高出了近 4 倍.

表 1 不同燃料温度下的结焦量

Table 1 Coke amount of fuel with different temperatures		
$t/^{\circ}\text{C}$	$m_{\text{coke}}/(\text{mg}/\text{cm}^2)$	$\mu_d/\%$
510	0.376	0.34
600	3.733	3.51
680	12.36	9.75

2.2 燃料结焦规律分析

2.2.1 燃料及反应产物分析

图 3(a)给出了 RP-3 燃料的主要成分组成,其中质量分数在 4% 以上的成分共 10 种, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的质量分数最大,达到 14.63% , $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 的质量分数为 10.26% , $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 为 10.04% , $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 为 7.58% , $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$ 的质量分数为 5.74% .

碳氢燃料主要由正构/异构(链)烷烃、烯烃和环烷烃组成,不同族别的成分对燃料性质的影响也不同. 图 3(b)给出了 RP-3 烃族组成,从图中可见,RP-3 中族组成质量分数从大到小依次为链烷

烃、环烷烃、含氧组分、烯烃. 在高温下,上述 4 种烃族组成发生热裂解反应的相对活性从大到小依次为烯烃、含氧组分、链烷烃、环烷烃、烯烃反应活性强,在受热情况极易发生 β -键断裂反应,生成一个小分子烯烃和一个新的自由基,由于环烷烃环上的 C-C 键能要高于链烷烃的 C-C 键能,低温下不易与自由基相结合发生热裂解反应,因此其热裂解反应活性相对较低 [16-17].

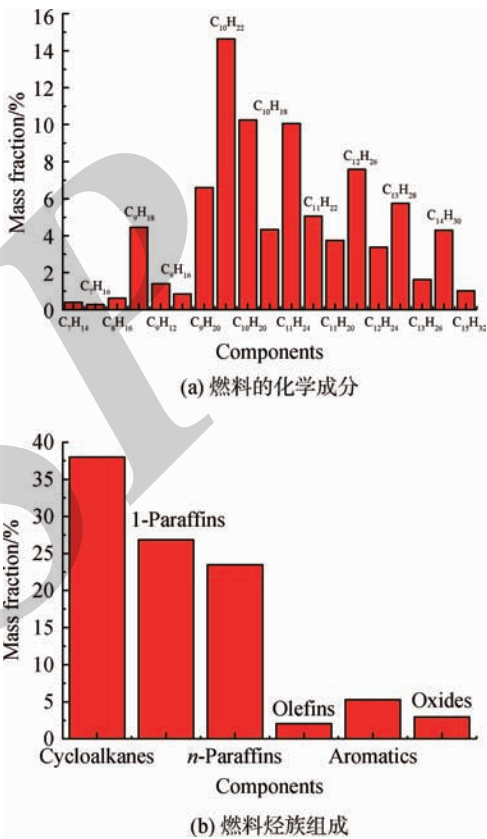


图 3 燃料的化学组成

Fig. 3 Chemical compositions of fuel

图 4(a)给出了超临界压力 3MPa 条件下 RP-3 燃料的热裂解反应中,主要气相组分的体积分数随燃料温度的变化关系,当燃料温度达到 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,已经有一定量的气相物质生成. 其中,甲烷的体积分数随着温度的升高呈升高趋势,甲烷是链烷烃发生热裂解反应的主要气体产物. 随着反应温度的升高,链烷烃的热裂解反应会加剧,而链烷烃在 RP-3 中的质量分数最大,其反应活性高于环烷烃,而链烷烃在高温下发生裂解反应时对甲烷的选择性要高于对乙烯和丙烯的选择性,因此甲烷的体积分数一直高于后两种物质. 乙烯和丙烯主要来源于部分链烷烃的热裂解和环烷烃的环断裂反应,图 4(a)中显示两者的体积分数随温度的升高而呈现先增后减的趋势,这是由于

在温度较低时,煤油的热裂解反应不太剧烈,小分子烯烃一经生成后,低温不足以促使大量的小分子烯烃发生特征反应,而当温度比较高时,达到烯烃二聚反应的温度后,部分烯烃就开始发生聚合反应生成芳香烃,因此乙烯和丙烯的体积分数反而会下降,这与图 4(b)中芳香烃的变化规律是一致的. 氢气主要来源于链烷烃的脱氢反应和环烷烃环脱氢反应,但是链烷烃中 C-H 键键能要远高于 C-C 键键能^[18],因此链烷烃对 C-H 断键反应的选择性要远低于对 C-C 断键反应的选择性,环烷烃对环脱氢的选择性同样低于对环断裂的选择性,因此氢气的体积分数较低,维持在 8% 左右变化.

剧,因此在检测到的液体产物中其质量分数明显下降;芳香烃随着燃油温度的升高而升高,但当燃油温度低于 550℃ 时该类成分在液相产物中所占的比重均较小,一旦反应温度高于 550℃,芳香烃质量分数急剧升高,在 628℃ 时芳香烃质量分数高达 72.6%,芳香烃主要来源于烯烃的特征反应——二烯合成和环烷烃环脱氢反应,在随着链烷烃和环烷烃的不断裂解生成小分子气态烃分子,而芳香烃则一经生成,基本全保留在液体产物中,因此其质量分数会明显升高. 芳香烃在高温下会继续反应生成多环芳烃,多环芳烃继续聚合就生成了焦炭,并极易附着在壁面.

2.2.2 热裂解结焦规律分析

由于碳氢燃料的热裂解过程主要集中在燃油温度 400~750℃ 之间,在这一温度范围内,由溶解氧所带来的氧化结焦已基本结束,而 750℃ 以下的温度基本没有乙炔的生成,因此这一阶段的结焦行为主要由碳氢燃料的热裂解过程所主导,图 5 给出了裂解液中主要芳香烃化合物(包括苯、甲苯和二甲苯以及多环芳烃)质量分数随燃料温度的变化规律. RP-3 裂解中的芳香烃质量分数随着燃油温度的升高急剧增加. 燃料裂解所生成的双环芳烃质量分数较高,三环芳烃质量分数几乎没有检测到,这主要是由于三环芳烃的沸点一般都在 350℃ 以上,超出了气相色谱-质谱联用仪的测试温度范围.

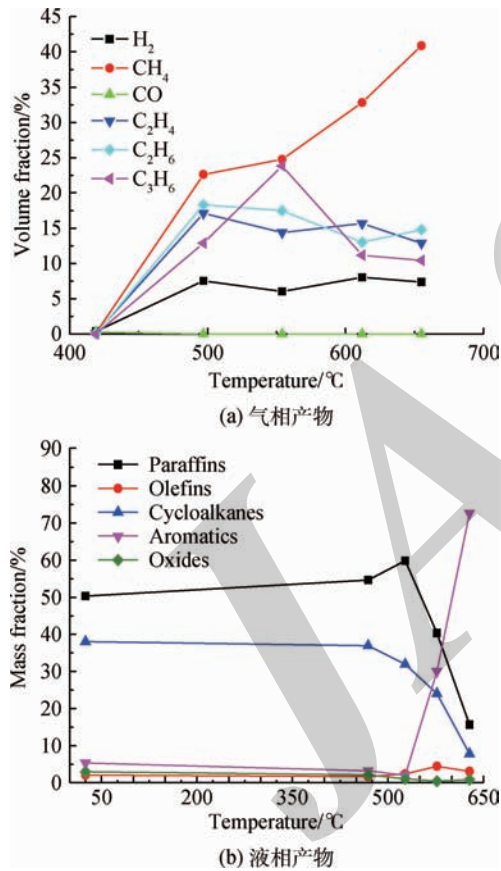


图 4 热裂解气液相产物成分分析
Fig. 4 Gaseous and liquid products with thermal cracking

液相产物中链烷烃和芳香烃类物质的变化规律呈现相反的变化规律,链烷烃的质量分数先升高后降低,并且在 550℃ 附近时达到顶点,链烷烃在 550℃ 之前主要发生 C-C 键断裂生成两个小分子烷烃,而部分小分子烷烃在相对低温下来不及继续发生裂解就被带出反应器外,所以在检测到的液体产物中其质量分数会稍微上升,但随着温度继续升高,链烷烃发生完全裂解的程度明显加

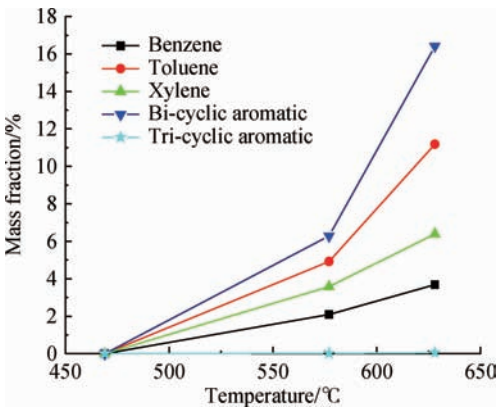


图 5 液相产物中的芳香烃质量分数
Fig. 5 Mass fraction of aromatics in the liquid products

图 6 是压力为 3 MPa,不同温度下环烷烃、直链烷烃、支链烷烃、烯烃、单环芳烃、双环芳烃、含氧物质随温度的变化. 从图中可以看到,液相组分在 527℃ 以前,主要成分是烷烃类、环烷烃和链烷烃的质量分数为 90% 左右,烯烃、芳香烃及含氧

烃类的质量分数很少。随着温度的进一步升高,单环芳烃的质量分数迅速增大,628℃时单环芳烃的质量分数高达 72.64%。环烷烃的质量分数随着温度的上升而下降,628℃时其质量分数降至 7.8%。链烷烃的质量分数则呈现先上升后下降的趋势。烯烃类和含氧类烃的质量分数很小,在整个升温段,质量分数都没有超过 4%,而且变化平缓。由此可见,随着温度的升高,芳香烃质量分数不断增加,在 577℃以后激增,这说明在超临界压力状态下,温度的上升有利于芳香烃的生成,而焦炭几乎全部由芳香烃的脱氢缩合反应生成。

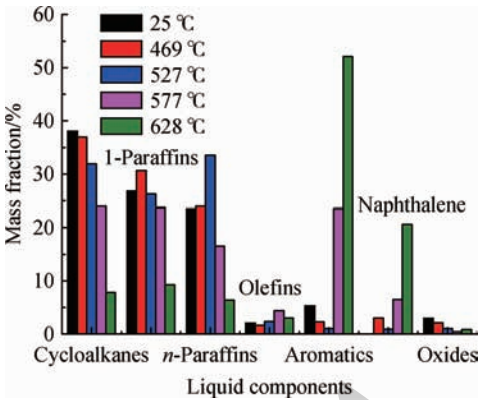


图 6 3 MPa 压力时不同温度下的液相产物组成
Fig. 6 Compositions of liquid products under pressure of 3 MPa at different temperatures

高温能促进结焦的原因主要包括如下几个方面:一是高温能促进链烷烃裂解生成烯烃的程度增加,而烯烃愈多,发生二烯合成生成芳香烃的程度就增加;二是高温能促进环烷烃脱氢反应生成芳香烃;三是芳香烃脱氢缩合反应速率随温度的升高而急剧增加。

图 7 为温度 580℃时不同压力下液相组分变化,随着压力上升,链烷烃和环烷烃的质量分数随之下降。苯的质量分数随压力增加则迅速上升,从 0.88%增加到 45.3%,取代烷烃成为主要组分;而萘及更加复杂的高分子烃类聚合物也出现了明显的增长,质量分数由原来的不到 1%增长到了 13.9%。烯烃的质量分数很少,始终少于 4.4%而且变化也不大;含氧烃类则变的更少。由此可见,压力的增加有利于芳香烃等大分子物质的生成,而芳香烃类物质为结焦的前驱物,芳香烃类物质质量分数的增加使得燃油管路易于生成结焦,不利于燃油冷却系统的换热性能和使用寿命。

高压促进结焦的主要原因如下:压力愈高,单位质量流量的燃料在板内的停留时间愈长。表 2 给

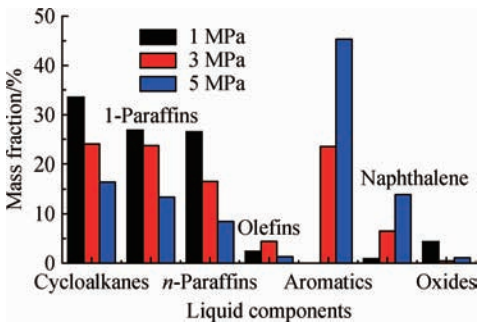


图 7 580℃温度时不同压力下的液相产物组成
Fig. 7 Compositions of liquid products under temperature of 580℃ at different pressures

表 2 580℃时不同压力下的停留时间分布
Table 2 Residence time distribution under temperature of 580℃ at different pressures

压力/MPa	密度/(kg/m ³)	停留时间/s
1	2.34	0.81
3	86.95	2.94
5	165.69	5.77

出了 580℃时 3 种反应压力下燃料在板内的停留时间.流动工质密度是根据 SUPERTRAPP 软件模拟 RP-3 组分计算得出.当压力从 1 MPa 上升到 5 MPa 时,燃料因密度的增加导致在板内的停留时间从 0.81 s 增加到 5.77 s.另一方面,由于板内体积是一定的,随着压力的升高,单位体积内气态分子与器壁间以及分子间的碰撞频率明显增大,进而使得各类化学反应速率加速,最终导致结焦量上升。

对于板内的芳香烃缩聚反应而言,芳香烃的质量分数远高于焦炭,因此反应时间的延长是必然会导致缩聚反应朝正反应方向移动,进而导致焦炭的生成量增加.因此结焦量会随着压力的升高而增大。

3 结 论

本文通过对不同温度和压力下航空煤油 RP-3 的热裂解结焦实验,获得如下规律:

1) 随着温度的升高,航空煤油热裂解程度加深,气相产物中小分子气体体积分数明显上升,液相产物中链烷烃和环烷烃的质量分数明显减少,而芳香烃类物质明显增多.温度升高,会加速烯烃的二聚反应生成芳香烃,环烷烃的脱氢环化生成芳香烃和芳香烃脱氢缩合生成多环芳烃.这 3 类反应均能促进结焦反应进行。

2) 随着压力的升高,液相产物中链烷烃和环烷烃的质量分数随之下降,芳香烃质量分数明显增加。压力的升高使得工质在板内的停留时间增加,压力从 1 MPa 升高到 5 MPa 时,停留时间从 0.81 s 增加到 5.77 s。这有利于缩聚反应朝正反应方向移动,进而导致结焦量增加。

参考文献:

[1] 蒋劲,张若凌,乐嘉陵.再生冷却超燃冲压发动机整机稳态热分析[J].航空动力学报,2009,24(12):2649-2654.
JIANG Jin, ZHANG Ruoling, LE Jialing. Steady thermal analysis of regeneratively cooled scramjet[J]. Journal of Aerospace Power, 2009, 24(12): 2649-2654. (in Chinese)

[2] 孙冰,郑力铭.超燃冲压发动机支板热环境及热防护方案[J].航空动力学报,2006,21(2):336-341.
SUN Bing, ZHENG Liming. Research of scram jet strut thermal environment and thermal protection scheme[J]. Journal of Aerospace Power, 2006, 21(2): 336-341. (in Chinese)

[3] 蒋劲,张若凌,杨样,等.超燃冲压发动机典型部件热防护[J].航空动力学报,2013,28(9):1921-1926.
JIANG Jin, ZHANG Ruoling, YANG Yang, et al. Thermal protection of scramjet typical components[J]. Journal of Aerospace Power, 2013, 28(9): 1921-1926. (in Chinese)

[4] 刘兴洲.中国超燃冲压发动机研究回顾[J].推进技术,2008,29(4):385-395.
LIU Xingzhou. Review of scramjet research in China[J]. Journal of Propulsion Technology, 2008, 29(4): 385-395. (in Chinese)

[5] 侯凌云,王慧,钟北京,等.超临界压力下乳化煤油传热性能数值研究[J].推进技术,2006,27(6):488-491.
HOU Lingyun, WANG Hui, ZHONG Beijing, et al. Numerical study on heat transfer characteristics of emulsified kerosene at supercritical pressure[J]. Journal of Propulsion Technology, 2006, 27(6): 488-491. (in Chinese)

[6] CHIN J S, LEFEBVRE A H, SUN F T Y. Temperature effects on fuel thermal stability[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1992, 114(2): 353-358.

[7] ALBRIGHT L F, MAREK J C. Coke formation during pyrolysis roles of residence time reactor geometry and time of operation[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1988, 27(5): 743-751.

[8] WICKHAM D, ALPTEKIN G, ENGEL J, et al. Additives to reduce coking in endothermic heat exchangers[R]. AIAA 99-2215, 1999.

[9] ANDRÉSEN J M, STROHM J J, SUN L, et al. Relation-

ship between the formation of aromatic compounds and solid deposition during thermal degradation of jet fuels in the pyrolytic regime[J]. Energy and Fuels, 2001, 15(3): 714-723.

[10] HOU L Y, DONG N, SUN D P. Heat transfer and thermal cracking behavior of hydrocarbon fuel[J]. Fuel, 2013, 103(1): 1132-1137.

[11] ZHU Y H, LIU B, JIANG P X. Experimental and numerical investigations on *n*-decane thermal cracking at supercritical pressures in a vertical tube[J]. Energy and Fuels, 2014, 28(1): 466-474.

[12] JIANG R P, LIU, G Z, ZHANG X W. Thermal cracking of hydrocarbon aviation fuels in regenerative cooling micro-channels[J]. Energy and Fuels, 2013, 27(5): 2563-2577.

[13] 朱锟,邓宏武,王英杰,等.超临界压力下航空煤油结焦换热综述及实验[J].航空动力学报,2010,25(11):2472-2478.
ZHU Kun, DENG Hongwu, WANG Yingjie, et al. Review and experimental study of the coke deposition and heat transfer characteristics of aviation kerosene at supercritical pressure[J]. Journal of Aerospace Power, 2010, 25(11): 2472-2478. (in Chinese)

[14] 吴瀚,邓宏武,徐国强,等.流动方式对航空煤油 RP-3 结焦的影响[J].航空动力学报,2011,26(6):1341-1345.
WU Han, DENG Hongwu, XU Guoqiang, et al. Effects of flow orientations on the coking characteristics of jet fuel RP-3[J]. Journal of Aerospace Power, 2011, 26(6): 1341-1345. (in Chinese)

[15] HUANG H, SOBEL D R, SPADACCINI L J. Endothermic heat-sink of hydrocarbon fuels for scramjet cooling[J]. AIAA-2002-3871, 2002.

[16] 钟北京,姚通,文斐.基于特征值分析的正癸烷骨架和总包简化机理[J].物理化学学报,2014,30(2):210-216.
ZHONG Beijing, YAO Tong, WEN Fei. Skeletal and reduced mechanisms of *n*-decane simplified with eigenvalue analysis[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2014, 30(2): 210-216. (in Chinese)

[17] 姚通,文斐,钟北京.煤油替代燃料燃烧反应骨架机理简化[J].工程热物理学报,2013,34(6):1170-1173.
YAO Tong, WEN Fei, ZHONG Beijing. Skeletal reduction of combustion mechanism of kerosene surrogate fuels[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(6): 1170-1173. (in Chinese)

[18] REYNIERS G C, FROMENT G F, KOPINKE F D, et al. Coke formation in the thermal cracking of hydrocarbons. 4. modeling of coke formation in naphtha cracking[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1994, 33(11): 2584-2590.

(编辑:陈 越)