

合成高密度烃类燃料研究进展

熊中强 米镇涛 张香文* 邢恩会

(天津大学化工学院 绿色合成与转化教育部重点实验室 天津 300072)

摘 要 本文对合成高密度烃类燃料的进展进行了总结,分别对多环烃类燃料、高张力笼状烃类燃料和添加纳米级微粒的燃料进行了评述。以烃类物质为原料,通过聚合、加氢、异构等工艺合成的多环高密度燃料拥有较高的能量密度和较佳的稳定性能,是目前高密度燃料的发展重点。高张力笼状烃类燃料和添加纳米级微粒的燃料拥有更大的密度(一般大于 $1\text{g}/\text{cm}^3$)和燃烧热值,是极具发展前景的新一代燃料。

关键词 高密度燃料 烃类燃料 合成燃料

中图分类号: TQ517.4 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2005)02-0359-09

Development of Synthesized High-Density Hydrocarbon Fuels

Xiong Zhongqiang Mi Zhentao Zhang Xiangwen* Xing Enhui

(Key Laboratory for Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Technology,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract The development of synthesized high-density hydrocarbon fuels, including naphthenic hydrocarbon, caged hydrocarbon and fuels with nanoparticles is summarized. Through polymerization, hydrogenation and isomerization, high-energy fuels with high density, high combustion value and good quality, are synthesized to satisfy the requirements of advanced aircrafts. The high-strain caged hydrocarbons and high-density fuels with nanoparticle additives are most promising candidate fuels, because of their higher density (usually over $1\text{g}/\text{cm}^3$) and combustion value.

Key words high-density fuels; hydrocarbon fuels; artificial fuels

一、引 言

随着现代高技术的发展,飞行器的速度、航程都有了极大的提高,同时对于其所使用的燃料系统也提出了更高的要求,其中最主要的是燃料的密度和燃烧热值。在飞行器体积一定的情况下,燃料密度越大则所能携带的燃料越多;而燃烧热值越高则单位体积燃料所提供的能量越大,对于提高飞行器的性能越有利。有报道称在使用高密度燃料后可使美国“战斧-”型导弹的射程增加 50%,运载能力提高 17%,且飞行器无污染。

高密度燃料一般多指密度大于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的燃料,其形态可以是液体或固体,组成可以是纯组分也可以是多种烃类的混合物。按照燃料的来源及密度

可分为大比重煤油、合成多环烃类燃料、高张力笼状烃类燃料和添加纳米级添加剂的胶体燃料,其密度范围分别为 $0.8\text{—}0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.9\text{—}1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 和大于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

大比重煤油主要成分是烷烃、环烷烃类物质^[1,2],其生产工艺简单、成本低但受原油组成的限制密度最大约为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$,燃烧热值最高约为 37MJ/L,且热安定性较差,如美国 JP-8 燃料最高使用温度仅为 160℃,不能满足日益发展的高速飞行器的要求。

合成高密度烃类燃料主要以烃类物质为原料,通过聚合、加氢、异构化、分离提纯等工艺过程得到^[3]。通过选用不同原料、采用不同合成方法可得到密度大、热值高、热安定性更好的燃料,因而越来越

收稿: 2004 年 1 月, 收修改稿: 2004 年 3 月

*通讯联系人 e-mail: zliuying @public.tpt.tj.cn

越受到各国的重视^[4]。对烃类物质的密度研究发现,其密度依照链烷烃、单环烃、芳香烃、双环烃、多环烃到立方烷类化合物的顺序增加,如丁烷、环戊烷、十氢萘、四氢双环戊二烯和多金刚烷的密度分别为 $0.579\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.746\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.931\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.946\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.09\text{g}/\text{cm}^3$ 。因此研究合成新型、由多个封闭环平

面组成、具有空间立体构型的烃类燃料是获得高密度燃料的非常有效的途径。同时由于烃类物质的重量燃烧热值非常接近,因此在密度提高的同时体积燃烧热也有了较大的提高。表 1 所示为一些单环、双环、三环和四环化合物的物理性质。

表 1 环状碳氢化合物的有关物理性能^[5]

Table 1 Relevant properties of naphthenic hydrocarbons

compound	gravity (g/cm^3 , 15.6)	freezing point ()	viscosity (cps, - 34.4)	combustion value	
				MJ/L	MJ/kg
A. monocyclic naphthenes					
<i>n</i> -propylcyclohexane	0.7936	- 95	2.34 (- 25)	34.45	43.41
isopropylcyclohexane	0.8063	- 89.4	—	35.01	43.42
<i>n</i> -butylcyclohexane	0.7992	- 75	2.93 (- 20)	34.70	43.42
B. dicyclo naphthenes					
hydrindana	0.8627 ^{a,20/4}	- 44.4	7.74	36.80	42.66
methylhydrindana	0.8757 ^b	< - 59.4	9.47	36.96	42.21
ethylhydrindana	0.8774 ^b	< - 59.4	11.2	37.63	42.88
isopropylhydrindana	0.8804 ^b	< - 59.4	12.7	37.11	42.15
<i>cis</i> -decalin	0.8967	- 42.8	—	38.31	42.73
<i>trans</i> -decalin	0.870	- 30.6	—	37.07	42.61
1-methyldecalina	0.8857 ^b	—	15.1	37.78	42.66
2-methyldecalina	0.8691 ^b	—	11.1	36.95	42.51
1-ethyldecalina	0.8871 ^b	—	22.0	37.90	42.73
2-ethyldecalina	0.8811 ^b	- 71.1	22.0	37.65	42.73
1- <i>n</i> -propyldecalina	0.8854 ^b	—	—	37.85	42.75
1-isopropyldecalina	0.8938 ^b	< - 59.4	—	38.29	42.84
1- <i>n</i> -butyldecalin	0.8897 ^b	< - 56.7	126.0	38.16	42.90
dimethyldecalina	0.8768 ^b	< - 59.4	22.6	37.57	42.85
bicyclopentyl	0.8701 ^b	- 37.2	4.22	37.03	42.56
bicyclohexyl	0.8838	—	solid	37.99	42.98
2-methylbicyclohexyl	0.884 ^{c,20/4}	- 26.7	—	38.04	43.03
	0.895 ^{d,20/4}	- 10	—	38.83	43.38
dimethylbicyclohexyl	0.8838	—	163 (- 53.9)	37.75	42.71
2-isopropylbicyclohexyl	0.893 ^{c,20/4}	- 8.9	—	38.84	43.50
	0.904 ^{d,20/4}	—	—	38.90	43.03
C. tricyclo naphthenes					
9-methylperhydrofluorene	0.9355 ^b	< - 59.4	86.9	39.74	42.48
perhydrophenanthrene	0.9322 ^b	- 45.6	—	39.27	42.12
D. tetracyclic Naphthenes					
3-ethylperhydropyrene	0.9850 ^b	- 3.9	solid	41.39	42.02
dimethanodecalin	1.0065	—	—	42.42	42.15

^amixed isomer ^bcalculated from volume combustion value and weight combustion value

^clow-boiling isomer ^dhigh-boiling isomer ^e20/4 = hydrocarbon density (20)/water density(4)

从表中数据看出,随着化合物环数增多,其密度增大、冰点上升、粘度增大,但重量燃烧热值变化很小,稍有降低,而随着密度的提高体积燃烧热值增大;同一化合物被不同取代基取代后,冰点和粘度差别很大;同类物质顺、反异构体物理性质不同。由于多环高密度燃料具有较大的密度和较高的体积燃烧热值,并能通过改变取代基种类、空间结构形式来调

变其物理性能,因此人工合成高密度燃料显示出了非常优越的性能。

二、双环类高密度燃料

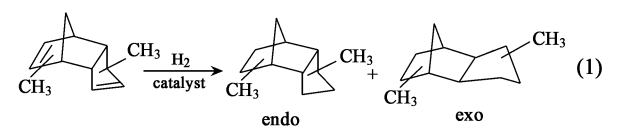
表 2 所示为几种双环类高密度燃料的物理性质。这几种燃料的共同点是以纯物质为原料(JP-10、RJ-4-I、RJ-5 的原料分别为双环戊二烯、二甲基双

环戊二烯、降冰片烯),通过聚合、加氢、异构化、分离提纯等步骤获得。

表 2 几种高密度燃料性质^[6]

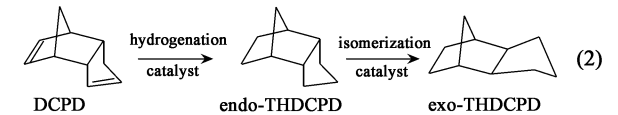
Table 2 Properties of some high density fuels ^[6]				
No.	RJ-4	RJ-4-I	RJ-5	JP-10
gravity(g/cm ³)	0.92—0.94	0.936	1.08	0.94
flash point()	60—79.4		95	54
freezing point()	-10	-29	0	-79
viscosity (mPa·s, -18)	30		400	37
combustion value (MJ/L)	39.0	39.9	43.8	39.6

在双环类高密度燃料的研制过程中,RJ-4 的研制具有比较大的意义。这种燃料由二甲基双环戊二烯通过加氢得到,其反应如式 1 所示。



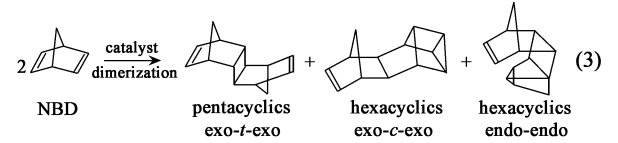
同 JP-4 和 JP-5 相比,RJ-4 燃烧热值提高了 16%,达到 39.0MJ/L,同时拥有更加适宜的闪点。但 RJ-4 也存在着一定的缺陷,从式(1)中可以看出,RJ-4 燃料为两种异构体(endo-桥式、exo-挂式)组成的混合物,其中桥式结构有着比挂式结构更高的凝固点,导致其使用受到限制;同时由于两种异构体的存在,导致不同批次间生产的燃料重现性差、性能不稳定。为此对 RJ-4 进行了异构化处理,使其中的桥式结构组分转化为挂式结构组分,得到燃料 RJ-4-I(其组成为纯挂式二甲基四氢双环戊二烯),这是一种高密度、高燃烧热值、低温性能良好的液体燃料。

JP-10^[7-12] 燃料同 RJ-4-I 燃料类似,它由双环戊二烯通过加氢、异构化、分离提纯得到,其反应方程式如下:



与 RJ-4 不同的是,通过原料双环戊二烯加氢得到的是以桥式结构(endo-THDCPD)为主的产物,其熔点为 77,常温下为固体状态,不能作为液体燃料使用,必须经过异构化反应得到挂式结构(exo-THDCPD)异构体。同 RJ-4-I 相比,RJ-10 拥有更好的低温性能(冰点-79,比 RJ-4-I 低 50),其适用范围也更加广泛,且燃烧热值相对 RJ-4-I 更高。

RJ-5 是现在公布密度最高的燃料^[13],其密度为 1.09g/cm³,燃烧热值 44MJ/L,与 JP-10 相比有很大提高,RJ-5 燃料的结构为全氢降冰片二烯二聚体。通过环戊二烯和乙炔合成的降冰片二烯(NBD),经过聚合反应可以得到几种高碳氢比、稠环烃混合物——二聚降冰片二烯,其中五环挂-反-挂式质量分数为 10%—20%,六环挂-挂式为 16%—22%,六环桥-桥式为 55%—75%,反应如式 3 所示。



降冰片二烯的聚合反应最初采用光化学反应方式进行,如采用 150W 灯照进行反应^[14],原料降冰片二烯 催化剂 = 1 000 1,反应 37h 后其转化率达到 99%。聚合产物为多种异构体的混合物,该混合物由约 14 种五环、六环、七环异构体组成,其中五环异构体熔点较高,不希望它生成,而六环的桥-桥式、挂-挂式异构体低温性能较好。

由于降冰片二烯二聚体的异构体非常多,而其中能够直接作为燃料使用的只是其中几种异构体。对于其加氢产物的异构化反应又难于进行,转化率低且物料损失严重,这些导致燃料 RJ-5 成本很高,其使用也一直受到制约。Salomen 等^[15]采用光催化反应,反应时间 144 h,二聚降冰片二烯收率 88%,产物为纯 exo-trans-exo 二聚体,凝固点 63.5。此外 Arnold^[16]也通过光化学反应,192h 后二聚降冰片二烯收率 23%,产物为纯 endo-trans-exo,凝固点 38.5,常温下为固体。而另一些研究显示^[17],采用常压聚合方式,以 Cr()/SiO₂ 作为催化剂进行聚合反应,降冰片二烯转化率达到 84%,产物为 3 种异构体的混合物:exo-trans-exo、exo-trans-endo 和 endo-trans-endo,含量分别为 85%、13%、2%。其中含量最多的组分 exo-trans-exo 可以在乙醇溶液中通过重结晶提纯。这些方法为降冰片二烯的应用以及新型高密度燃料的开发提供了可能。

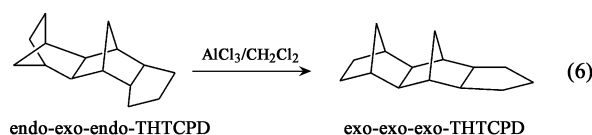
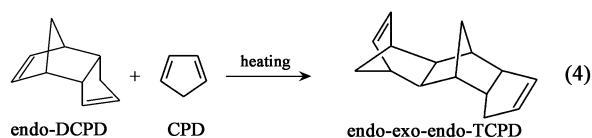
另一种性能优异的燃料是 H-COT 二聚物^[18]。H-COT 二聚物是环辛四烯二聚体经过加氢、异构化得到的产物。该燃料密度为 1.09g/cm³、燃烧热值 45.33MJ/L、冰点为 -30—60,单位体积燃烧热值比 RJ-5 高 3.5%,这是目前文献报道的体积燃烧热值最高的、室温下为液体的燃料。环辛四烯的二聚体有 6 种立体空间异构体,在催化加氢后,异构化

时很容易得到固体产物,因此可以推断,要合成一种液体 H-COT 二聚物燃料将是非常困难的,公开文献未见合成方法的报道。

三、三环类燃料^[13,19-24]

对于环烃类燃料的研究发现,随着燃料平均碳原子数和环数的增加,燃料的密度、燃烧热值等都有一定的提高,因此多环烃类燃料的研究受到了各国重视。早在上世纪 70 年代,美国 Shell、Ashland 等公司就开始寻找密度和能量与 RI-5 相当、低温性能优于 RI-5、成本较低的高密度燃料。如利用环戊二烯和甲基环戊二烯聚合得到的共三聚物,经过加氢、异构化制得燃烧热值大于 41.83MJ/L 的燃料,但是其冰点、粘度较高;此外,还有将双环戊二烯与丁二烯、异戊二烯共聚,制得冰点小于 -40℃、密度大于 0.92g/cm³、燃烧热值大于 39.3MJ/L 的燃料;利用双环戊二烯、甲基双环戊二烯、丁二烯、四氢化茚经过聚合、加氢、异构化合成四环 $[7.3.1.0^{2,7}.1^{7,11}]$ 十四烷衍生物,它们的密度均在 1g/cm³ 左右,冰点小于 -70℃,燃烧热值大于 41.84MJ/L,是一类优良的高能燃料。

近年来以双环戊二烯为原料合成的环戊二烯三聚物及其加氢、异构化产物,因具有超过 1g/cm³ 的密度和较高的燃烧热值,可以作为单一燃料或添加剂和其它燃料混用,引起了人们的重视,其反应过程如式 4—6 所示。



环戊二烯三聚物是通过环戊二烯和双环戊二烯之间的 Diels-Alder 反应合成,一般采用热聚合而无需催化剂。Gebhart 等^[21]以 C₅ 馏分中双环戊二烯为原料,在一个管式反应器中高收率地连续获得了三聚环戊二烯,且产物中基本消除了四聚物、五聚物等

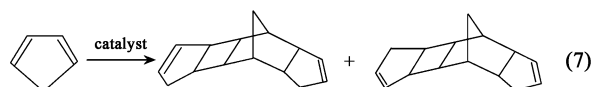
高聚物的生成。美国 Sun 公司以双环戊二烯为原料经过热聚、加氢、异构化制备了挂式四氢三环戊二烯^[13],产品经高分辨率气相色谱和质谱分析,90% 以上是 endo-exo-endo-四氢三环戊二烯。Burdette 等^[23]也进行了三环戊二烯的合成实验,它是以双环戊二烯为原料,在密闭反应器中聚合获得含有三聚物、四聚物、五聚物的混合物,不需分离直接进行催化加氢,加氢产物经过精馏分离得到四氢三环戊二烯,然后再进行异构化以改善其低温性能,所得产物四氢三环戊二烯性质如表 3 所示。

表 3 四氢三环戊二烯性质^[23]

Table 3 The property of tetrahydrotricyclopentadiene^[23]

formula	gravity (g/cm ³)	flash point ()	freezing point ()	viscosity (mPa·s)	comb. value (MJ/L)
C ₁₅ H ₂₂	1.038 (> JP-10, 10%)	121	-40	37(20) 97(0) 510(-20)	43.38 (> JP-10, 9.5%)

有研究还以环戊二烯为原料合成三环戊二烯^[24]。其反应为:将一定量的二乙酰丙酮钯、三苯磷溶解于乙腈溶液,加入到环戊二烯-乙酸溶液中。在 100℃ 反应 4 h,三环戊二烯收率达到 70%,其产物经过核磁共振检测发现只有两种异构体,其反应过程如式 7 所示,但是对于这种反应方式得到的三环戊二烯还没有加氢后作为高密度燃料应用的报道。



四、金刚烷类燃料

美国还把金刚烷衍生物作为高密度燃料^[16,25,26],其性能如表 4 所示。

表 4 金刚烷类燃料性能

Table 4 Properties of adamantane fuels

fuels	average carbon number	gravity (g/cm ³)	flash point ()	pumping temp. ()	comb. value (MJ/L)
RF-1	12	0.922	74	> -60	38.92
RF-2	14	0.988	82	-45	41.07
RF-3	16	1.028	126	-28	42.60
RF-4	18	1.090	—	25	44.22

上表中 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。从上表

中可以看出,随着平均碳原子数增加,燃料比重、闪点、最低泵送温度和净燃烧热值均增大。上述一金属烷衍生物、二金属烷衍生物和三金属烷衍生物均是含各种烷基取代基的混合物。该类燃料不是通过合成得到,而是 Mobil 公司油气生产中的少量副产物,虽然对于其大规模的应用有较大的限制,但由于其具有较大的密度和高燃烧热值,同样受到了各国

研究机构的重视。

五、混合配制燃料

合成燃料有很好的性能,但也存在一些缺陷,如有些燃料密度、燃烧热值高而冰点过高,这可通过不同燃料之间互相配制或在燃料中加入添加剂改性,得到满足特定性能要求的燃料。

表 5 部分混合燃料性质^[6]
Table 5 Properties of some mixing fuels^[6]

fuel	composition	gravity (g/cm ³)	flash point ()	viscosity (cst, - 40)	freezing point ()	combustion value (MJ/L)
JP-9	80 % RJ-5 + 20 % <i>n</i> -butylbenzene	1.028	338	150	< - 40	43.12
	90 % RJ-5 + 10 % <i>n</i> -butylbenzene	1.046	370	78(0)	< - 40	44.27
	80 % RJ-5 + 20 % decalin	1.034	349	430	< - 40	43.48
	90 % RJ-5 + 10 % tetralin	1.061		118	< - 40	44.88
JP-9	20 % —25 % RJ-5 + 65 % —70 % JP-10 + 10 % —12 % methylcyclohexane	0.94	158	26	< - 85	39.75
SF-60	80 % RJ-5 + 20 % <i>i</i> -butylbenzene	1.020	313	163	< - 40	43.12
RJ-6	60 % RJ-5 + 40 % JP-10	1.02	140	400(- 54) 40(- 18)	- 40	42.96
PF-1		0.900—0.930	60	40(- 54)	- 65	39.00





由于 RJ-5 燃料燃烧热值高、密度大而价格昂贵,因此对于 RJ-5 与其它燃料的混配研究较多。如为了适应空射型、海射型和陆射型导弹对所使用燃料性能的不同要求,以不同燃料为基础,通过与 RJ-5 互相混配,研制出 JP-9、SF-60、RJ-6、PF-1 等一系列不同用途的高密度燃料,如表 5 所示。这些燃料均拥有较好的性质:密度大于 0.9g/cm³、燃烧热值大于 39.0MJ/L,且拥有较好的低温性能。其中 PF-1 燃料由 JP-10 和一种降闪剂复配而成,是一种闪点、冰点很低的燃料。由于降低闪点的同时造成了燃料密度和体积燃烧热值下降,因此再通过添加 RJ-5 增加混合燃料的密度、燃烧热值。

六、高张力笼状环烃类燃料

近年来美国除了致力于已有高密度烃类燃料的改性及应用以外,开始研究新的燃料体系,其中高张力笼状烃类化合物的研究是热点之一^[25]。这类化合物不仅具有较大的密度(一般大于 1g/cm³)和较高的碳氢比,同时由于在合成过程中通过拉紧 C—H 键角至 90 度或 60 度,使化合物具有立方体或四面体的结构,从而向化合物中引入张力能量,使其具有更高的燃烧热值,如表 6 所示。在这类分子中一旦某一个键被打破,整个分子就很快破碎而释放出很大的能量。这类高张力烃类化合物主要是一些立方

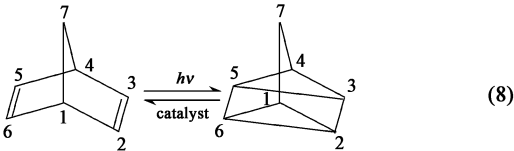
烷、二氢盆式苯衍生物和烷烃二聚体,它们具有比 JP-10、RJ-4 更高的燃烧热值。

表 6 部分高张力烃类燃料性质^[27]
Table 6 Properties of some high strained hydrocarbon fuels^[27]

fuel	cubane	tetrahedrane	quadricyclane	dihydrobenzvalene
structure				
strain energy (kJ/mol)	693.9	560.7	392.9	334.7

1. 四环烷

四环烷可以通过降冰片二烯经过光化学反应异构化得到,如式 8 所示。这一反应是可逆的,最初用作储存太阳能的反应^[28—30],其储能量达到 96.6kJ/mol,现在由于四环烷所具有的高张力性能,对于它作为高能量密度燃料的应用也受到了重视。



研究表明^[31—40],在光照能量的作用下降冰片二烯的一个双键(C₂-C₃ 或 C₅-C₆)首先断裂,形成自由

基正离子过渡态^[38],然后再同另一对双键断裂后的电子结合成键生成四环烷。反应前后 C_1-C_2 、 C_1-C_7 以及 C_2-C_6 键缩短而 C_2-C_3 键伸长,键角 $C_6-C_1-C_2$ 变小而 $C_1-C_7-C_4$ 增大,整个化合物呈现四面体结构。Smith^[41]在 Hanovia 550W 光反应器中进行降冰片二烯异构化为四环烷的反应,使用 1L 二乙醚、180g 降冰片二烯和 8g 苯乙酮,在氮气保护情况下搅拌 36—48 h,得到四环烷 126—145g,收率达到 70%—80%。

由于降冰片二烯对于波长大于 250nm 的光波没有吸收,因此对于光敏感剂的研究也受到了重视^[42,43]。研究发现铜甲基喹啉络合物可以作为光敏感剂使用,使用它作为催化剂时反应物系对于波长大于 300nm 的光波都有较大的吸收。此外对于含有降冰片二烯聚合物的异构化反应也有一些研究^[44—46],如使用四氢呋喃作溶剂,在 365nm 波长光线照射下可以将聚合物中的降冰片二烯异构化为四环烷。

2. 三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷

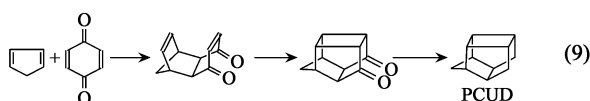
三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷^[25]也是一种拥有高张力的物质,它的合成是首先通过光降解作用制得盆式苯,再用肼还原而成。盆式苯很不稳定,具有非常大的重排为苯的趋势,因而不能直接作为燃料使用,通过盆式苯加氢生成三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷后就变得相当稳定。此外在研究中还发现,三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷还拥有许多其它高张力类物质所没有的优良性能,如大部分高密度燃料当合成物质的密度提高时,其重量能量反而下降,但三环[2.1.1.0^{5,6}]己烷是密度和重量能量同时增加的化合物。

3. PCU 烯烃

除以上几种高张力物质外,在高张力笼状烃类燃料的研究中,PCU 烯烃 (pentacycloundecane, PCU) 二聚体 $C_{22}H_{24}$ 的合成同样引人注目^[47—51]。

Stedman 以及 Marchand 在研究中分别合成出了一种高张力笼状烷烃^[52—57]——五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷 ($C_{11}H_{14}$, PCUD)。他们首先通过环戊二烯与对苯二醌的 Diels-Alder 双烯加成反应,得到的产物在 Hanovia medium pressure Hg 灯照射下发生双烯成环反应,最后在碱性溶液中发生还原反应得到产物 PCUD,反应过程如式 9 所示。该物质具有很高的密度 (1.239g/cm^3),但是由于挥发性高,影响了其作为燃料直接使用。

在保留 PCUD 优异的密度、能量性质的前提下,为了克服其挥发性高的缺陷,一些研究人员在



PCUD 合成的基础上合成了一种分子式为 $C_{22}H_{24}$ 的化合物,而依照不同合成方式,可以得到不同的 $C_{22}H_{24}$ 异构体,如图 1 中所示。a1、a2、a3、a4 是 Marchand 等利用 $C_{11}H_{12}$ 的酮通过低价的 Ti 催化剂,催化还原聚合得到,该混合物的燃烧热值(计算值)为 11.9MJ/mol 。Segal 等^[50]测定了 4 种异构体混合物的性质:密度 $1.23—1.35\text{g/cm}^3$,比热 $2.168\text{J/(g} \cdot \text{K)}$,摩尔生成焓 408kJ/mol ,熔点 178°C 。反应产物用己烷作溶剂重结晶,可以将 a1 异构体分离出来,经测定熔点为 214°C ,由单晶 X 射线衍射数据可以计算出其晶体密度为 1.28g/cm^3 。b1、b2 是 PCUD 与三氟乙酸加成后,在碱性条件下水解、氧化、还原而得到的。其中 b1 的晶体密度为 1.29g/cm^3 ,熔点为 114°C ,而 b2 熔点却只有 74°C 。同时美国的研究人员通过 TiCl_4 的催化还原二聚反应也合成出了分子式为 $C_{22}H_{24}$ 的高张力多环烷烃,如 c1、c2 所示。该反应收率 65%,产物为摩尔比 1:1 的两种异构体,通过在石油醚中重结晶可分离出单一的异构体 c1,其熔点为 246°C ,X 射线结构分析为内消旋体,同时计算出该异构体的密度为 1.30g/cm^3 。对于另外一种异构体

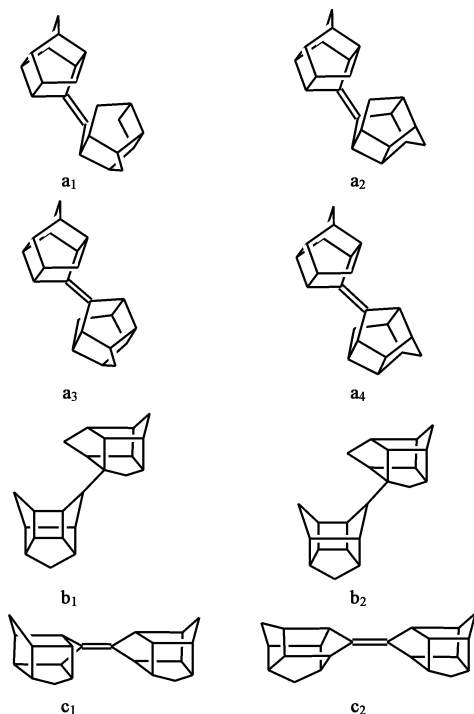


图 1 化合物 $C_{22}H_{24}$ 的构型

Fig. 1 Structure of $C_{22}H_{24}$

c2, 分离后测得其熔点为 186 °C, 利用 X 射线衍射来测定其晶体结构时, 研究人员发现晶体衍射数据计算所得出的晶体密度为 1.27 g/cm³, 比 c1 异构体低。

此外研究人员还合成了甲基取代的 PCU 二聚体 C₂₄H₂₈, 它是由 64 种异构体组成的混合物, 密度 1.2—1.3 g/cm³, 其中一种物质的结构如图 2 所示。常温下该混合物为蜡状固体, 同 PCU 二聚体相比, 甲基 PCU 二聚体熔点降低 55 °C, 且可在航空煤油中大量溶解, 含量可达到 22 % (wt), 因此甲基 PCU 二聚体可以作为添加剂增加燃料密度和燃烧热值。

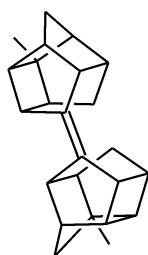


图 2 甲基 PCU 二聚体的一种异构体

Fig. 2 Structure of methylated PCU alken dimer

高张力烃类物质由于成本高、合成方法复杂因而很少能够直接作为燃料使用。因此研究人员进行了较多这类物质同其它燃料混配的研究, 如在燃料中添加立方烷 (cubane)^[58-60]。立方烷的生成热为 601.9 kJ/mol, 张力能为 693.9 kJ/mol, 密度为 1.29 g/cm³。有文献报道, 当通常的碳氢燃料中加入 30 % 的立方烷后, 体积能量密度增加约 14 %。四环烷^[61] (quadricyclane) 张力能为 392.9 kJ/mol, 密度为 0.98 g/cm³, 在燃料中添加四环烷后, 推进剂的比冲显著增加, 氧化剂与燃料的重量比减少, 推进剂密度增大, 减少了火箭发射时的总体负荷。

利用富勒烯 C₆₀ 和 C₇₀ 来提高燃料的体积燃烧热值也有研究^[27], 在相稳定剂存在下富勒烯在喷气燃料 (如 JP-10) 中的含量范围可以从 15 % 到 85 % (wt), 但燃料的性能指标还没有过报道。由于富勒烯化合物中含有易于气化或升华的碳原子, 其不仅以挥发性大的分子形式存在, 而且通常为固体, 易与烃类燃料形成悬浮液, 对燃料性能造成影响, 对此可以通过改变分子的结构以满足对燃料的要求。如要改变其燃烧特性, 可制成含烷基、炔基、氨基、联胺基、亚硝基、偶氮基、过氧基等基团的富勒烯衍生物; 而如要改变其在烃类燃料中的溶解性以及所制成燃料的冰点、流变性、密度, 可向富勒烯分子中引入氮、氧、硫原子以及直链、支链烷基等基团制得具有不同性能

的富勒烯衍生物。

由上述例子看出, 高张力环烃类化合物由于具有很高的分子张力和密度, 可显著提高燃料的密度、体积燃烧热值, 虽然目前仍处于研究阶段, 但是随着研究的进展和成本的下降, 必将会成为未来新一代的液体高密度燃料。

七、添加纳米级粒子高能物质的燃料^[6, 62, 63]

烃类燃料的密度通常不超过 1.0 g/cm³, 而通过添加更高密度的含能物质来提高其密度是研究合成高密度燃料的一个有效途径。一些元素以及它们的盐如铝、碳、硼、碳化硼等, 不仅具有较高的燃烧热值, 而且拥有相对高的密度 (如碳粉密度为 1.5—1.8 g/cm³), 因此将这类物质引入烃类燃料中制成浆状或凝胶状燃料可以增加燃料体积能量、密度。资料显示美国大力神火箭在原使用的混肼-50 燃料中添加金属化合物后其推力增大 10 %。图 3 所示为添加纳米级微粒子后对于燃料体系能量变化的影响。从图中可以看出, 随着粒子添加量的增加, 燃料燃烧热值呈显著上升趋势。

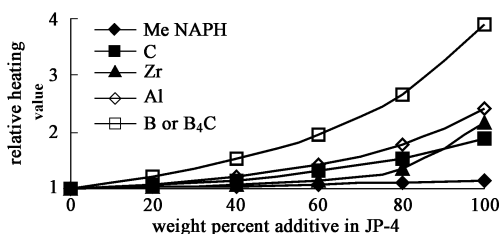


图 3 添加固体成分后燃料热值增加量

Fig. 3 Increasing energy content by addition of solid components

对于高能物质的添加方式也有较多研究, 可以采用凝胶加入的方式, 如苯乙烯、丁二烯共聚物、Shell 公司的专利产品“ALMB-2”聚合物等。

纳米燃料不仅拥有更大的密度和燃烧热值, 同普通液体燃料相比还拥有其它一些优点, 如在发生渗漏等事故时拥有更高的安全性。部分胶体燃料属于触变胶体^[64], 即在一定的剪切速率作用下, 胶体表现粘度减小, 而撤除剪切应力或剪切速率时, 胶体又恢复原来的表现粘度, 这个过程是可逆的。对于胶体推进剂来说, 触变性很重要, 触变性使胶体推进剂有可能成为液体, 即可以通过改变剪切粘度而改善燃料体系的可控性、改善推进剂供应过程和向燃烧室喷注。

纳米添加剂燃料虽然有许多优点,但是同样也存在着一些不足之处,如成本高、合成工艺复杂、点火较难、纳米微粒的添加困难等。由于以上一些原因,至今这种燃料仍然停留在实验室研究阶段,没有真正用于应用之中。

八、结 语

高密度烃类燃料的合成研究是化学工业研究的重要领域。多环烃类燃料是合成高密度烃类燃料的最主要组成部分,它通过烃类物质的聚合、加氢、异构化等可以获得性能优异的燃料。同时合成过程中可以通过选用不同原料,采用不同过程以改善燃料性能,满足特定要求,同传统燃料大比重煤油相比密度更大、燃烧热值更高、性能更好。高张力笼状烃类燃料和添加纳米级微粒的燃料由于引入了张力能、高能微粒,因而密度、燃烧热值有了进一步提高,是极具发展前景的新型燃料,为合成高密度燃料开辟了新的途径。

参 考 文 献

- [1] Frankenfeld J W, Hastings T W, Lieberman M, et al. NASA CR-159480
- [2] 杰尼索夫 E T, 柯瓦列夫 T. 喷气燃料的氧化及其抑制 (Oxidation & Antioxidation of Jet Fuel) (常汝楫译). 北京: 烃加工出版社, 1987
- [3] 张香文 (Zhang X W). 天津大学化工学院博士论文 (Ph D Thesis of School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University), 2003
- [4] Stribich R C, Lawrence J. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2003, 70: 339—352
- [5] Tsai C H. Novel Synthetic Approaches to Advanced Jet Fuels. The University of Utah, 1990
- [6] Chung H S, Chen C S, Kremer R A, et al. Energy & Fuels, 1999, 13(3): 641—649
- [7] 米镇涛 (Mi Z T), 杨军 (Yang J), 李家玲 (Li J L) 等. 燃料化学学报 (Journal of Fuel Chemistry and Technology), 1997, 25(6): 492—497
- [8] Shi H C, Shu C C, Chung S T, et al. J. Chin. Inst. Chem. Engrs., 1997, 28(3) 175—182
- [9] Navratilova M, Sporka K. Applied Catalysis A: General, 2000, 203: 127—132
- [10] Howe S C, Norton R V. US 4 270 014, 1981
- [11] Chickos J S, Hillesheim D, Nichols G, et al. J. Chem. Thermodynamics, 2002, 34: 1647—1658
- [12] Li G K, Zhi C T, Jie X, et al. J. Chem. Thermodynamics, 2003, 35: 1897—1904
- [13] 周劲松 (Zhou J S), 冯渐超 (Feng J C), 张志勇 (Zhang Z Y) 等. 化学推进剂与高分子材料 (Chemical Propellants & Polymeric Materials), 2003, 1(2): 17—21
- [14] Monti F, Alberici F, Cassar L. US 5 076 813, 1991
- [15] Salomen R G, Kochi J K. Tetrahedron Letters, 1973, 27: 2529—2532
- [16] Arnold D R, Trecker D J, Whipple E B. Journal of the American Chemical Society, 1965, 87: 2596—2602
- [17] Wu M M, Xiong Y. US 5 545 790, 1996
- [18] Wattimena F. US 4 086 282, 1978
- [19] Boulton J R, Kremer R A. US 5 446 222, 1995
- [20] Yuasa H, Matsuno M. US 4 762 092, 1988
- [21] Gebhart H J, Makin E C. US 3 701 812, 1972
- [22] Kumar A, Pawar S S. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2004, 208: 33—37
- [23] Burdette G W, Schneider A. US 4 401 837, 1983
- [24] Arno B, Wilhelm K. Angew. Chem., 1985, 24(4): 314—315
- [25] Chen C S, Schramm S E, Wentzek S E. US 5 397 488, 1995
- [26] Shen D M, Wu M M. US 5 345 020, 1994
- [27] 张香文 (Zhang X W), 米镇涛 (Mi Z T), 李家玲 (Li J L). 火炸药学报 (Chinese Journal of Explosive & Propellants), 1999, 22(4): 41—45
- [28] 郭忠诚 (Guo Z C), 笕有仙 (Da Y X), 刘汉范 (Liu H F). 太阳能学报 (Acta Energiae Solaris Sinica), 1986, 7(2): 213—218
- [29] Takanori A, Yoshiharu I, Akihisa Y, et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2003, 202: 31—39
- [30] Mitsuhiro N, Hiroshi H, Tetsuji F, et al. Journal of Organometallic Chemistry, 2004, 689: 997—1005
- [31] Yuichi I, Kenji M, Osamu K. Journal of Molecular Structure (Theochem), 1998, 434: 59—66
- [32] Helms A M, Caldwell R A. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 358—361
- [33] Foresman J B, Gordon M H, Pople J A. J. Phys. Chem., 1992, 96: 135—149
- [34] Raghavachari K, Haddon R C, Roth H D. J. Am. Chem. Soc., 1983, 105: 3110—3114
- [35] Kleger F, Zeller H. US 5 076 183, 1991
- [36] Cuppoletti A, Dinnoenzo J P, Godman J L, et al. J. Phys. Chem. A, 1999, 103(51): 11253—11256
- [37] Zhi L, Anderson S L. J. Phys. Chem. A, 1998, 102(46): 9202—9212
- [38] Cromack K R, Werst D W, Barnabas M V, et al. Chemical Physics Letters, 1994, 218: 485—491
- [39] Harel Y, Adamson A W. J. Phys. Chem., 1987, 91(4): 901—904
- [40] Bach R D, Schilke I L, Schlegel H B. J. Org. Chem., 1996, 61(14): 4845—4847
- [41] Smith C D. Organic Syntheses, 1971, 51: 133—136
- [42] Rosi M, Sgamellotti A, Franceschi F, et al. Inorg. Chem., 1999, 38: 1520—1522
- [43] Franceschi F, Guardigli M, Solari E, et al. Inorg. Chem., 1977, 36: 4099—4107
- [44] Takashi I, Haruo O, Fumihiko M. Reactive & Functional Polymers, 1996, 30: 17—25

- [45] Nishino H, Nakamura A, Terada M, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 147: 1—14
- [46] Wang X S, Zhang B W, Cao Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1996, 96: 193—198
- [47] Marchand A P, Zope A, Zaragoza F, et al. *Tetrahedron*, 1994, 50(6): 1687—1698
- [48] Marchand A P, Deshpande M N, Reddy G M. *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*, 1989, 34: 946—954
- [49] Marchand A P, Reddy S P, Rajapakse D, et al. *J. Org. Chem.*, 1990, 55(11): 3493—3498
- [50] Pethe S, Livingston T, Segal C, et al. *Combust. Sci. Tech.*, 1998, 132: 17—35
- [51] 邢恩会(Xing E H), 米镇涛(Mi Z T), 张香文(Zhang X W). *火炸药学报*(*Chinese Journal of Explosive & Propellants*), 2004, 27(2): 13—16
- [52] Stedman R J, Miller L S, Davis L D, et al. *J. Org. Chem.*, 1970, 35(12): 4169—4175
- [53] Marchand A P, Allen R W. *J. Org. Chem.*, 1974, 39(11): 1596—1596
- [54] Reardon W C, Wilson J E, Trisler J C. *J. Org. Chem.*, 1974, 39(11): 1596—1601
- [55] Marchand A P, Suri S C, Earlywine A D, et al. *J. Org. Chem.*, 1984, 49(4): 670—675
- [56] Marchand A P, Reddy G M. *Tetrahedron Letters*, 1990, 31(13): 1811—1814
- [57] Segal C, Shyy W. *Journal of Energy Resources Technology*, 1996, 118: 180—186
- [58] Yuasa H, Matsuno M, Imai H. US 4 604 490, 1986
- [59] Yuasa H, Matsuno M, Imai H. US 4 804 795, 1989
- [60] Cheng S S, Liou K F. US 5 220 085, 1993
- [61] Nichols R, McKelvey T A. US 5 616 882, 1997
- [62] Burdette G W. Presentation at the 16th JANNAF Combustion Meeting, Monterey, CA. 1979
- [63] 李俊贤(Li J X). *化学推进剂与高分子材料*(*Chemical Propellants & Polymeric Materials*), 2003, 19(1): 1—7
- [64] 禹天福(Yu T F), 许宏(Xu H). *导弹与航天运载技术*(*Missiles and Space Vehicles*), 2002, 4: 59—65