

添加高能纳米硼颗粒的高密度液体碳氢燃料研究

裴慧霞¹, 鄂秀天², 张磊², 邹吉军², 张香文^{2*}

(1. 山西潞安煤基合成油有限公司, 山西 长治 046103;

2. 天津大学化工学院, 先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要:高能颗粒已用于固体推进剂中,但用于液体燃料则面临颗粒沉积等问题。通过表面改性可使纳米颗粒分散在液体碳氢燃料中。采用三正辛基氧膦对硼颗粒进行表面改性,考察了改性颗粒在燃料中的分散稳定性以及对燃料密度、能量和黏度的影响。结果表明,表面改性能够减少硼颗粒的团聚和沉降,使其较稳定地分散在高密度燃料(HD-03,密度为1.03 g/mL)中;燃料的密度和体积热值显著提高,保持液体状态并具有良好流动性。当添加质量分数为10%和60%颗粒时,燃料密度分别为1.12 g/mL和1.33 g/mL,体积能量分别为49.7 MJ/L和69.8 MJ/L,动力粘度为33 mPa·s和87 mPa·s。

关键词:化学工艺;高密度燃料;含能颗粒;表面改性;悬浮燃料

中图分类号:TJ55

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0111-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.026

Study on high-density liquid fuel containing energetic nanoparticles

PEI hui-xia¹, E Xiu-tian-feng², ZHANG Lei², ZOU Ji-jun², ZHANG Xiang-wen^{2*}

(1 Shanxi Lu'an Coal To Liquid Co., Ltd., Changzhi 046103, China; 2. Key Laboratory of Advanced Fuel and Chemical Propellant of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Energetic particles have been used in solid propellant to improve the energy, but adding such particles in liquid fuel is still challenging due to the precipitation of heavy particles. The possibilities of modifying the surface of boron nanoparticles (NPs) and adding them into high density fuel HD-03 as energetic additives are explored. Trioctylphosphine oxide is used as surface ligand. The effects of dispersion stability, density, energy and viscosity of the NPs-containing fuel are investigated. It is found that the surface modification can inhibit the contact and agglomeration of NPs and make them disperse in liquid fuel like HD-03 stably. The density and volumetric energy of the fuel increase significantly. It can flow freely like pure liquid fuel and has relatively low viscosity at room temperature. By adding 10wt% and 60wt% of NPs, the density are 1.12 g/mL and 1.33 g/mL, the volumetric energy are 49.7 MJ/L and 69.8 MJ/L, and the viscosity are 33 mPa·s and 87 mPa·s, respectively.

Key words: chemical technology; high-energy liquid fuel; nanoparticle; surface modification; suspension fuel

碳氢燃料广泛应用于各种航空航天发动机,燃料性能(尤其是能量和密度)是决定飞行性能(包括航程、航速和有效载荷等)的关键因素之一。高密度燃料能够在不增加燃料箱尺寸的情况下提供更多的能量,是低成本快速提高飞行性能的重要燃料^[1-4]。高密度燃料无法从石油中直接获得,需要采用化学方法人工合成,如美国的RJ-4、RJ-5、RJ-7、JP-9、JP-10和俄国的T-10,以及金刚烷类和高张力笼状燃料^[5-13]。目前,RJ-5在液体碳氢燃料中具有最高的密度和体积热值,分别为1.08 g/mL和44.9 MJ/L,但其冰点在0°C,而且成本较高,难以

满足实际应用要求^[1,5-6]。合成高密度燃料的冰点和黏度随着密度的增加而急剧增加。因此,采用化学合成进一步提升燃料密度和体积热值已十分困难,需要新的途径来制备密度更高的液体燃料。

将高能颗粒如铝、硼、碳添加到燃料中的方法已经应用在固体推进剂中,但是向液体燃料中添加高能颗粒仍然面临巨大挑战:必须使密度很大的固体颗粒分散在液体燃料中,保证在一定时间内不聚集、沉降。解决这个问题的关键在于:一是对固体颗粒表面进行改性,使其与碳氢燃料兼容^[14-15];二是采用密度相对较大的液体燃料,减少固体颗粒与燃料

收稿日期:2016-06-16

作者简介:裴慧霞(1980-),女,硕士研究生,主要从事特种油料的研究,peihui Xia145@163.com;张香文(1964-),男,博士,教授,主要从事燃料化学研究,通讯联系人,zhangxiangwen@tju.edu.cn。

的密度差异。目前对于固体颗粒改性的报道较少。Sabourin 等^[16]向硝基甲烷中加入氢氧化铝、氧化硅和官能化的石墨烯以形成胶体,并且证实添加石墨烯可显著提高甲烷的点火和燃烧。郭永胜等^[17]采用改性的非晶态纳米 Ni-B 颗粒催化 JP-10 裂解。笔者制备了油胺改性的纳米 Pt 和 Pd 颗粒,催化 JP-10 燃料裂解吸热反应^[18-19]。但是,这些工作中纳米颗粒的添加量最高仅为 100 $\mu\text{g/g}$ 左右,对燃料能量的增益甚微。

本实验室科研人员前期合成了密度达 1.03 g/mL 的高密度燃料 HD-03(主要成分为挂式四氢三环戊二烯)^[8-13]。为进一步提高燃料的能量和密度,将探讨添加高能颗粒的可行性。选择价格相对便宜、体积热值较高的硼颗粒作为研究对象,将其表面改性后加入到 HD-03 中,测试颗粒的分散稳定性、燃料的密度和动力黏度,计算体积能量等参数,期望为相关研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:纳米硼,30 nm,质量分数为 99%,北京嘉安恒科技有限公司生产;三正辛基氧磷,质量分数为 98%,阿拉丁试剂有限公司生产;HD-03,质量分数为 95%,实验室自制。

主要仪器:TGA-50 热重分析仪,日本 shimadzu 公司生产;TG-20 型离心机,长沙英泰仪器有限公司生产;Nano ZS 型纳米粒度分析仪,马尔文仪器有限公司生产;NDJ-79 型旋转黏度仪,成都市苏净科学器材有限公司生产;JA3003/0.001 g 精密电子天平,上海景迈仪器设备有限公司生产;DH-204 电热恒温干燥箱,天津市中环实验电炉有限公司生产。

1.2 实验过程

在氩气气氛中,将一定量的纳米硼粉、三正辛基氧磷和甲苯加入到烧瓶中,在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下加热回流 6 h,离心分离,80 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 24 h 后得到表面改性的硼颗粒。将硼颗粒加入到 HD-03 中并超声 1 h,用于分散稳定性和燃料性能测试。

2 结果与讨论

2.1 硼颗粒在燃料中的分散稳定性

热重分析表明,硼颗粒表面的三正辛基氧磷质量分数为 9%,说明颗粒表面已经被化学改性。同时,由于表面保护剂的质量分数很低,不会对硼颗粒的密度和结构造成影响。表面改性的颗粒可均匀分散在碳氢燃料中,而未经改性的硼颗粒不到 1 h 就全部沉降,说明表面改性极大地提高了硼颗粒在燃料中的分散稳定性。

(上接第 110 页)

(3)高酸原油的脱酸率随着原油在超重力机中循环次数的增加而增加,原油多次通过超重力机与脱酸剂进行反应有利于脱酸。

参考文献

- [1] Tomczyk N A, Winans R E, Shinn J H, et al. On the nature and origin of acidic species in petroleum. I. detailed acid type distribution in a california crude oil[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(6): 1498 - 1504.
- [2] 段永锋,彭松梓,申明周,等.高酸原油溶剂脱酸工艺研究[J].石油化工腐蚀与防护, 2009, 26(6): 28 - 30, 33.
- [3] 侯祥麟.中国炼油技术[M].北京:中国石化出版社, 2001.
- [4] Shen M, Li C, Cui X. A study on the deacidification of high-acidity crude oil by combined solvents[J]. Petroleum Science and Technology, 2011, 29(10): 1000 - 1008.
- [5] 郑盟主,戴俊峰,袁宏强,等.高酸原油脱酸工艺条件优化[J].石油化工应用, 2016, 35(5): 135 - 138.
- [6] 刘洁莹,马向荣,党睿,等. Zn-Ni-Al-LDHs 催化剂的制备及其催化酯化高酸原油脱酸[J]. 工业催化, 2014, 22(7): 555 - 558.
- [7] Rodgers R P, Mckenna A M, Chem A. Petroleum analysis[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4665 - 4687.
- [8] 刘涛,戴立顺,牛传峰,等.高酸原油加氢改质技术研究[J].石油炼制与化工, 2009, 40(2): 1 - 4.
- [9] Liu T, Dai L S, Niu C F, et al. Study on the hydro-upgrading of highly acidic crude oils[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2009, 40(2): 1 - 4.
- [10] 王为然,赵少游,檀玉玉.高酸原油热分解脱酸裂化技术的开发及工业应用[J].石油炼制与化工, 2015, 46(11): 35 - 41.
- [11] 李林英.醇氨法脱除劣质原油中的环烷酸研究[J].广州化工, 2015, 43(3): 111 - 112, 121.
- [12] 刘有智.超重力撞击流-旋转填料床液-液接触过程强化技术的研究进展[J].化工进展, 2009, 28(7): 1101 - 1108.
- [13] 陈建峰.超重力技术及应用:新一代反应与分离技术[M].北京:化学工业出版社, 2003: 1 - 11.
- [14] 徐华臣,杨俊杰,陈江,等.一种从重质润滑油馏分中分离环烷酸的方法:中国专利, 1070182A[P]. 1993 - 03 - 24.
- [15] GB/T 18609—2011.原油酸值的测定 电位滴定法[S].北京:中国标准出版社, 2011.
- [16] Burns J R, Ramshaw C. Process intensification: Visual study of liquid maldistribution in rotating packed beds[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(8): 1347 - 1352. ■

针对含质量分数 30% 颗粒的 HD-03 燃料,测试了固体颗粒在燃料中的稳定性。在长期放置过程中,原本分散在燃料中的颗粒逐渐沉降到底部。为计算燃料中和沉降的固体颗粒质量分数,取出一定体积的上层悬浮液,蒸发燃料,干燥后准确称量固体颗粒的质量,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着放置时间的增加,燃料中的颗粒逐渐减少,而沉降的颗粒逐步增多,1~2 周之间出现明显的沉降,但之后体系趋于稳定,沉降增加不多。静置 6 周后,仍有约质量分数 15% 的颗粒分散在 HD-03 中。

表 1 放置不同时间和不同速度离心后的上层悬浮液中硼颗粒的质量分数

离心转速/($r \cdot \min^{-1}$)	0	3000	6000	8000	
上层悬液硼质量分数/%	30.00	30.00	13.20	9.40	
静置时间/d	0	3	7	14	42
上层悬液硼质量分数/%	30.00	24.17	23.16	15.09	12.84

采用加速离心的方法测试了固体颗粒在燃料中的稳定性,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,转速为 3 000 r/min 时,离心 10 min 后没有任何沉淀;当转速达到 6 000 r/min 时,离心 10 min 后有一半的颗粒分散在上层燃料中;而当转速高达 8 000 r/min 时,仍然有 9.4% 的颗粒稳定存在于燃料中。

利用粒度分析仪分析了固体颗粒在燃料中的颗粒尺寸分布,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,未经处理的硼颗粒在超声分散 1 h 后,仍有 70% 的颗粒尺寸超过 190 nm,远远大于原料的 30 nm,说明颗粒在燃料中发生了严重的团聚,分散稳定性很差。表面改性颗粒的尺寸分布在 10~50 nm;经过 8 000 r/min 离心后,上层悬浮液中的颗粒粒径分布也在 10~40 nm 之间,与原料颗粒尺寸相吻合。这说明表面改性能够抑制固体颗粒之间的接触和聚集,避免生成大颗粒,进而提高在燃料中的分散稳定性。

表 2 未改性硼颗粒、改性硼颗粒及其离心后在 HD-03 燃料中的粒径分布

粒径/nm	未改性硼颗粒/%	改性硼颗粒/%	离心后硼颗粒/%
10~20	30	10	20
20~30	5	20	75
30~40	0	30	5
40~50	0	25	0
50~60	0	10	0

60~70	0	5	0
70~80	0	0	0
80~90	0	0	0
90~100	0	0	0
100~200	15	0	0
200~300	35	0	0
300~400	15	0	0

2.2 添加硼颗粒的燃料的密度和热值

燃料密度和热值是评价高密度燃料性能的关键指标。采用密度瓶称重的方法测试燃料密度,取 3 次测试的平均值。添加不同质量分数硼颗粒后 HD-03 燃料的密度如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着硼颗粒质量分数的增加,燃料的密度呈线性增长趋势。当添加颗粒质量分数为 10% 时,燃料密度从纯 HD-03 的 1.03 g/mL 增加至 1.12 g/mL,高于目前密度最高的 RJ-5 燃料;当颗粒质量分数为 30% 时,燃料密度为 1.22 g/mL;而当颗粒质量分数为 60% 时,燃料密度达到 1.33 g/mL,比纯 HD-03 提高 29%,比目前应用的 HD-01 燃料(密度为 0.93 g/mL,主要成分为挂式四氢双环戊二烯)提高 36%。

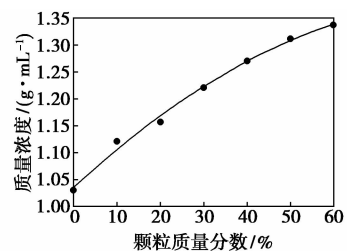


图 1 添加不同质量分数硼颗粒后 HD-03 燃料的密度

表 3 添加不同质量分数硼颗粒后 HD-03 燃料的质量和体积热值

硼质量分数/%	0	10	20	30	40	50	60
体积热值/($\text{kJ} \cdot \text{L}^{-1}$)	44.1	49.7	53.2	58.0	62.3	66.5	69.8
质量热值/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	42.8	44.4	45.9	47.5	49.0	50.7	52.2

根据硼的质量热值($58.5 \text{ MJ/kg}^{[14]}$)和 HD-03 的质量热值($42.8 \text{ MJ/kg}^{[13]}$)计算燃料的质量热值,并根据密度计算体积热值,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,燃料的质量热值和体积热值均随硼质量分数的增加而增加,而且体积热值比质量热值增加更快。当硼颗粒质量分数为 10% 时,体积热值为 49.7 MJ/L ,比 RJ-5 提高 11%。当颗粒质量分数为

60%时,质量热值和体积热值分别达到 52.2 MJ/kg 和 69.8 MJ/L,体积热值较 HD-03 增加了 58%,比 HD-01(体积热值为 39.6 MJ/L)提高 76%。

2.3 添加硼颗粒的燃料的黏度

黏度也是评价液体燃料性能的一个重要参数,利用旋转黏度计测试了 25℃ 下燃料的动力黏度,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,燃料的动力黏度随着硼颗粒质量分数的增加而增加,但出现了几个明显的变化阶段。纯 HD-03 的动力黏度为 29 mPa·s,当颗粒质量分数为 10% 和 20% 时,黏度分别为 33 mPa·s 和 46 mPa·s,增长幅度不大。而当颗粒质量分数从 20% 增加到 30% 时,黏度出现线性增加,达到 65 mPa·s。当颗粒质量分数进一步增加时,黏度的增加又变得缓慢,当颗粒质量分数为 60% 时,黏度为 87 mPa·s。这说明添加表面改性颗粒对燃料的黏度影响不大,仍然保持液体燃料的流动状态。

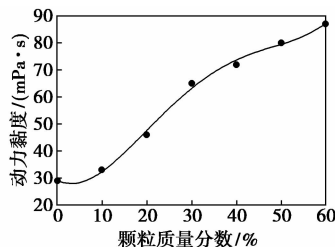


图 2 添加不同质量分数硼颗粒后 HD-03 燃料的动力黏度

3 结论

探索并验证了通过添加高能固体颗粒来大幅提高液体燃料的密度和能量的可行性。采用三正辛基氧磷对硼纳米颗粒进行表面改性可以减少颗粒的团聚和沉降,提高颗粒在液体燃料中的分散稳定性。燃料的密度和能量随着固体颗粒质量分数的增加而增加,添加质量分数为 10% 颗粒时,燃料密度和热值分别为 1.12 g/mL 和 49.7 MJ/L,较 HD-03 和 HD-01 分别提高 9%、13% 和 14%、26%。当颗粒质量分数达到 60% 时,燃料的密度和体积能量分别达到 1.33 g/mL 和 69.8 MJ/L。燃料的黏度随着颗粒质量分数的增加而增加,添加质量分数 10% 和 60% 颗粒的燃料动力黏度分别为 33 mPa·s 和 87 mPa·s。

参考文献

[1] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, *et al.* Recent developments

in high-energy density liquid hydrocarbon fuels [J]. *Energy Fuels*, 1999, 13: 641 - 649.

- [2] Wilson G R, Edwards T, Corporan E, *et al.* Certification of alternative aviation fuels and blend components [J]. *Energy Fuels*, 2013, 27: 962 - 966.
- [3] Hui X, Kumar K, Sung C J, *et al.* Experimental studies on the combustion characteristics of alternative jet fuels [J]. *Fuel*, 2012, 98: 176 - 182.
- [4] Sibi MG, Singh B, Kumar R, *et al.* Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-THD-CPD [J]. *Green Chem*, 2012, 14: 976 - 983.
- [5] 邹吉军, 张香文, 王莅, 等. 高密度液体碳氢燃料合成及应用进展 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 411 - 415.
- [6] 邹吉军, 郭成, 张香文, 等. 航天推进用高密度液体碳氢燃料: 合成与应用 [J]. *推进技术*, 2014, 35(10): 1419 - 1425.
- [7] Huang M Y, Wu J C, Shieu F S, *et al.* Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts [J]. *J Mol Catal A Chem*, 2010, 315: 69 - 75.
- [8] Kim J, Han J, Kwon T S, *et al.* Oligomerization and isomerization of dicyclopentadiene over mesoporous materials produced from zeolite beta [J]. *Catal Today*, 2014, 232: 69 - 74.
- [9] Zou J J, Xiong Z, Zhang X, *et al.* Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/ γ -Al₂O₃ amorphous catalyst [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 4415 - 4420.
- [10] Li Y, Zou J J, Zhang X, *et al.* Product distribution of tricyclopentadiene from cycloaddition of dicyclopentadiene and cyclopentadiene: A theoretical and experimental study [J]. *Fuel*, 2010, 89: 2522 - 2527.
- [11] Wang L, Zou J J, Zhang X, *et al.* Rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene using acidic ionic liquid: Synthesis of diamondoid fuel [J]. *Energy Fuel*, 2011, 25: 1342 - 1347.
- [12] Wang L, Zhang X, Zou J J, *et al.* Acid-catalyzed isomerization of tetrahydrotricyclopentadiene: Synthesis of high-energy-density liquid fuel [J]. *Energy Fuels*, 2009, 23: 2383 - 2388.
- [13] 王磊, 张香文, 邹吉军, 等. 密度大于 1 的高密度液体碳氢燃料合成及复配研究 [J]. *含能材料*, 2009, 17(2): 157 - 160.
- [14] Perez J P L, McMahon B W, Anderson S L. Functionalization and passivation of boron nanoparticles with a hypergolic ionic liquid [J]. *J Propul Power*, 2013, 29: 489 - 495.
- [15] Yetter R A, Risha G A, Son S F. Metal particle combustion and nanotechnology [J]. *Proc Combust Inst*, 2009, 32: 1819 - 1838.
- [16] Sabourin J L, Dabbs D M, Yetter R A, *et al.* Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion [J]. *ACS Nano*, 2009, 3: 3945 - 3954.
- [17] Guo Y, Yang Y, Fang W, *et al.* Resorcinarene-encapsulated Ni-B nano-amorphous alloys for quasi-homogeneous catalytic cracking of JP-10 [J]. *Appl Catal A: General*, 2014, 469: 213 - 220.
- [18] E XTF, Zhang Y, Zou J J, *et al.* Oleylamine-protected metal (Pt, Pd) nanoparticles for pseudohomogeneous catalytic cracking of JP-10 jet fuel [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 12312 - 12318.
- [19] E XTF, Zhang Y, Zou J J, *et al.* Shape evolution in Brust-Schiffrin synthesis of Au nanoparticles [J]. *Mater Lett*, 2014, 118: 196 - 199. ■