

新型热量计的研制及其在吸热型碳氢燃料热沉测定中的应用

郭永胜 蒋武 林瑞森*

(浙江大学化学系 杭州 310027)

摘要 建立并完善了一套高温流动型热导式量热装置,实现了量热与色谱在线分析的有机结合.对该系统的仪器常数、热量常数、时间常数进行了精确的标定.并采用标准物质氮气、正庚烷等对仪器的准确性进行了考察,测量结果误差在2.2%~4.7%之间.同时还实测了吸热型碳氢燃料S-1、R-1等的热裂解热沉值.S-1在700℃时的热沉为2.99 MJ/kg,而R-1的热沉为2.82 MJ/kg.

关键词 高温量热, 色谱在线分析, 热裂解, 热沉, 吸热型碳氢燃料

A Novel Calorimeter for the Determination of the Heat Sink of Endothermic Hydrocarbon Fuels

GUO, Yong-Sheng JIANG, Wu LIN, Rui-Sen*

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A novel high-temperature flow calorimetric system of conduction type was designed, with a built in chromatograph suitable for on-line analysis. The thermal and time constants at 700 °C of the calorimeter were calibrated by a sample electric energy method. The accuracy of the equipment was also validated with standard samples such as heptane and N₂. The heat sink values of endothermic hydrocarbon fuels S-1 and R-1 at 700 °C were determined to be 2.99 MJ/kg and 2.82 MJ/kg, respectively.

Keywords high temperature calorimetry, on-line chromatographic analysis, thermal cracking, heat sink, endothermic hydrocarbon fuels

热沉是指一种物质的吸热能力,包括物理热沉和化学热沉.这一概念主要用在航空航天领域,飞行器在以超音速飞行时会与大气磨擦产生大量的热,这些热量足以对飞行器造成很大的损伤,所以必须找到妥善的处理办法.吸热型碳氢燃料就是为解决这一热管理难题而出现的,它既可以利用自身的热容、汽化潜热吸热,同时还可以通过化学裂解吸收并储存飞行器高温部位产生的热量,在进入燃烧室后释放出来,从而提高了能量的利用率^[1~4].这样,既解决了飞行器的冷却问题,又在裂解的同时得到了燃烧性能良好的高纯小分子燃料.所以如何准确测

量吸热型碳氢燃料的热沉值就成为评价其性能的一项主要技术指标.

吸热型碳氢燃料及其裂解产物组分非常复杂,几乎不可能进行精确的理论计算来求其吸热量.而现有的普通热量计都是以液体热容或汽体热容的测量为目的而设计的,其最高测量范围为400℃左右,而吸热型碳氢燃料裂解反应吸热时的工作温度可高达700~800℃,显然现有的热量计无法满足要求.为此,我们在参阅相关文献^[5~10]的基础建立了一套高温流动型热导式量热装置,并对自行研制的吸热型碳氢燃料S-1和R-1的热裂解热沉进行了测定.

* E-mail: wjjw@zju.edu.cn

Received June 28, 2001; revised August 15, 2001; accepted September 24, 2001.

国家“863-2-1-1-7”基金资助项目.

1 仪器装置

1.1 仪器结构

该高温流动热导式热量计主要包括量热元件、自动记录装置和产物分析系统等子系统. 实验装置如图 1 所示.

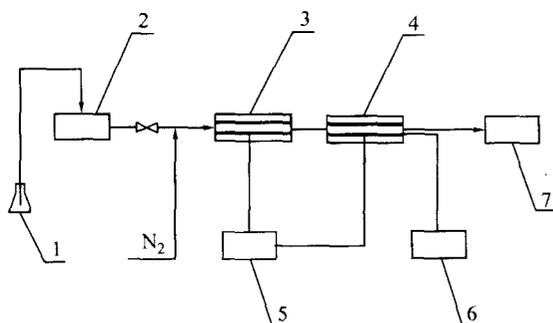


图 1 高温流动热导式量热系统

Figure 1 High-temperature flow thermo-conduction calorimetric system

1—fuels; 2—pump; 3—prewarming system; 4—reactor; 5—temperature-controlling system; 6—calorimetric system; 7—product-analyzing system

1.1.1 量热元件

量热元件的详细结构如图 2 所示.

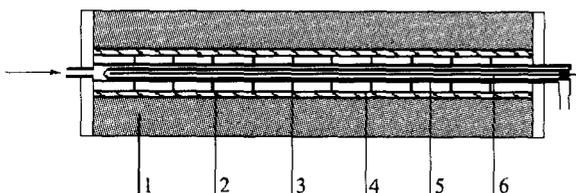


图 2 量热元件结构示意图

Figure 2 structures of reactor

1—insulation case; 2—heater; 3—thermopile; 4—thermocouple for controlling temperature; 5—calorimetric container; 6—electric calibrating system

图中: 1—保温层, 由耐高温绝热材料充填; 2—加热丝, 可以给反应管提供 30~1000 °C 之间的恒定环境温度; 3—热电堆, 由镍铬-镍硅热电偶串联而成. 可以随时监控反应管内化学反应产生的热电势信号变化; 4—控温热电偶, 为铂-铂铑热电偶; 5—量热容器, 由石英制成, 内有套管. 在石英管外管表面装有控温铂-铂铑热电偶; 6—电标定系统, 置于石英套管内, 套管口密封.

1.1.2 自动记录装置

自动记录装置由自动平衡记录仪和数字多用表组成.

1—记录仪, 采用上海大华仪表厂生产的 XWT-264 型台式自动平衡记录仪, 它能自动记录反应管内热电势信号的变化; 2—数字多用表, 采用美国 KEITHLEY195A 型数字多用表, 它可以直接精确显示不同反应时间的热电势变化值.

1.1.3 产物分析系统

产物的分析主要是由气相色谱在线分析完成的.

1.2 测量原理

1.2.1 热量计热量常数 K

当热量计内没有热效应发生时, 热量计处于热动平衡状态. 此时, 量热元件的内外界面没有净的热传导, 热电堆的输出信号不发生变化, 记录仪上为平行于基线的一条直线. 当热量计内发生热效应时, 在量热元件的内外界面就会有热传递发生, 热量计原有的热动平衡也随之打破, 所产生的热信号的变化通过热电堆输出给记录仪和多用数字表.

仪器的工作原理可由 Tian 氏方程给出定量描述:

$$\Omega = K\Delta + \Lambda \frac{d\Delta}{dt} \quad (1)$$

$$Q = KA + \Lambda(\Delta_2 - \Delta_1) \quad (2)$$

式中, Ω 称为热产生函数, 即量热系统内的热功率, 是量热系统的输入函数; Δ 称为温度函数, 即热谱曲线上 t 时的峰高, 是量热系统的输出函数. K 为热量常数, Λ 为热容常数, Q 为时间 t 内的热效应, A 为 t_1 至 t_2 时间范围内热谱曲线下的峰面积.

当量热容器内有一个恒定的热效应发生时, 经过一定时间后, 量热元件内外温差将保持恒定, 记录曲线为平行于基线的直线 (见图 3). 此时, 热电势信号不再随时间变化, 即 $d\Delta_i/dt = 0$. 由 (1) 式得: $\Omega/\Delta = K$. 如果热量计的设计是正确的, 则量热容器内发生的热效应 Ω 和记录曲线下的峰高 Δ 是对应的, 且比值为常数, 即热量常数 K .

热导式热量计的 K 是仪器的一个重要常数. 在仪器进行工作时, 它是热量或热功率的单位, 决定着仪器的测量范围^[6].

1.2.2 热量计时间常数 τ

假设输给反应器内加热器一个恒定电功率, 当记录曲线达到稳定时其峰高为 Δ_0 . 在时间 t_1 停止加热, 记录仪在时间 t_2 回到基线. 在这一段时间内, 反应器中的热效应 $Q = 0$, 故由式 (2) 可得:

$$\frac{A}{\Delta_0} = \tau = \frac{\Lambda}{K} \quad (3)$$

式中, A 为 t_1 至 t_2 的时间范围内记录曲线下的峰面

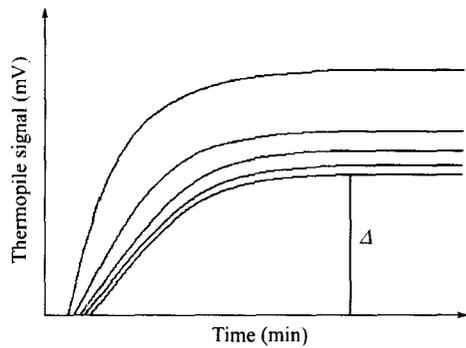


图3 热电势信号随时间变化图

Figure 3 The changes of thermopile signal with time

积.这一面积和稳定态峰高 Δ_0 的比值 τ 称为热量计的时间常数.

时间常数是热导式热量计的重要特性之一.直接关系到仪器从一个热动平衡达到新的热动平衡所需时间的长短.时间常数越大,仪器出峰一次所需的

时间就越长.因此,仪器的时间常数不宜过大.在热量计的设计中,也应考虑到这一点.

2 实验结果和讨论

2.1 热量常数的测定

将量热系统的预热室和反应室的工作温度分别设定为 300 °C 和 700 °C,并开启记录系统,当量热系统内达到热平衡以后,记录仪基线是一条平行直线,把该基线作为仪器零点,通过多用数字表准确记录热电势的初值.然后供给量热容器内管一个恒定的电功率 Ω ,待系统重新回到热平衡状态,记录曲线与基线平行.记录热电势信号的终值,由此计算出热电势变化信号 Δ .在加热过程中,同时准确测定加热器两端的电压 V 和电流 I ,计算量热容器内的热功率 Ω ,并按式 $K = \Omega/\Delta$ 计算热量常数 K .通过改变加热器的电压和电流,进行多次实验测定 K 值.结果见表 1.

表 1 700 °C 时仪器热量常数的标定结果

Table 1 The measured results of thermal constant K at 700 °C

No.	Voltage V/V	Electric current I/A	Heat power Ω /W	Thermopile signal Δ_i /mV	Thermal constant $K/(W \cdot mV^{-1})$
1	35.13	0.29	10.33	0.51	16.17
2	40.21	0.34	13.52	0.68	15.98
3	45.43	0.38	17.24	0.86	16.01
4	50.78	0.42	21.51	1.08	15.98
5	55.30	0.45	24.93	1.26	15.87
6	60.13	0.50	29.88	1.52	15.78
7	65.10	0.54	35.29	1.82	15.55
8	70.23	0.58	40.72	2.12	15.36
9	75.29	0.62	46.52	2.47	15.07
10	80.39	0.66	53.26	2.80	15.22
11	85.43	0.71	60.39	3.15	15.33
12	90.84	0.75	67.77	3.57	15.19

由表 1 可知,不同的热功率和相应的差示热电势信号 Δ 的比值为—常数即仪器常数 K ,其平均值为 $15.63 W \cdot mV^{-1}$,标准偏差 σ 为 0.38,平均偏差 σ_n 为 0.34.可见,该仪器比较稳定.同时,以 N_2 为标准物质对该仪器热沉测量值进行标定,在 700 °C 时其热沉测定结果为 $0.46 MJ \cdot kg^{-1}$,而 N_2 的理论热沉值

为 $0.45 MJ \cdot kg^{-1}$,与测定值相当吻合,证明仪器的测量精度完全能满足要求.因此,该量热系统可以用于吸热型碳氢燃料热沉的测定.

2.2 时间常数的测定

给量热反应器提供恒定的电功率,当反应器内达到热稳定状态后切断电源待记录笔回到基线.根

据曲线下的面积 $A(\text{mm}^2)$ 和稳定态的峰高 $\Delta_0(\text{mm})$, 即可按下式计算热量计的时间常数 τ :

$$\tau = \frac{A}{\Delta_0} \quad (4)$$

再除以记录仪换算因子 8 mm/min , 即可将 τ 换算为时间因次.

改变电功率, 重复测定的实验数据列于表 2.

表 2 时间常数 τ 的测量结果

Table 2 The measured results of time constant τ

No.	Voltage V/V	Electric current I/A	Apex high Δ_0/mm	Apex area A/ mm^2	Time constant τ/min
1	30.04	0.25	10.02	642.88	8.02
2	35.01	0.29	12.58	799.08	7.94
3	40.53	0.34	17.51	1105.23	7.89
4	45.20	0.38	20.43	1328.77	8.13
5	50.39	0.42	22.49	1433.96	7.97
6	55.29	0.46	33.36	2078.95	7.79
7	60.13	0.50	39.43	2586.61	8.20
8	65.36	0.54	46.27	3020.52	8.16
9	70.34	0.58	53.74	3572.64	8.31
10	75.20	0.62	60.34	3784.52	7.84

由表 2 可以看出, 该热量计的平均时间常数为 8.03 min , 标准偏差 σ 为 0.17 , 平均偏差 σ_n 为 0.14 . 这与有关文献报道的热量计的时间常数值近似^[6].

2.3 产物分析及仪器精确度的检验

为进一步检验仪器的精确性, 采用正庚烷为标准物质, 在裂解温度为 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 、载气流速一定的情况下进行热裂解反应, 利用仪器的分析系统对裂解产物进行在线分析. 根据产物各种组分及含量利用化学反应方程准确地计算出正庚烷的热沉值, 与实验测定值进行对比. 产物组分分析见表 3.

由表 3 可知, 正庚烷在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的热裂解率为 45.21% , 同时根据表中数据可以求得正庚烷在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的化学热沉值为 1.22 MJ/kg , 而其物理热沉值为 0.70 MJ/kg . 由此可得正庚烷的总热沉值为 1.92 MJ/kg . 这与测定值 2.01 MJ/kg 相近, 证明仪器的热量数据可靠.

2.4 吸热型碳氢燃料 S-1 和 R-1 热沉值的测定

在测定前整个系统先用氮气清洗, 然后对吸热型碳氢燃料 S-1 和 R-1 的热沉值进行了测定, 操作和工作条件同前, 结果见表 4.

表 3 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下正庚烷热裂解反应的产物组成

Table 3 The thermal cracking products of heptane at $700 \text{ }^\circ\text{C}$

Components	Percentum $v_i/\%$	Enthalpy $\Delta_f H_{700}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$v_i\Delta_f H_{700}/$ kJ
Methane	1.16	-89.58	-1.04
Ethane	2.04	-105.67	-2.16
Ethylene	22.61	38.48	8.70
Propylene	11.53	0.13	0.01
Ethyne	4.80	261.46	12.55
Butylene	2.75	-41.05	-1.13
Butadiene	0.32	187.34	0.60
Heptane	54.79	-230.32	-126.20

表 4 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 S-1 和 R-1 热沉值测量结果

Table 4 The measured results of heat sink of S-1 and R-1 at $700 \text{ }^\circ\text{C}$

No.	Fuel flow ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	Thermal constant $K/(\text{W}\cdot\text{mV}^{-1})$	Heat sink ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	
			S-1	R-1
1	0.8	15.63	3.12	2.98
2	1.0	15.63	3.05	2.83
3	1.2	15.63	2.89	2.85
4	1.4	15.63	2.99	2.76
5	1.6	15.63	2.92	2.68

由表 4 可知, S-1 和 R-1 吸热型碳氢燃料在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行热裂解反应的热沉平均值约为 $2.99 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$ 和 $2.82 \text{ MJ}\cdot\text{Kg}^{-1}$. 从表中还可看出, 当燃料的流速变大时, 其热沉值基本呈减小趋势. 这主要与燃料在反应容器内的停留时间有关, 燃料流速越大, 它在反应容器内的停留时间就越短, 反应的完全程度也越低, 从而导致其热沉值减小. 可见要得到理想的热沉值, 选择适当的燃料流速极其重要. 由以上实验可知, 减小流速无疑是提高热沉值的有效办法, 但实际操作中燃料流速不能过小, 否则将导致反应容器结焦率的上升^[11], 同时还会影响燃料的吸热速率. 本实验在综合以上因素进行考察后得到, $0.8 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 为燃料的理想研究速率.

References

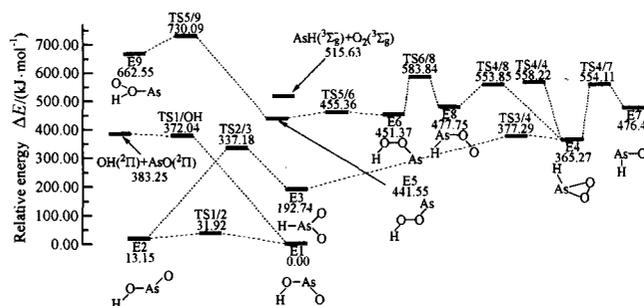
- Jackson, K.; Corporan, E.; Buckley, P.; Leingang, J.; Karpuk, M.; Dippo, J.; Hitch, B.; Wickham, D.;

- Yee, T. *AIAA 95-6028*.
- 2 Edwards, T. *AIAA 93-0807*.
- 3 Glassman, I; Brezinsky, K. *AD-A275 122*.
- 4 Lander, H. R. *Symposium on Structure of Future Jet Fuels 1987*, 504.
- 5 Li, Z.-G.; Cao, H.; Li, G.; He, Z. Y.; Lin, R. S. *J. Propulsion Technol.* **1998**, 2, 96 (in Chinese).
(李祖光, 高 涵, 厉 刚, 何肇瑜, 林瑞森, 推进技术, **1998**, 2, 96.)
- 6 Tian, A.-M.; Qin, Z.-M.; Zeng, X.-C.; Zhan, S.-G.; Deng, Y. *China Petroleum Proc. Technol.* **1979**, 9, 11 (in Chinese).
(田安民, 秦自明, 曾宪诚, 詹曙光, 邓 郁, 石油炼制, **1979**, 9, 11.)
- 7 Tian, A.-M.; Qin, Z.-M.; Zeng, X.-C.; Zhan, S.-G.; Deng, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **1981**, 2, 244 (in Chinese).
(田安民, 秦自明, 曾宪诚, 詹曙光, 邓 郁, 高等学
- 校化学学报, **1981**, 2, 244.)
- 8 Liu, J.-S.; Zeng, X.-C.; Deng, Y.; Tian, A.-M. *Acta Chim. Sinica* **1994**, 52, 639 (in Chinese).
(刘劲松, 曾宪诚, 邓 郁, 田安民, 化学学报, **1994**, 52, 639.)
- 9 Zhan, S.-G.; Liu, J.-S.; Zeng, X.-C.; Deng, Y. *Acta Chim. Sinica* **1993**, 51, 937 (in Chinese).
(詹曙光, 刘劲松, 曾宪诚, 邓 郁, 化学学报, **1993**, 51, 937.)
- 10 Hu, R.-H.; Yan, H.-K.; Geng, Y.-L. *Acta Chim. Sinica* **1966**, 32, 242 (in Chinese).
(胡日恒, 阎海科, 耿玉兰, 化学学报, **1966**, 32, 242.)
- 11 Pan, F.-M.; He, L.; Lin, R.-S. *J. Propulsion Technol.* **2001**, 3, 246.
(潘富敏, 何 龙, 林瑞森, 推进技术, **2001**, 3, 246.)

(A0106289 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)

The Structures, Relative Stability, and Potential Energy Surface of HAsO_2 Isomers

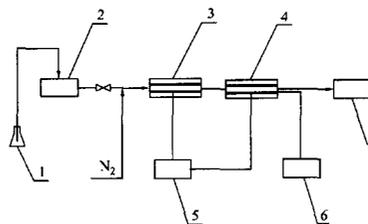
YU, Hai-Tao; CHI, Yu-Juan; FU, Hong-Gang;
HUANG, Xu-Ri; LI, Ze-Sheng; SUN, Jia-Zhong
Acta Chimica Sinica 2002, 60(1), 49



The potential energy surface (PES) of HAsO_2 is predicated, and *cis*- HOAsO , $\text{HAsO}(\text{O})$ (C_{2v}), *cis*- HOOAs , and *trans*- HOOAs are thermodynamically and kinetically stable isomers, and should be experimentally observable. The reaction of OH with AsO will directly lead to the formation of isomer *cis*- HOAsO .

A Novel Calorimeter for the Determination of the Heat Sink of Endothermic Hydrocarbon Fuels

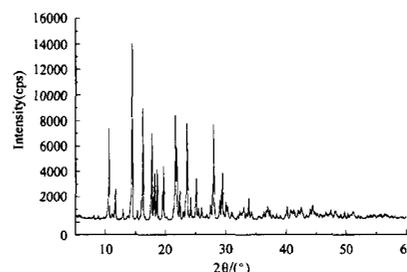
GUO, Yong-Sheng; JIANG, Wu; LIN, Rui-Sen
Acta Chimica Sinica 2002, 60(1), 55



A novel high-temperature flow calorimetric system of conduction type was designed, with the characteristic constants calibrated. The heat sink values of endothermic hydrocarbon fuels S-1 and R-1 were determined.

Solid State Synthesis at Lower Heating Temperature of $\text{Zn}(p\text{-DMABA})_2\text{Cl}_2$ and Its X-ray Powder Diffraction Data

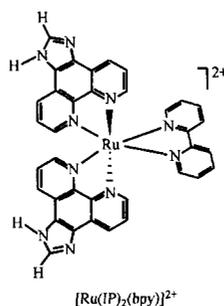
CHEN, Jin-Xi; PAN, Tao; LIU, Ming-Guang;
LIN, Shao-Fan; XIN, Xin-Quan
Acta Chimica Sinica 2002, 60(1), 60



The coordination complex of a weak ligand, *p*-dimethylaminobenzaldehyde (*p*-DMABA), with ZnCl_2 was prepared by a solid state reaction at low temperature. The $\text{C}=\text{O}$ stretching frequency shifted to lower wavenumber indicating formation of a covalent bond between the carbonyl oxygen and the zinc cation.

Syntheses, Characterization and Third-order Nonlinear Optical Properties of Ruthenium (II) Polypyridine Complexes

JIANG, Cai-Wu; CHAO, Hui; LI, Run-Hua;
LI, Hong; JI, Liang-Nian
Acta Chimica Sinica 2002, 60(1), 65



Three ruthenium(II) complexes containing IP (IP = imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline) have been synthesized and characterized. The nonlinear optical properties of the ruthenium(II) complexes are investigated by *Z*-scan techniques. The effects of molecular structure on the third-order nonlinear optical properties are also discussed.