

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ
2,2'-БИС(БИЦИКЛО[2.2.1]ГЕПТАНА) В КИСЛОРОДЕ**

© М. В. Бермешев¹, И. В. Кочетов², В. Г. Певгов^{3*},
В. О. Самойлов¹, С. В. Шорунов¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 53

³ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9

* E-mail: pevgov@bk.ru

Поступила в Редакцию 23 апреля 2019 г.

После доработки 13 июня 2019 г.

Принята к публикации 13 июня 2019 г.

Проведено теоретическое исследование состава продуктов сгорания и их термодинамических параметров для 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде в широком диапазоне температур и давлений. 2,2'-Бис(бицикло[2.2.1]гептан) потенциально может использоваться в качестве компонента топлива в камерах сгорания жидкостных ракетных двигателей для первых ступеней ракет-носителей. Полученное для продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде среднее значение молярной массы, равное примерно 26 а. е. м., близко к аналогичным величинам для метана в кислороде, в то время как плотность его более чем в 2 раза превосходит плотность жидкого метана. Данное обстоятельство позволяет рассчитывать на меньшую массу баков в случае использования для ракет 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) по сравнению с массой баков, в которых будет помещаться эквивалентное количество метана. Полученные результаты могут быть использованы для проведения расчетов профилей сопел и параметров камер сгорания жидкостного реактивного двигателя.

Ключевые слова: ракетное топливо; ЖРД; норборнен; продукты сгорания; метан

DOI: 10.1134/S0044461819090147

Выбор компонентов ракетного топлива остается одной из важных проблем в ракетостроении. Несмотря на большой набор химических соединений, пригодных для использования в этом качестве, реальное применение нашел весьма узкий круг продуктов. Это обусловлено целым рядом зачастую противоречивых эксплуатационных, экономических, экологических и других требований, предъявляемых

к компонентам топлива. В числе эксплуатационных требований — высокая энергоемкость и определенный набор необходимых физико-химических характеристик (достаточно высокая плотность, термостабильность, широкий интервал жидкого состояния, низкая вязкость и др.).

Поиск новых эффективных компонентов топлив для различных двигателей и создание экономически

и экологически оправданных методов их получения (на базе доступного и дешевого сырья) является весьма актуальной и востребованной задачей.

В случае жидкостного реактивного двигателя (ЖРД) достижение даже небольшого выигрыша в удельном импульсе при невысокой стоимости топлива будет определять заметное конкурентное преимущество. Является востребованным получение новых синтетических видов топлива, сравнимых с керосином по стоимости производства, но имеющих больший удельный импульс.

Настоящая работа посвящена исследованию нового синтетического топлива 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана). Выполнено теоретическое исследование состава продуктов сгорания и термодинамических параметров для 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде в широком диапазоне температур и давлений. Приведены результаты расчетов концентраций продуктов сгорания и термодинамические функции продуктов сгорания. Эти данные необходимы для проведения расчетов профилей сопел и параметров камер сгорания, для моделирования ЖРД с использованием 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) с целью выяснения перспективности их практического внедрения.

В настоящее время основными ракетными топливами являются керосины типа Т1пп и РГ-1. Физико-химические и эксплуатационные характеристики топлива РГ-1 определяются спецификой его состава (33% моно-, 36% ди- и 5% трициклических нафенов). Имеющиеся данные предварительных отечественных и зарубежных исследований [1–3] позволяют говорить о возможности повышения плотности топлива более чем на 5–10% (достижение величин $0.87\text{--}0.92\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ и в перспективе еще выше) и увеличения удельного импульса на примерно такую же величину при сохранении и даже повышении термической стабильности.

При создании возвращаемых ступеней ракетоносителей важной задачей является использование высокотермостабильных топлив, характеризующихся низкой коксуемостью, что требуется для охлаждения двигателя. Необходимость многократного запуска двигателя при каждом новом старте может существенно ужесточить требования к образованию нагара на внутренних системах подачи топлив, в баке, в самом двигателе, что может потребовать модификации топлив и изменения их состава. Как правило, современные керосиновые топлива типа РГ-1 и RP-1 (в варианте низкого содержания серы) термостабильны до температуры $430\text{--}450^\circ\text{C}$.

Каркасные напряженные высокоэнергоемкие углеводородные топлива обладают повышенной теплотой

сгорания по сравнению с керосином, обусловленной высвобождением дополнительной тепловой энергии при разрыве С–С-связей напряженных алициклов в процессе горения. Кроме того, данный вид топлив, как правило, имеет большую плотность по сравнению с керосином, а предлагаемые процессы их синтеза представляются нам экономически привлекательными, относительно несложными и экологически безопасными с учетом доступности исходного сырья в России, относительно небольших количеств реагентов, растворителей и катализаторов, необходимых для синтеза, простоты и минимального числа синтетических стадий, ведущих к целевым продуктам, возможности регенерации и повторного использования растворителей, катализаторов и непрореагировавших реагентов.

Одними из препаративно-доступных классов напряженных высокоэнергоемких углеводородов являются норборнен (бицикло[2.2.1]гептен-2) и его производные, которые также широко используются в настоящее время в народном хозяйстве для изготовления синтетического каучука, эпоксидных смол, лекарственных препаратов, душистых веществ, синтеза олигомеров, полимеров. В данной работе мы исследовали свойства производного норборнена — 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) [4, 5]. Это вещество было синтезировано из 5-винил-2-норборнена. Структурная схема молекулы 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) имеет вид



Характеристики топлив на основе 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) сравниваются с аналогичными характеристиками топлива на основе метана, который в настоящее время активно обсуждается в качестве кандидата на роль перспективного ракетного топлива.

Диапазон устойчивой работы камеры сгорания зависит от многих факторов: конструкции камеры, рода топлива, давления в камере, температуры и состава среды и др. Как правило, этот диапазон определяется экспериментально.

Одним из наиболее важных показателей совершенства жидкостных ракетных двигателей является величина удельного импульса тяги, зависящая прежде всего от энергетических возможностей используемого топлива, проявляющихся, в частности, в температуре его горения. Вместе с тем известно, что удельный импульс тяги существенно зависит также от значения молекулярной массы истекающих продуктов горения.

В идеализированном случае, когда не учитываются неустойчивости, скачки уплотнений и неравновесные процессы, уравнение для расчета удельного импульса тяги можно представить в виде

$$I_{\text{уд}} = \sqrt{2R_{\text{уд}}T \frac{k}{k-1} \left[1 - \left(\frac{p_c}{p_k} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]}, \quad (1)$$

где $R_{\text{уд}}$ — удельная газовая постоянная, $R_{\text{уд}} = R/\mu$; R — универсальная газовая; μ — молекулярный вес смеси газов; T — температура продуктов сгорания; k — показатель адиабаты расширения, зависящий от состава продуктов сгорания и температуры газов; p_c и p_k — давление на срезе сопла и давление в камере сгорания соответственно.

Отметим, что удельная газовая постоянная растет с уменьшением молекулярного веса смеси газов.

Экспериментальная часть

В работе расчетным путем (численный эксперимент) находился равновесный состав продуктов сгорания различных топлив в зависимости от их начального состава, конечной температуры и давления газовой смеси. Эта задача сводится к задаче определения такого состава продуктов сгорания, который обеспечивает минимум потенциала Гиббса смеси при неизменном количестве атомарных составов: С, Н и О, равных составам исходной смеси. При этом используется правило аддитивности потенциала Гиббса, который находится как сумма соответствующих потенциалов Гиббса отдельных компонентов. Потенциалы Гиббса простых веществ — продуктов реакции хорошо известны и за-tabулированы в широком диапазоне температур.*,**

В такой постановке задача сводится к нахождению минимума функционала в многомерном пространстве с размерностью, равной количеству учитываемых при проведении расчетов компонентов. Мы решали эту задачу с помощью программного комплекса TERRA.

Часть расчетов равновесного состава продуктов сгорания в зависимости от температуры газа

* Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Югман. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. С. 12, 18, 24, 25, 31, 37, 43, 45.

** Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Югман. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1979. С. 12, 17, 23–29, 33, 39, 43–63.

была выполнена с помощью программы Chemical Workbench*** [6]. Для нахождения равновесного состава при заданных температуре и давлении использовался принцип максимума энтропии газовой смеси. Описание программной реализации этого метода приведено в [6]. Термодинамические свойства отдельных веществ брались из работ [1, 2]. Необходимые для проведения таких расчетов термодинамические функции вновь синтезированного вещества в широком диапазоне температур получены нами и описаны в [4, 5].

Полученные в работе результаты позволяют производить оценки эффективности применения полученного топлива.

Обсуждение результатов

Ниже приведены предварительные результаты термодинамических расчетов состава и характеристик продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) с кислородом при давлении 300 атм в широком диапазоне температур. Давление выбрано исходя из близости его величины к параметрам современных мощных ЖРД. Данные этих расчетов необходимы для исследования характеристик сопел и камер сгорания.

На рис. 1, а, б приведены типичные расчетные зависимости концентрации продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде от температуры в камере сгорания для различных коэффициентов избытка кислорода α . Видно заметное присутствие оксида углерода(II) и водорода в продуктах сгорания. Этим объясняется снижение среднего молекулярного веса продуктов сгорания при температурах выше 1500 К, что будет обсуждаться далее.

На рис. 2, 3 приведены термодинамические характеристики продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде, которые являются исходными данными для проведения газодинамических расчетов камеры сгорания и сопла. Названные расчеты предназначены для оптимизации условий использования топлива и для проектирования специализированных камер сгорания и сопел.

Важную роль расчеты будут играть для сопоставления измерений проводимых характеристик ЖРД с модельными расчетами. Такой подход полезен в двух аспектах:

— в силу сложности получения полного набора экспериментальных результатов привязка к расчетам ограниченного набора параметров позволит спрогно-

*** Программа Chemical Workbench (CWB 4.0.9150). URL: <http://www.kintech.ru>

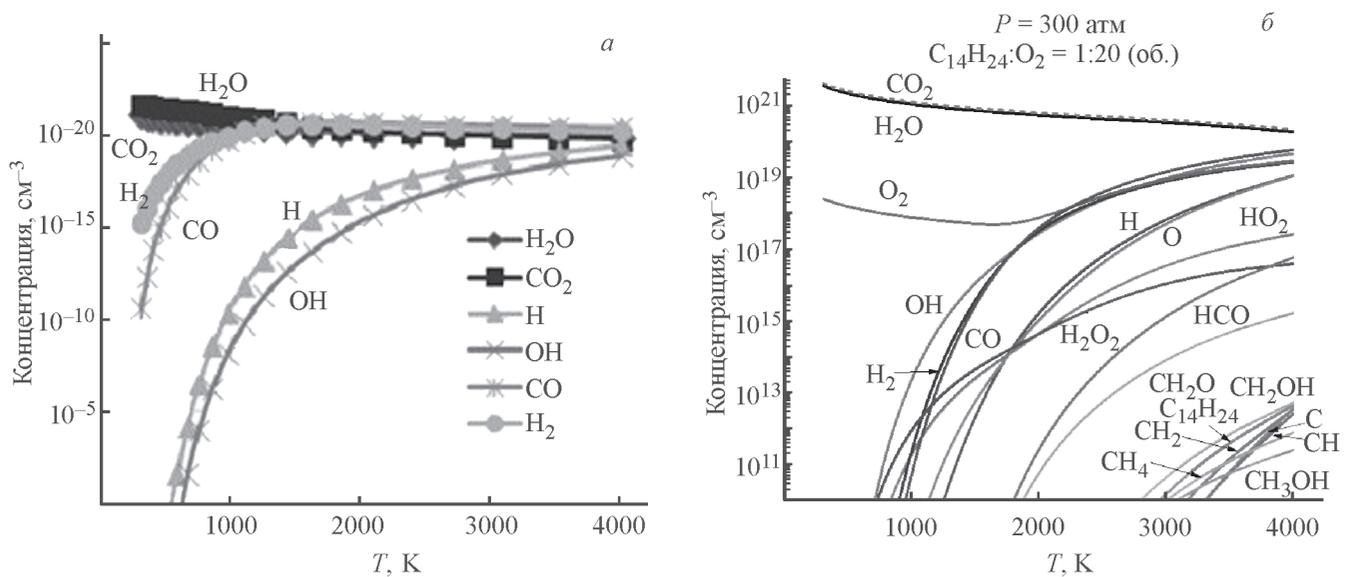


Рис. 1. Зависимость от температуры расчетных концентраций продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде при различных коэффициентах избытка кислорода.

а) $\alpha = 0.6$; б) $\alpha = 1$, $P = 300$ атм.

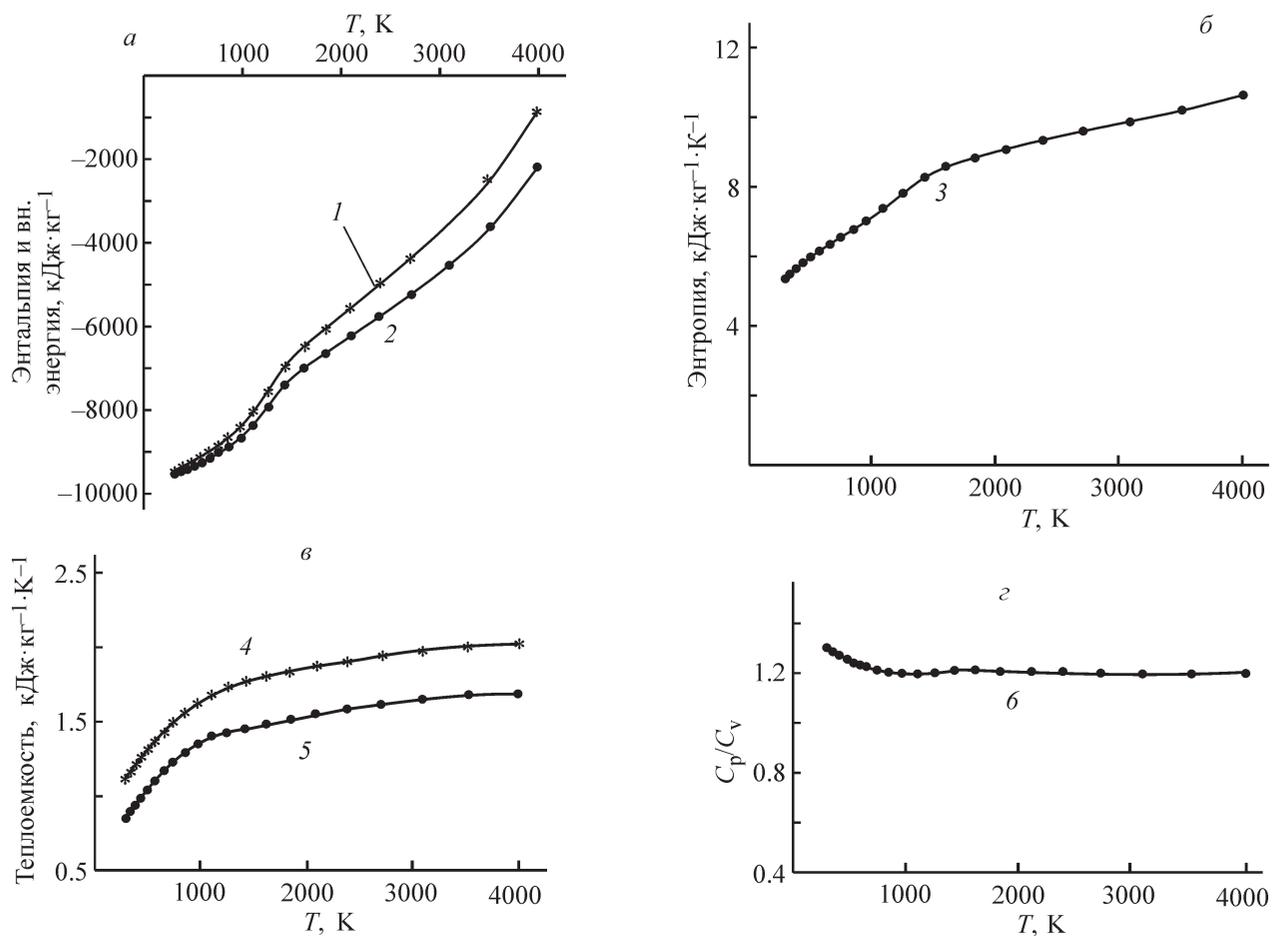


Рис. 2. Зависимость от температуры расчетных энтальпии (а, кривая 1), внутренней энергии (а, кривая 2), энтропии (б, кривая 3) и расчетной теплоемкости при постоянном давлении (в, кривая 4) и постоянном объеме (в, кривая 5), отношения теплоемкостей C_p/C_v (з, кривая б) продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде ($P = 300$ атм, $\alpha = 0.75$).

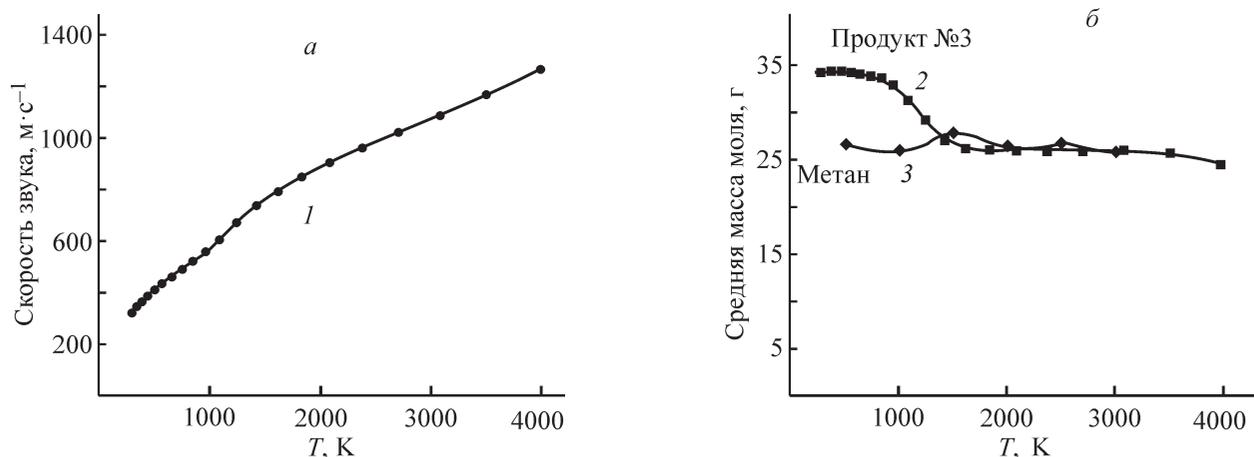


Рис. 3. Зависимость расчетной скорости звука (*a*, кривая 1) и средней массы моля продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде (*б*, кривая 2) и метана в кислороде (*б*, кривая 3) ($P = 300$ атм, $\alpha = 0.75$).

зировать характеристики, которые в прямом эксперименте трудноизмеримы;

— для модели горения важную роль играют граничные условия на входе компонентов топлива в камеру сгорания, такие граничные условия могут быть уточнены в результате измерений.

Как было показано ранее, важнейшей характеристикой топлива, определяющей его удельный импульс, является средняя молекулярная масса продуктов сгорания. Чем легче продукты сгорания, тем больший удельный импульс может быть достигнут.

Согласно формуле (1) величина средней массы моля продуктов сгорания сильно влияет на удельный импульс топлива. На рис. 4, *a*, кривые 1–3 приведена рассчитанная средняя масса моля продуктов сгорания для сжигания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана)

в кислороде. Видно, что при высокой температуре сгорания средняя масса моля продуктов сгорания существенно снижается. Снижается она и при уменьшении содержания кислорода в смеси, что является обоснованием необходимости работы ЖРД при пониженном по сравнению со стехиометрическим содержании кислорода. Приведенная зависимость объясняется большим содержанием в 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептане) водорода, который приводит к появлению более легких продуктов сгорания при избытке топлива по сравнению с окислителем. Из результатов, представленных на рис. 4, *a*, следует, что при температурах сгорания выше 1500 К, которые на практике реализуются в камерах сгорания, средняя молярная масса приближается к значению 24–26 и мало отличается от таковой для продуктов сгорания метана в кислороде (рис. 3, *б*, кривая 3).

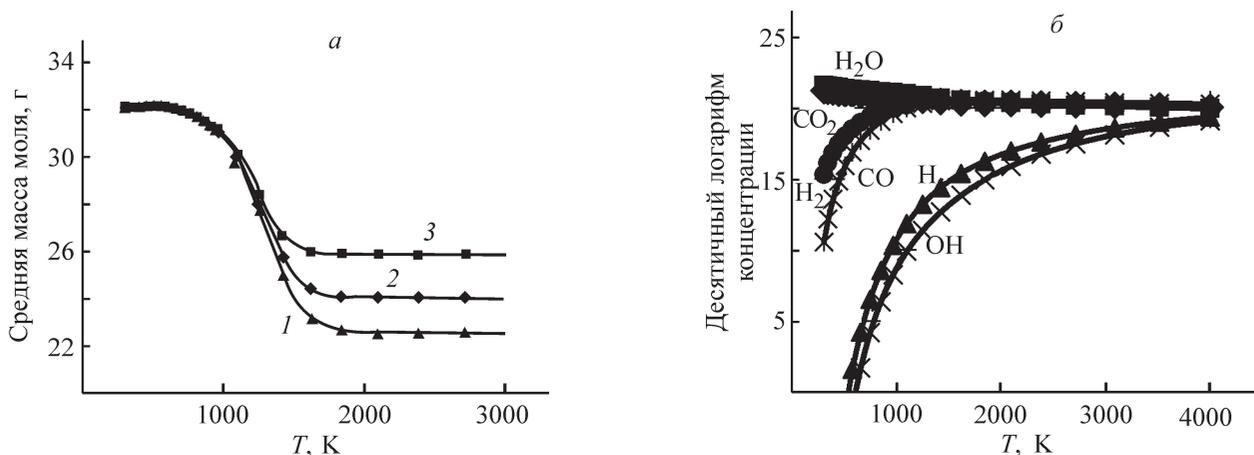


Рис. 4. Расчетные зависимости средней массы моля (*a*, кривые 1–3) и концентрации (*б*) продуктов сгорания 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде ($P = 300$ атм).

a) $\alpha = 0.6$ (1), 0.67 (2), 0.75 (3); *б*) $\alpha = 0.8$.

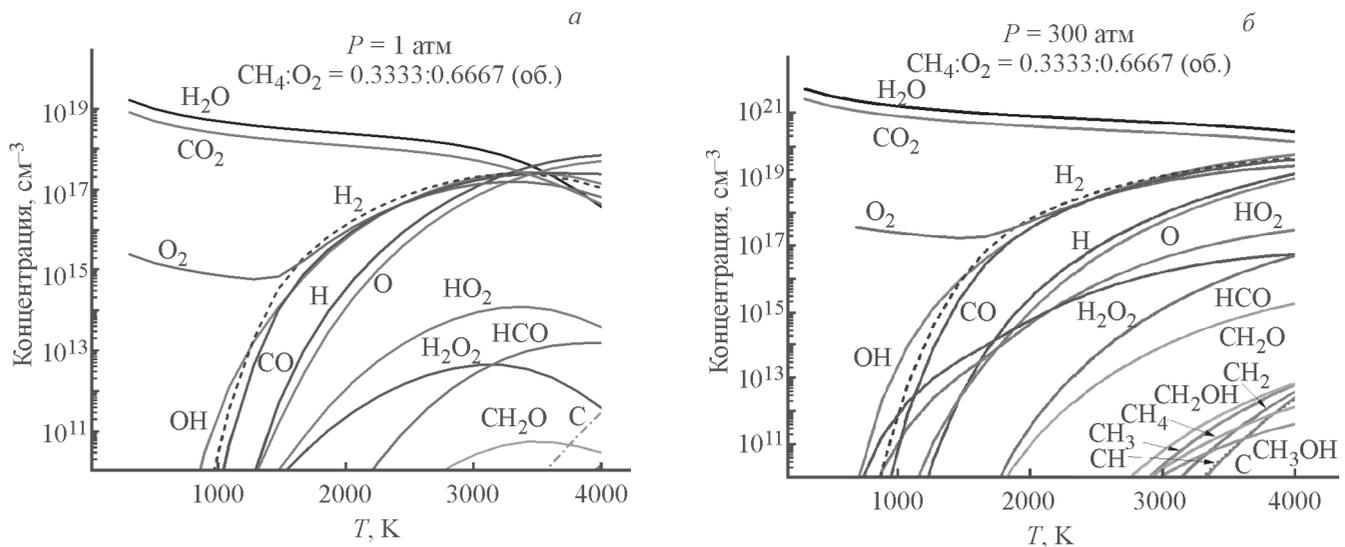


Рис. 5. Расчетные концентрации продуктов сгорания метана в кислороде.
Давление (атм): а – 1, б – 300.

Для сравнения характеристик топлива 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) с метаном, использование которого в настоящее время обсуждается и готовится во всех развитых странах, разрабатывающих космические технологии, были проведены расчеты концентрации продуктов сгорания метана в кислороде в зависимости от температуры горения (рис. 4, б; 5, а, б).

Из сравнения рис. 5, а и б видно, что при горении метана при пониженном давлении при температурах, развивающихся в камерах сгорания ЖРД, начинают заметную роль играть процессы диссоциации молекулярных продуктов сгорания. Этот процесс чаще оказывается вредным, так как на диссоциацию молекул уходит часть кинетической энергии и уменьшается удельный импульс.

Приведенные расчетные зависимости дают основу для детальных расчетов профилей сопел и параметров камер сгорания жидкостного реактивного двигателя в случае использования 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) совместно с кислородом в качестве компонентов топлива. Без проведения численных расчетов можно сделать некоторые предварительные заключения о конкурентоспособности 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) по сравнению с метаном.

При приблизительном равенстве средних молекулярных масс их продуктов сгорания в исследованных рабочих диапазонах температур ключевую роль играет температура, достигаемая при сгорании рассматриваемых продуктов сгорания. Для полного сгорания 1 кг метана (при низшей удельной теплоте сгорания $50 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$) согласно стехиометрии требуется 4 кг кислорода, т. е. на 1 кг полученных

продуктов сгорания приходится около 10 МДж выделяющейся энергии. Для полного окисления 1 кг 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) (при низшей удельной теплоте сгорания $42.7 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$) согласно стехиометрии требуется 3.5 кг кислорода. Таким образом, на 1 кг образующихся продуктов сгорания приходится 9.5 МДж выделяющейся энергии. Столь малая разница по сравнению с аналогичной энергией метана легко компенсируется существенно большей плотностью 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана), равной $0.98 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1}$, по сравнению с плотностью $0.41 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1}$ метана: низшие объемные удельные теплоты сгорания составляют 41.8 и $20.5 \text{ МДж} \cdot \text{дм}^{-3}$, следовательно, при одинаковом объеме бака при использовании 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) можно запасти примерно вдвое большее количество энергии. Выигрыш в меньшем весе бака может компенсировать преимущество метана в теплоте сгорания.

Выводы

В работе проведено теоретическое исследование состава продуктов сгорания и термодинамических параметров для 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) в кислороде в широком диапазоне температур и давлений. Проведено сравнение характеристик синтезированного 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) с аналогичными характеристиками метана. Показано, что перспективность метана в качестве ракетного топлива кажется преувеличенной. 2,2'-Бис(бицикло[2.2.1]гептан) является перспективным кандидатом на использование в ЖРД для первых ступеней ракет-носителей.

Результаты расчетов концентраций продуктов сгорания и термодинамические функции продуктов сгорания подготовлены для проведения расчетов сопел и камер сгорания, для моделирования ЖРД с использованием 2,2'-бис(бицикло[2.2.1]гептана) с целью выяснения перспективности их практического внедрения.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение №14.604.21.0181 от 26.09.2017).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интереса, требующих раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., ORCID <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Кочетов Игорь Валерианович, к.ф.-м.н., ORCID <http://orcid.org/0000-0003-1198-4431>

Певгов Вячеслав Геннадьевич, к.ф.-м.н., ORCID <https://orcid.org/0000-0002-1178-992X>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Шорунов Сергей Валерьевич, к.х.н., ORCID <https://orcid.org/0000-0001-5965-7371>

Список литературы

- [1] Zhang X., Pan L., Zou J.-J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids // Chem. Eng. Sci. 2018. V.180. P. 95–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.044>
- [2] Harrison K. W., Harvey B. G. Renewable high density fuels containing tricyclic sesquiterpanes and alkyl diamondoids // Sustain. Energ. Fuels. 2017. V.1. P. 467–473. DOI: <https://doi.org/10.1039/C6SE00108D>
- [3] Аверьков И. С., Демская И. А., Катков Р. Э., Разносчиков В. В., Самсонов Д. А., Тупицын Н. Н., Яновский Л. С. Анализ энергетических возможностей составных углеводородных горючих для кислородных двигателей космических ракетных ступеней // Космическая техника и технологии. 2017. Т. 4. № 19. С. 46–51.
- [4] Ушаков Н. В. Селективное гидрирование 5-винилнорборн-2-ена и другие методы синтеза 2-винилнорборнана // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 5. С. 631–650 [Ushakov N. V. Selective Hydrogenation of 5-Vinylnorborn-2-ene and Other Methods for the Synthesis of 2-Vinylnorbornane // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 5. P. 728–745. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427218050026>].
- [5] Шорунов С. В., Пискунова Е. С., Петров В. А., Быков В. И., Бермешев М. В. Селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 6. С. 712–719 [Shorunov S. V., Piskunova E. S., Petrov V. A., Bykov V. I., Bermeshev M. V. Selective Hydrogenation of 5-Vinyl-2-Norbornene to 2-Vinylnorbornane // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 12. P. 1056–1063. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544118120125>].
- [6] Deminsky M., Chorkov V., Belov G., Cheshigin I., Knizhnik A., Shulakova E., Shulakov M., Iskandarova I., Alexandrov V., Petrusev A., Kirillov I., Strelkova M., Umanski S., Potapkin B. Chemical Workbench—integrated environment for materials science // Comput. Mater. Sci. 2003. V. 28. P. 169–178. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(03\)00105-8](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(03)00105-8).