(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2015 年 11 月 26 日 (26.11.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/176307 A1

(51) 国际专利分类号:
C06B 27/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/078286

(22) 国际申请日: 2014 年 5 月 23 日 (23.05.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申 请 人: 天 津 大 学 (TIANJIN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(72) 发明人: 邹吉军 (ZOU, Jijun); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 潘伦 (PAN, Lun); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 张香文 (ZHANG, Xiangwen); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。 王莅 (WANG, Li); 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 北京权泰知识产权代理事务所（普通合伙） (BEIJING PANTECH INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国北京市朝阳区樱花西街樱花园甲 23 号华昌行商务楼 204 室, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: SELF-IGNITING LIQUID PROPELLANT COMPOSITION

(54) 发明名称 : 一种自燃液体推进剂组合物



图 2 / Fig. 2

(57) Abstract: A self-igniting liquid propellant composition, comprising the following separately stored components: tetracyclo-heptane; and an oxidant, selected from nitric acid, dinitrogen tetroxide, or hydrogen peroxide. Also disclosed in the present invention is a self-igniting liquid propellant composition, comprising the following separately stored components: a liquid hydrocarbon fuel containing tetracyclo-heptane; and an oxidant, selected from nitric acid, dinitrogen tetroxide, or hydrogen peroxide. Said self-igniting liquid propellant composition uses low-toxicity, non-hazardous tetracyclo-heptane fuel, which is safer and more environmentally friendly than traditional hydrazine fuels and azide compound fuels.

(57) 摘要: 一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分：四环庚烷；氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。本发明还公开了一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分：包含四环庚烷的液体烃类燃料；氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。该自燃液体推进剂使用了低毒无害的四环庚烷燃料，比传统的肼类燃料和叠氮化合物燃料更安全且更环保。

WO 2015/176307 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种自燃液体推进剂组合物

技术领域

本发明属于自燃液体推进剂领域。

背景技术

双组元液体推进剂是广泛使用的火箭液体推进剂,通常是由液体氧化剂和液体燃料构成，它们一般分开贮备，在进入火箭发动机燃烧室的时候进行混合燃烧并提供推力。双组元推进剂按照点火方式可以分为自燃推进剂和非自燃推进剂。氧化剂和燃料进入火箭发动机燃烧室时能迅速自动着火的双组元推进剂，称为自燃推进剂。例如，红烟硝酸与偏二甲肼、四氧化二氮与偏二甲肼、四氧化二氮与甲基肼的组合物等都属于自燃推进剂。氧化剂与燃料进入火箭发动机燃烧室时不能自动着火而需要辅助点火装置点火才能燃烧的双组元推进剂，称为非自燃推进剂。例如，液氧与液氢、液氧与煤油、红烟硝酸与一些碳氢燃料的组合物都属于非自燃推进剂。自燃推进剂不需要额外的点火源，使用自燃推进剂的发动机系统可靠性高、结构简单。因此，自燃推进剂广泛应用于运载火箭、卫星及飞船等航天飞行器的火箭发动机。

如上所述，目前常用的自燃推进剂中的氧化剂有硝酸和四氧化二氮，能与硝酸和四氧化二氮自燃的燃料多数都是肼类化合物，例如偏二甲肼、一甲肼、混肼等，其中偏二甲肼与四氧化二氮的组合

物是使用最多的自燃推进剂。但是，肼类化合物存在以下缺点：剧毒、腐蚀性强、着火爆炸危险性高，一旦泄露则会造成严重的人员伤害和环境污染。

因此，人们一直在努力研究新的自燃推进剂，重点是开发新的能与硝酸、四氧化二氮或过氧化氢自燃的燃料。例如，期刊论文 Experimental Study on Hypergolic Interaction between N,N,N′,N′-Tetramethylethylenediamine and Nitric Acid，Energy Fuels 2010, 24, 5320－5330公开了以四甲基二乙基氨为燃料、发烟硝酸为氧化剂的自燃推进剂；期刊论文 Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide，Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5886－5888公开了含有四个硼氢化钠结构的离子液体，能够与过氧化氢或四氧化二氮自燃。

除了肼类化合物外，已经报道的自燃推进剂中的燃料大都是叠氮类物质或高反应性氢化物(例如硼氢化钠)。与肼类化合物相比，这类化合物的毒性有所降低，而且能量有所提高，但是依然存在危险性高的问题，例如，期刊论文 Green Bipropellants: Hydrogen-Rich Ionic Liquids that Are Hypergolic with Hydrogen Peroxide, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5886－5888公开的自燃燃料遇空气就立刻燃烧，必须在惰性气体中密封保

存，这给燃料的生产、运输和储存带来很多困难。

因此，人们希望能有一种毒性更低且可以在常温下运输和贮存的更安全的自燃液体推进剂组合物。

本发明提供了这样的自燃液体推进剂组合物。

发明内容

第一方面，本发明提供了一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分：

四环庚烷

液体氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。

当使用时，将上述分开存放的两种组分在发动机燃烧室混合，即能自燃燃烧。

其中，所述硝酸为发烟硝酸或红烟硝酸。其中发烟硝酸是指硝酸浓度为86%～100%的硝酸，由于强烈的挥发性，不断地有气体从溶液中向外逸出，就像有烟冒出一样，故称为发烟硝酸。其中红烟硝酸是指其中又溶解有四氧化二氮的发烟硝酸，因四氧化二氮不断地从中逸出，形成红色烟雾，故称为红烟硝酸。发烟硝酸和红烟硝酸都具有强氧化性。

第二方面，本发明提供了一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分：

包含四环庚烷的液体烃类燃料

液体氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮、过氧化氢。

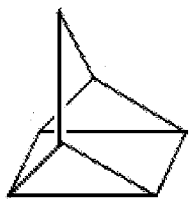
当使用时，将上述分开存放的两种组分在发动机燃烧室混合，即能自燃燃烧。

其中，所述硝酸为红烟硝酸或发烟硝酸。

其中，所述包含四环庚烷的烃类燃料中，还包含选自航空煤油、火箭煤油或高密度烃燃料中的至少一种其它烃类燃料，其中所述其它烃类燃料相对于包含四环庚烷的烃类燃料的体积百分比浓度小于或等于90%，四环庚烷相对于包含四环庚烷的烃类燃料的体积百分比浓度为大于或等于10%;其中所述高密度烃燃料是指20℃常压下密度大于0.85g/cm³ 的烃类燃料，例如JP-10（挂式四氢双环戊二烯）等。

其中，所述硝酸为红烟硝酸或发烟硝酸。

本发明中，四环庚烷是具有下式所示结构的化合物，其分子式为 C_7H_8,根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）的命名规则，化学名称为四环[3.2.0.$0^{2,7}$.$0^{4,6}$]庚烷



四环庚烷可以来自任何合适来源，例如可以商购，或者采用光化学方法合成，以降冰片二烯为原料、紫外光照射、有机光敏剂或固体光催化剂作为反应的催化剂，通过降冰片二烯的分子内加成反应生成四环庚烷。在本发明的优选实施方案中，可以按照中国专利申请 201410052298.0 （题目为一种光催化降冰片二烯异构化制备四环庚烷的复合催化剂及其制备方法）和中国专利申请 201410052297.6 （题目为一种高纯度四环庚烷的连续制备方法）中所提供的催化剂和制备方法进行制备。

氧化剂选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。

附图简述

图1、为四环庚烷滴加到发烟硝酸中，尚未着火的照片。

图2、为四环庚烷滴加到发烟硝酸中，着火产生火焰的照片。

图3、为四环庚烷滴加到发烟硝酸中，火焰熄灭的照片。

实施例

通过以下实施例来进一步说明本发明。实施例仅仅是示例性的，而非限制性的。

在常温常压下，按照下表所示的组合将四环庚烷或包含四环庚烷的烃类燃料分别滴加到硝酸、四氧化二氮或过氧化氢中，观察是否能发生自燃。是否发生自燃很容易通过肉眼是否看见火焰来判断。

包含四环庚烷的烃类燃料的组成，体积%				氧化剂			
四环庚烷	航空煤油	火箭煤油	高密度烃JP-10	发烟硝酸	红烟硝酸	四氧化二氮	过氧化氢
100	0	0	0	是	是	是	是
90	5	5	0	是	是	是	是
80	5	5	10	是	是	是	是
60	10	10	20	是	是	是	是
30	20	20	30	是	是	是	是
10	90	0	0	是	是	是	是
50	0	50	0	是	是	是	是
90	0	0	10	是	是	是	是
0	30	40	30	否	否	否	否
0	0	0	100	否	否	否	否
0	0	100	0	否	否	否	否
0	100	0	0	否	否	否	否

注：其中“是”表示能自燃；“否”表示不能自燃。

可见，仅将航空煤油、火箭煤油或者高密度烃燃料与发烟硝酸、红烟硝酸、四氧化二氮或过氧化氢混合时，并不能产生自燃。但是当掺入四环庚烷后，即便四环庚烷在包含四环庚烷的烃类燃料中的体积百分比浓度低至10%，当与发烟硝酸、红烟硝酸、四氧化二氮或过氧化氢混合时，也能产生自燃现象。

本发明的创新之处在于发现了包含四环庚烷的烃类燃料在与

发烟硝酸、红烟硝酸、四氧化二氮或过氧化氢混合时能够自燃。这样的组合物，尚未见诸于前人的任何报道中。本发明的自燃燃料组合物，显然优于现有的自燃燃料组合物，因为四环庚烷是烃类，毒性很低，几乎无毒，且可在常温下运输和存储，安全性大大提高。

权 利 要 求

1.一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分:
四环庚烷;
氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。

2. 根据权利要求 1 的自燃液体推进剂组合物，其中所述硝酸为发烟硝酸或红烟硝酸。

3. 一种自燃液体推进剂组合物，包括以下分开存放的组分:
包含四环庚烷的液体烃类燃料;
氧化剂，其选自硝酸、四氧化二氮或过氧化氢。

4. 根据权利要求 3 的自燃液体推进剂组合物，其中所述包含四环庚烷的烃类燃料中，还包含选自航空煤油、火箭煤油或高密度烃燃料中的至少一种其它烃类燃料，其中所述其它烃类燃料相对于包含四环庚烷的烃类燃料的体积百分比浓度小于或等于 90%,，四环庚烷相对于包含四环庚烷的烃类燃料的体积百分比浓度大于或等于 10%; 其中所述高密度烃燃料是指 20°C 和常压下密度大于 0.85g/cm³ 的烃类燃料。

5. 根据权利要求 3 的自燃液体推进剂组合物，其中所述硝酸为发烟硝酸或红烟硝酸。

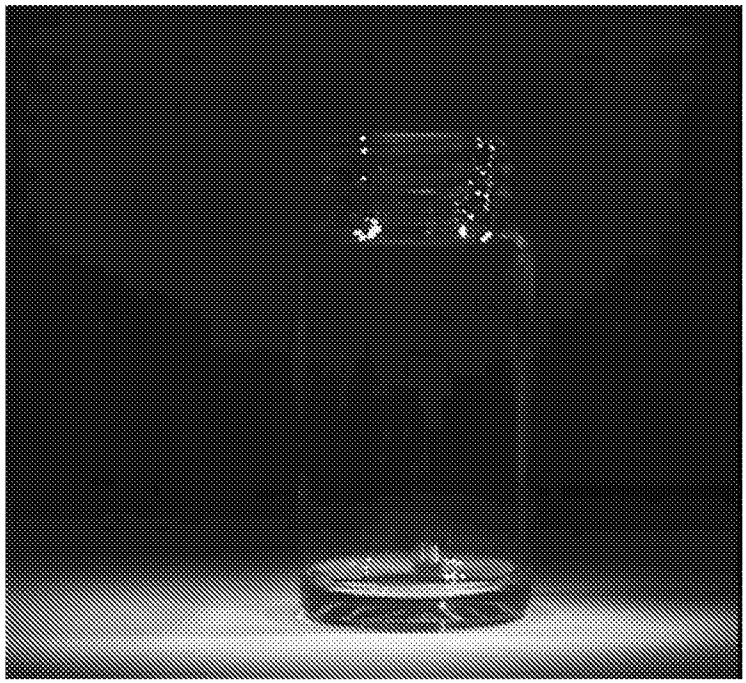


图 1



图 2

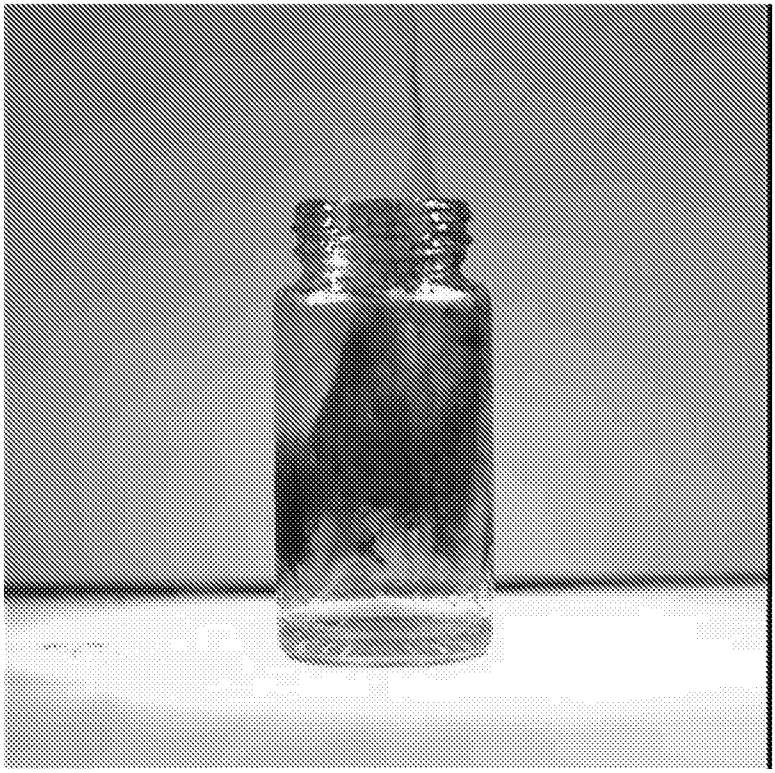


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/078286

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C06B 27/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C06B 27/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: igniting, propellant, tetracyclic, heptane, nitric, acid, nitrogen, tetroxide, peroxide, oxidant, titanium nitride, titanium diboride, boron nitride

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102949389 A (JINAN HUANTAI MEDICAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 March 2013 (06.03.2013) description, paragraphs [0002] and [0003]	1-5
Y	CN 103787819 A (UNIV TIANJIN) 14 May 2014 (14.05.2014) description, paragraph [0002]	1-5
A	CN 103305265 A (CHINA COAL RESEARCH INSTITUTE) 18 September 2013 (18.09.2013) description, the embodiments	1-5
A	US 2005189051 A1 (ROGER E. LO et al.) 01 September 2005 (01.09.2005) description, the embodiments	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 February 2015	04 March 2015
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHOU, Wei Telephone No. (86-10) 62414371

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/078286

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102949389 A	06 March 2013	None	
CN 103787819 A	14 May 2014	None	
CN 103305265 A	18 September 2013	None	
US 2005189051 A1	01 September 2005	EP 1354862 A1	22 October 2003
		AU 2003229662 A1	27 October 2003
		JP 2005528469 A	22 September 2005
		IL 164566 DO	18 December 2005
		WO 03087017 A1	23 October 2003
		US 8147628 B2	03 April 2012
		RU 2312847 C2	20 December 2007
		CN 100337995 C	19 September 2007
		CN 1653018 A	10 August 2005
		RU 2004133348 A	20 August 2005

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2014/078286

A. 主题的分类

C06B 27/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C06B 27/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 四环庚烷，氮化钛，二硼化钛，立方氮化硼，自燃，液体推进剂，氧化剂，硝酸，过氧化氢，四氧化二氮，igniting,propellant,tetracyclic,heptane,nitric,acid,nitrogen,tetroxide,peroxide

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102949389 A (济南环肽医药科技有限公司) 2013年 3月 6日 (2013-03-06) 说明书第[0002]-[0003]段	1-5
Y	CN 103787819 A (天津大学) 2014年 5月 14日 (2014-05-14) 说明书第[0002]段	1-5
A	CN 103305265 A (煤炭科学研究总院) 2013年 9月 18日 (2013-09-18) 说明书实施例	1-5
A	US 2005189051 A1 (ROGER E. LO 等) 2005年 9月 1日 (2005-09-01) 说明书实施例	1-5

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2015年 2月 4日	2015年 3月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	周为 电话号码 (86-10)62414371

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/078286

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	102949389	A	2013年 3月 6日	无			
CN	103787819	A	2014年 5月 14日	无			
CN	103305265	A	2013年 9月 18日	无			
US	2005189051	A1	2005年 9月 1日	EP	1354862	A1	2003年 10月 22日
				AU	2003229662	A1	2003年 10月 27日
				JP	2005528469	A	2005年 9月 22日
				IL	164566	D0	2005年 12月 18日
				WO	03087017	A1	2003年 10月 23日
				US	8147628	B2	2012年 4月 3日
				RU	2312847	C2	2007年 12月 20日
				CN	100337995	C	2007年 9月 19日
				CN	1653018	A	2005年 8月 10日
				RU	2004133348	A	2005年 8月 20日