

合成高密度燃料的氧化安定性及贮存寿命预测^{*}

米镇涛¹, 周震寰¹, 张香文¹, 李家玲¹, 姚家骧²

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072; 2. 航天机电集团公司 31 所, 北京 100074)

摘 要: 利用升温加速氧化的方法, 在 130 ℃~ 170 ℃ 的范围内, 测定了新型人工合成高能量密度燃料 HDF-1 中抗氧化添加剂, 2, 6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 的消耗速率, 通过动力学数据的拟合, 得出 HDF-1 燃料中 BHT 的消耗动力学方程, 从而, 预测了 HDF-1 在常温下的贮存寿命不短于 25 年。

关键词: 喷气发动机; 高密度烃; 抗氧化性; 抗氧剂; 储存稳定性

中图分类号: V511 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2001) 06-0514-04

Oxidative stability of synthetic high energy density fuel and storage life prediction

MI Zhen-*tao*¹, ZHOU Zhen-huan¹, ZHANG Xiang-wen¹, LI Jia-ling¹; YAO Jia-xiang²

(1. Dept. of Chemical Engineering, Tianjin Univ. Tianjin 300072, China;

2. The 31st Research Inst., Beijing 100074, China)

Abstract: The new type manual synthesis high energy density fuel(HDF-1) is a propellant for aircraft with very high utility. By rising the temperature to accelerate the oxidation in system the concentration of BHT as a antioxidant additive was measured from 130 ℃ to 170 ℃. The consuming dynamics equation of BHT was elicited by imitating the dynamics data. And then, the reserving longevity was forecast: HDF-1 can be stored safely more than 25 years.

Key words: Jet engine fuel; High density hydrocarbon; Oxidation resistance; Antioxidant; Storage stability

1 引 言

双环烷烃燃料 HDF-1, 是一种新型人工合成的高能量密度燃料, 具有非常广阔的应用前景。HDF-1 在无抗氧化添加剂的贮存过程中, 不可避免的与溶解氧发生氧化反应, 导致燃料的变质。在添加了抗氧化剂 2, 6-二叔丁基对甲酚 (BHT) 后, 燃料的氧化受到抑制, 而抗氧化剂自身不断消耗^[1, 2]。在这个过程中, HDF-1 燃料本身得到有效的保护, 一旦抗氧化剂的浓度降到较低的水平 (普通标准为质量分数 20×10^{-6}) 就不能再有效的抑制燃料氧化, 此时, 燃料在贮存时就会生成胶质和沉淀, 不适宜在实际中应用^[3, 4]。因此, 及时考虑抗氧化剂的浓度变化, 就可得知 HDF-1 燃料的贮存状况是否良好, 同时, 对抗氧化剂浓度的变化

进行研究, 也可以从动力学机理上深入了解 HDF-1 的常温氧化特性。

2 实验方法

HDF-1 燃料在常温下的氧化过程非常缓慢, 很难在常温下测定其氧化行为, 因此, 研究过程采用了升温的方式来加速氧化反应的进程。

实验所使用的燃料为本研究室合成的新鲜 HDF-1 燃料, 向其中添加的抗氧化剂 BHT 的质量分数为 100×10^{-6} , 加速氧化反应的温度分别为 130 ℃, 140 ℃, 145 ℃, 150 ℃, 160 ℃, 170 ℃, 可根据各温度下氧化反应速度的不同定时取样, 取样频率从每 15 min 一次到每 4 h 一次 (较高温下的实验及每组实验的开始阶段取样应较密集一些)。将反应获得的样品在

* 收稿日期: 2001-03-09; 修订日期: 2001-07-02。基金项目: 国家自然科学基金 (29986002) 和教育部博士点基金资助项目。

作者简介: 米镇涛 (1941—), 男, 教授, 研究领域为高能燃料、化工新材料等。

高效液相色谱(HPLC)上分析其抗氧化剂残余含量。

3 结果与讨论

3.1 抗氧化剂的消耗机理与过程分析

在 130 °C 下, 利用搅拌转速的变化来改变气、液两相的接触强度, 调节氧在液相中的溶解速度, 对 BHT 浓度的衰减情况进行了比较, 以确认 HDF-1 燃料在加速氧化过程中的速率控制步骤, 所获数据结果如图 1。

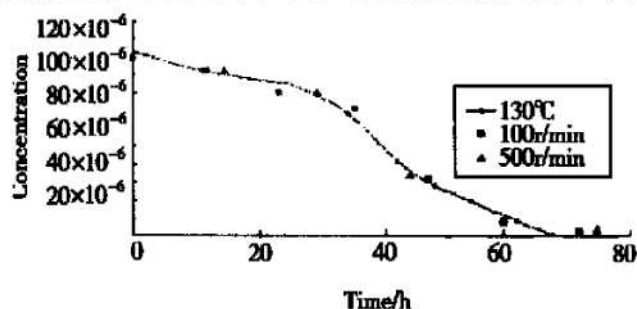


Fig. 1 Sketchmap of data by control process experiment

由图 1 看出, 在不同的搅拌转速下, BHT 的衰减不随气液接触条件的改变而发生变化, 这充分证明了在 HDF-1 的加速氧化反应中, 液相中的溶解氧是充足的, 氧由气相到液相的扩散过程不是反应的控制步骤。燃料物系的氧化反应过程是整个氧化的控制步骤。

在 130 °C 下, 实验对 HDF-1 中的 BHT 浓度衰减趋势进行了探讨, 在及时分析物系中 BHT 的残余浓度的前提下, 当抗氧化剂消耗殆尽时, 向燃料中补充添加 BHT, 使其浓度恢复到初始状态的水平(质量分数为 100×10^{-6}), 使抗氧化剂的消耗反应继续进行, 所获得的整个反应过程中 BHT 的消耗曲线如图 3。

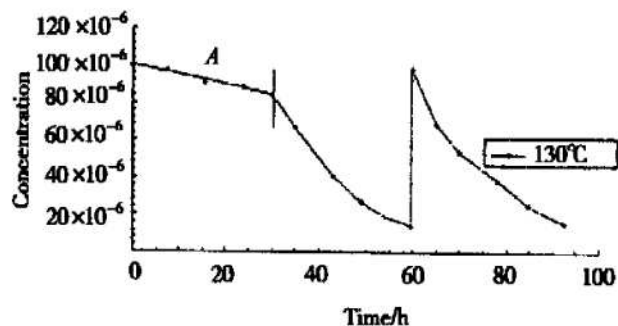


Fig. 2 Chat of dynamics by adding BHT secondly

从图 2 中可见, 二次添加后 BHT 的消耗反应行为与新鲜燃料中初始过程的行为不同, 在新鲜 HDF-1 燃料中, 抗氧化剂的消耗过程存在一个速度比较平缓的阶段(如图中 A 区), 这与同类型其他燃料的情况

是一致的, 这个阶段被认为是烃类燃料自由基链锁反应的诱导期。参照国内外对类似燃料的研究报道^[1,5], 推测 HDF-1(下式中简称 RH, BHT 简称为 InH)的抑制氧化反应机理如下。

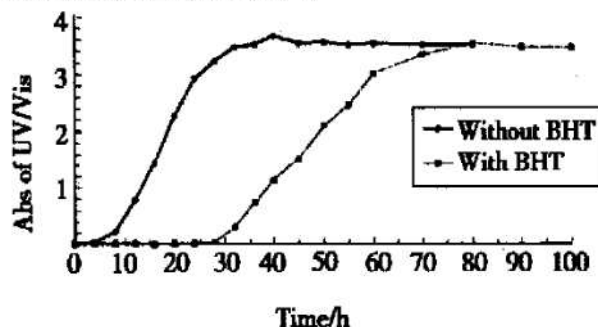
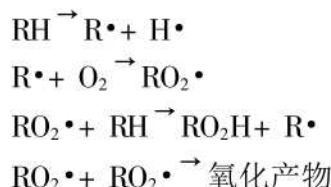
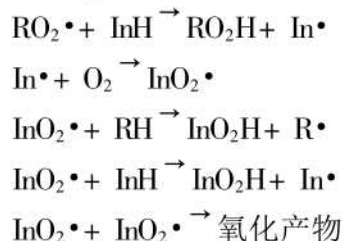


Fig. 3 Curve of the oxidations concentration with different time in 140 °C

引发阶段:



主反应(抗氧化)阶段:



从机理方程式可见, 诱导期的实质是新鲜的燃料体系中过氧化物自由基的生成阶段, 在这个阶段, 原来不含有烷基自由基的新鲜燃料中, 逐渐生成作为链锁反应引发剂的烷基自由基, 通过与溶解氧的反应生成引发效果更强烈的过氧化物自由基。在这个过程中, 抗氧化剂的消耗速度是很慢的。当过氧化物基的浓度达到引发大规模链锁反应的水平时, 抗氧化剂发生作用, 氧化过程主要发生在抗氧化剂与过氧化物基之间, 抗氧化剂的消耗反应终止了烷基自由基的生成。对于已存放过的陈旧燃料, 诱导基将不同程度的缩短, 或完全消失, 这要视其中 $\text{RO}_2\cdot$ 的浓度而定。

利用 UV/Vis 分光光度计对 HDF-1 燃料中的过氧化物生成情况进行了分析, 在 140 °C 下的结果如图 3。图中, 对添加 BHT 的燃料, 抗氧化剂的存在大大延长了燃料氧化的稳定期, 当 BHT 的质量分数降低到 12×10^{-6} 以下时, 才有时显的过氧化物生成。这从一个侧面验证了所推导的 HDF-1 燃料氧化机理的正确性。

3.2 抗氧化剂消耗速率及其动力学研究

不同温度下加速氧化实验所得的 BHT 浓度变化结果如图 4 所示。

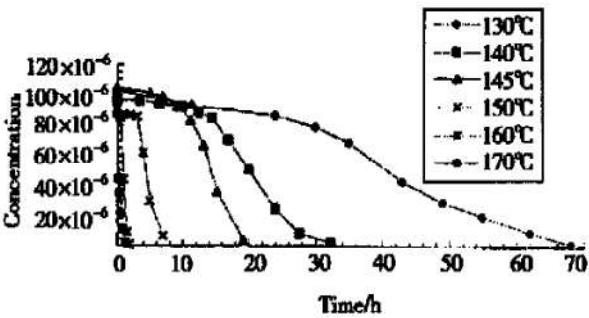


Fig. 4 Curve of the BHT concentration with different time and different temperature

从图 4 看出,在加速氧化实验中,抗氧化剂的浓度变化分为自由基链式反应的引发和自由基链转移主体反应两个阶段,在主反应阶段内,浓度的下降呈现出比较明显的指数型衰减,越是温度较低,这种划分越明显,而在 160℃,170℃下的反应速度过快,过程的时间太短,难以区分出这两个反应阶段。

由于燃料的诱导期阶段的长短与燃料的新鲜程度有关,此时,BHT 浓度的变化非常缓慢。我们预测

的是燃料在主体反应阶段的寿命,实际的贮存寿命要大于预测值。

对各温度下的数据处理过程分为两步:首先,依据数值积分的方法求取曲线的拐点位置,从而,在各组数据曲线上准确的划分出抗氧化剂浓度衰减的引发阶段和自由基链转移主体反应阶段(以下简称主反应阶段)。

在主反应阶段,用阿伦尼乌斯动力学方程模型求取反应的各个相关参数。

$$-\frac{dC}{dt} = k_0 \times e^{\frac{E_0}{RT}} \times C^n$$

式中 C 为反应物浓度(10^{-6});

t 为反应时间(h);

k_0 为表观反应速率常数, $(10^{-6})^{1-n}h^{-1}$;

E_0 为表观反应活化能, J/mol;

T 为反应温度, K;

n 为反应级数。

模型左侧 $-dC/dt$ 是以抗氧剂 BHT 随反应时间的变化率表示的反应速度,研究结果提供的数据是 $C \sim t$ 的曲线,为了求取反应速度,首先应对浓度时间曲线进行拟合,求出浓度对时间的变化方程,选择二项式模型作为拟合所用的数学模型,拟合结果如表 1 所列。

Table 1 Datasheet of imitation by two item formula model

Temperature/℃	Model: $C = at^2 + bt + c$			$-dC/dt$	R^2
	a	b	c		
130	0.060	- 4.037	69.128	- 0.121t+ 4.037	0.997 9
140	0.235	- 8.986	87.090	0.470t+ 8.986	0.995 1
145	0.625	- 15.406	86.375	- 1.250t+ 15.406	0.973 8
150	3.362	- 33.659	87.233	- 6.724t+ 33.659	0.988 3
160	43.756	- 121.550	84.927	- 87.512t+ 121.550	1.000 0
170	52.739	- 129.750	81.867	- 105.478t+ 129.750	0.971 7

根据上述 6 个温度下实测的浓度-时间曲线回归出结果为 $k_0 = 1.109 \times 10^7 \times 10^{0.0594} / h$; $E_0 = 101.7 \times 10^3$ J/ Mol; $n = 0.9406$ 。

多元线性回归出的表观反应动力学方程为

$$-\frac{dC}{dt} = 1.109 \times 10^{13} \times e^{\frac{101.7 \times 10^3}{RT}} \times C^{0.9406},$$

相关系数 R^2 为 0.9120。

求得反应动力学方程后,再与实际反应的数据进

行对照,从而验证阿伦尼乌斯模型在表观上以多大精确程度反映主反应阶段的动力学机理。在所进行研究的温度范围内,对获得的动力学方程进行了验算,抗氧化剂 BHT 的浓度从起始阶段的 100×10^{-6} 降低到失效水平 20×10^{-6} 所需要的时间,可以从实际实验数据中获得,也可以由方程模型计算而得。比较结果如表 2 所示。

Table 2 Data sheet of the comparison of model's accuracy

Temperature/℃	Temperatur/K	Time of experiment/h	Time of calculation/h	Accuracy/±%
130	403.15	13.50	13.16	2.52
140	413.15	7.21	7.04	2.36
150	423.15	3.80	3.82	0.53
160	433.15	1.38	1.40	1.45

计算出的反应时间与实验分析得出的反应时间基本吻合,说明所采用的模型与实际反应机理相匹配。通过拟合所获得的抗氧化剂衰减动力学方程,可以预测 HDF-1 燃料在不同条件下的贮存寿命,举例如下:

设在常温 25℃条件下,计算抗氧化剂 BHT 的浓度由标准添加浓度 100×10^{-6} 下降到失效浓度 20×10^{-6} 所需的时间 (h)。动力学方程的计算结果为: 25℃时, $t = 225\,459\text{ h}$, 约合 25.74 y。

此处,还要说明的是,此处计算的结果是在进入主反应阶段后的安全贮存时间,在实际应用中,如果是新鲜的燃料,还应该考虑适当增加诱导期的时间,即上述数据是最低贮存寿命。

对此,有在常温下避光贮存 7 y 的样品作为验证,表 3 列出了该贮存样品的 BHT 浓度变化数据。

Table 3 Concentration of BHT in storage samples in normal temperature

Samples	Date	Time/y	Concentration of BHT/ 10^{-6}
1	1993-12-9	0(begin storage)	100.0
2	2000-12-10	7	97.42

通常情况下,燃料在贮存开始时是新制备的,所以,从表中的数据可以看出,抗氧化剂的浓度下降非常缓慢,仍处于诱导期阶段。这说明,燃料在低温下的氧化行为与实验中的情况基本相符。

4 结 论

(1) HDF-1 燃料贮存过程中的氧化反应属于典型

的烃类自由基分支链锁反应,抗氧化剂 BHT 可以有有效的抑制燃料体系中过氧化物自由基的生成,从而,抑制燃料在贮存过程中的氧化。

(2) HDF-1 燃料贮存过程中的氧化反应初始阶段是由烷烃自由基所引发的, BHT 不能抑制其生成,使 BHT 的浓度衰减过程存在一个明显的诱导期,其长短与燃料的新鲜程度有关。

(3) 在常温 25℃条件下抗氧化剂 BHT 的浓度由 100×10^{-6} 下降到 20×10^{-6} 约需 25.74 y。

(4) HDF-1 燃料的安全贮存期限包括燃料氧化的诱导期和抗氧化剂的主反应消耗期,在常温及常规贮存条件下, HDF-1 的安全贮存期限应大于 25 y。

参考文献:

[1] Steven Zabarnick. Chemical kinetic modeling of jet fuel autoxidation and antioxidant chemistry[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 1012~ 1017.

[2] H. S. Chung, C. S. H. Chen, R. A. Kremer. Recent developments in high-energy density liquid hydrocarbon fuels[J]. Energy & Fuels, 1999, 13: 641~ 649.

[3] Tim Edwards, S. Zarbarnick. Super critical fuel deposition mechanisms[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32: 3117~ 3122.

[4] 战风涛, 吕志凤, 王洛秋, 等. 催化柴油中的酚类化合物及其对柴油安定性的影响[J]. 燃料化学学报, 2000, 28: 59~ 62.

[5] 周震寰. 高能量密度燃料 HDF-1 的氧化安定性及材料相容性研究[D]. 天津: 天津大学, 2001.

(编辑: 朱立影)