

[苏] E. T. 杰尼索夫 著
Г. И. 柯瓦列夫



喷气燃料的氧化 及其抑制

23



化学工业出版社

喷气燃料的氧化及其抑制

[苏]E. T. 杰尼索夫 T. И. 柯瓦列夫著

常汝楫 译

刘济瀛 校

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书阐述了燃料在储存和使用条件下的氧化和抑制其氧化的问题,对引发氧化和自动氧化的实验数据进行了系统的整理;叙述了喷气燃料氧化动力学,提出了喷气燃料氧化的动力学特征体系;分析了燃料氧化性和其使用性能之间的关系,对抑制燃料氧化的问题着重作了论述,列出了抑制剂效率的评定结果,讨论了结构材料对燃料的氧化性的影响。本书可供从事喷气燃料生产和应用的科研和工程技术人员阅读。

译文承 魏世芳同志审阅。

Окисление и стабилизация реактивных топлив
Е.Т.ДЕНИСОВ, Г.И.КОВАЛЕВ МОСКВА «ХИМИЯ»

1983

*

喷气燃料的氧化及其抑制

[苏]Е.Т.杰尼索夫 Г.И.柯瓦列夫著

常汝辑 译

刘济瀛 校

*

烃加工出版社出版

北京昌平沙河建华印刷厂排版

北京怀柔平义分印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 9⁸/₁₆印张 1插页 253千字 印1—1,600

1987年8月北京第1版 1987年9月北京第1次印刷

书号: 15391·76 定价: 2.40元

前 言

近些年来，人们对喷气燃料的氧化及其抑制产生了较大的兴趣。这是由于随着航空发动机热强度的提高，对燃料的使用性能提出了苛刻的要求所引起的。另一方面，由于广泛使用易于氧化的加氢精制燃料（PT、T-8、T-8B、T-6），因此也需要有效地抑制其氧化。安定性差的燃料不能保证航空技术装备的可靠使用和寿命。此外，这类燃料也不能达到规定的储存期。

研究燃料氧化问题，不仅有重要的实际意义，而且在理论上也有重要的意义，因为燃料是烃类（加氢精制燃料）和起天然氧化抑制剂作用的杂原子化合物（直馏燃料）的复杂混合物，它不同于通常条件下用于研究有机化合物氧化规律所用的较简单的模型体系。

燃料氧化的条件有其特殊性：一方面，燃料在储存和运输中，在温和的气温条件下，受到空气当中氧的氧化（氧过量）；另一方面，在飞行器的燃油系统内，燃料在较高温度条件下受到主要是其自身溶解的氧的氧化（氧量不足）。在后一种情况下，起重要作用的是结构材料，它们对燃料的氧化过程，或起催化作用，或起抑制作用。这些特点影响到研究燃料氧化及抑制其氧化的方法。

迄今，包括本书作者在内的专家们在喷气燃料氧化及抑制其氧化的动力学的研究工作方面，以及在弄清使用未加稳定剂的燃料时出现的飞机和发动机燃油系统故障的原因和机理的研究工作方面，制订了一套方法，并进行了大量工作。许多单位对加有抑制剂（氧诺）的PT、T-8、T-8B和T-6燃料进行了综合性试验。因此，所进行的研究和试验取得了直接的实际结果。但是，在

技术文献中，阐述喷气燃料的氧化性及抑制其氧化的过程还是非常少的。本专著是对有关上述问题已有的实验数据和理论概念加以系统化的一个初次尝试。

符 号

A —— 指数前因子, 其因次与相应的反应速度常数相同。

a —— 表示烃类及燃料的氧化性的参数, $\text{mol}^{1/2}(\text{L} \cdot \text{s})^{1/2}$;
对于烃类, $a = k_p[\text{RH}]/(2k_t)^{1/2}$ 。

b —— 表示烃类及燃料自动氧化时的加速进程的参数,
 $\text{mol}^{1/2}/(\text{L}^{1/2} \cdot \text{s})$; 对于烃类, $b = \frac{1}{2}k_p k_i^{1/2}$
 $[\text{RH}]/(2k_t)^{1/2}$ 。

D —— 扩散系数, cm^2/s 。

$D_{\text{R-H}}$ —— R-H 键的断裂能, kJ/mol 。

E —— 活化能, kJ/mol 。

e —— 基从格架进入反应体积的概率。

f —— 化学计量抑制系数; f_1 —— 原抑制剂的; f_2 —— 抑制剂转化产物的。

h —— 普朗克 (Plank) 常数, $\text{J} \cdot \text{s}$ 。

I —— 引发剂, 光强度。

InH —— 与过氧化物基反应的抑制剂。

K —— 平衡常数。

k —— 反应速度常数, s^{-1} (一级反应); $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ (二级反应)。

k_i —— 引发速度常数, s^{-1} 。

k_d —— 引发剂分解为基的速度常数, s^{-1} 。

k_p, k_t —— 链延续和断裂反应的速度常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

k_z, k_M —— 氢过氧化物总-分解和非同系分解反应的速度常数,
 s^{-1} 。

k_{InH} —— 抑制剂同 $\text{RO}_2 \cdot$ 反应的速度常数, $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

k_{RH}, k_{ROOH} — I_n ·基同RH及ROOH反应的速度常数, L/(mol·s)。

L — 配位体。

l — 长度, cm。

Me — 金属。

p — 压力, kPa; p_{O_2} — 氧的分压。

q — 反应的热效应, kJ/mol。

R — 气体常数, J/(mol·K)。

T — 绝对温度, K。

t — 时间; t° — 温度, $^\circ\text{C}$ 。

V — 体积, L。

v — 氧化反应速度, mol/(L·s)。

v_i, v_p, v_t — 链的引发、延续和断裂反应的速度, mol/(L·s)。

v_s, v_M — ROOH总-分解和不同系分解反应的速度, mol/(L·s)。

S — 表面, cm^2 。

α — 抑制剂效果的定量表征, L/mol, $\alpha = k_{INH}/(k_p [RH])$ 。

ϵ — 介电系数。

μ — 偶极矩。

ν — 链长。

τ — 诱导期, min。

$\tau_{1/2}$ — 密闭容器内氧化时, 氧被吸收50%的时间, min。

τ_{ROOH} — 氢过氧化物到达最大浓度的时间, min。

θ — 条件对比温度; $\theta = RT \ln 10 = 19.148T/1000$, kJ/mol。

Π — 乘积符号。

Σ — 总和符号。

ΠK — 异丙苯过氧化物。

目 录

前言

符号

第一章 现代喷气燃料及其氧化的抑制问题.....	1
苏联的现代燃料.....	2
直馏燃料.....	2
对现代燃料的要求.....	4
利用加氢过程生产的燃料.....	6
氧化和抑制氧化.....	8
抑制氧化的必要性.....	8
动力学方法在研究氧化和抑制氧化中的地位.....	10
第二章 烃类液相氧化的动力学及机理.....	12
链锁氧化机理.....	12
RH与O ₂ 的分子反应的可能性.....	12
按照离子机理氧化的可能性.....	13
链锁氧化机理的根据.....	14
过氧化物基的反应.....	15
烷基同氧的反应.....	16
RO ₂ • + RH → ROOH + R• + q的反应.....	16
过氧化物基的异构化.....	17
过氧化物基的分解.....	18
RO ₂ •同双键的反应.....	18
过氧化物基的歧化.....	19
引发氧化动力学.....	20
参数 $k_p/\sqrt{2k_t}$	20
短反应链时的氧化.....	22
RO ₂ 似稳定浓度的建立.....	23
可变引发速度.....	24

氧化速度同 pO_2 的关系	24
氧化的动力学状态和扩散状态	25
自动氧化的动力学	27
双分子生链反应	27
三分子生链反应	28
自动引发反应	29
烃类自动氧化动力学	32
共轭氧化	34
带有不同强度的C—H键的烃类	34
断链反应的作用	35
链延续和断裂反应中 $RO_2\cdot$ 的不同活性	36
按照过氧化物基与氢过氧化物反应时自由基的交换	37
有烷基参加的交换	38
断链反应中烷基的参与	38
多组分体系的氧化	39
深入阶段中的氧化	40
$ROOH$ 和 RH 的消耗	40
深入阶段中的自动引发	42
基组成成分的变化和自我抑制	43
介质极性的变化	46
第三章 燃料氧化性的动力学评定方法	48
存在引发剂时的氧化	48
自动氧化的动力学参数的测定	54
氧化时自由基生成速度的测量	57
不分支链锁反应状态下的氧化	58
混合引发的方法	59
自动引发状态下的氧化	60
抑制氧化动力学	60
抑制剂法	61
氧化时氢过氧化物分解速度常数的测量	65
密闭容器内氧量不足时氧化性的研究	66
氧化性的定性评定方法	69
第四章 喷气燃料氧化的动力学规律	71

燃料的烃类组成	71
引发氧化动力学	75
自动氧化动力学	78
密闭容器内由溶解氧氧化的动力学	83
氧化时的生链	86
氢过氧化物分解的动力学规律	88
氢过氧化物的总分解	88
氢过氧化物的同系分解	90
第五章 喷气燃料氧化的抑制	96
氧化抑制剂的机理	96
抑制剂的分类	96
过氧化物基同苯酚和芳香胺的反应	98
抑制剂的结构及其活性	103
抑制氧化的动力学	104
抑制剂基的反应	107
抑制剂同氢过氧化物和氧的反应	113
烃同抑制剂的自动氧化的动力学	115
与烷基反应而使链中断的抑制剂	119
抑制剂在断链行为中的再生	121
破坏ROOH的抑制剂	125
协同作用	132
氧化抑制剂的抑制容量、抑制力和抑制效果	135
测定氧化抑制剂的浓度、容量和效果的方法	143
氧化抑制剂浓度的测定	143
氧化抑制剂抑制容量的测定	145
有引发剂存在燃料氧化时, 抑制剂效果的测定	148
按照燃料被溶解氧氧化的动力学评定抑制剂的效能	155
各类抗氧化剂的抑制活性	157
抑制剂效果的动力学特征	157
在密闭容器内燃料受其自身中的溶解氧氧化时的抑制剂的效果	171
对抗氧化添加剂的要求	183
国外燃料内氧化抑制剂的效能	198

天然的氧化抑制剂	201
直馏喷气燃料内的氧化抑制剂.....	201
硫化物的抑制作用.....	208
第六章 结构材料对燃料氧化的催化作用和抑制作用	211
均相和非均相氧化催化剂的作用机理	211
在变价金属化合物的作用下, 氢过氧化物分解为	
自由基.....	211
氢过氧化物催化分解中的同系和不同系分解方向.....	212
分子产物被变价金属化合物的氧化.....	215
催化氧化动力学.....	219
燃料与结构材料接触时的氧化动力学规律	229
材料对燃料氧化的催化作用和抑制作用.....	229
材料对燃料氧化的催化作用的 动力学规律.....	234
材料对燃料氧化的抑制作用 的动力学规律.....	236
存在结构材料时, 燃料氧化的抑制	245
第七章 喷气燃料的氧化性和使用 性能	253
燃料对航空发动机燃油泵橡胶件的作用	253
橡胶在加氢燃料内加速老化的原因和机理.....	253
评定燃料对航空发动机燃油泵橡胶件侵蚀作用的方法.....	258
燃料对飞机燃油箱密封胶的作用	261
聚硫密封胶在加氢燃料内破坏的原因和机理.....	261
评定燃料对飞机燃油箱密封胶件侵蚀作用的方法.....	266
加氢燃料的储存	269
未加抗氧剂的燃料在储存中的氧化.....	270
加有抗氧剂的燃料的氧化和允许储存期限的预测.....	272
预测允许储存期限的实验检验.....	276
加氢喷气燃料内沉淀物的生成	280
燃料氧化时, 机械杂质对固相物生成的影响.....	281
参考文献	287

第一章 现代喷气燃料及其氧化的抑制问题

航空技术是国民经济中发展最快的部门之一。以民用航空为例可以明显看出，近十年来，其发展的标志是在飞行器及其动力装置的改进上的巨大成就。大载重量的宽机身飞机已在使用，这种飞机装有经济性良好的双涵道涡轮喷气发动机，这种发动机涡轮前的燃气温度高，压气机内空气的增压比大。现今已开始广泛使用超音速客机。航空燃气涡轮发动机的寿命大大提高。这些，以及很多其它的航空技术装备上的成就都与航空有关的科学技术领域中相应的成就紧密相连。当然，这也完全同航空油料的发展有关，其中包括喷气燃料。

不断改进喷气燃料的使用性能，完善其研究、质量控制和试验的方法，以及增加其产量，这些是近十年来苏联在喷气燃料领域中的主要发展方向。在这一时期中，除了改进标准燃料的使用性能外，还研制了利用加氢工艺制取新的喷气燃料，并投入了使用。为了满足不断提高的使用要求，在燃料的标准中列入了一些补充质量指标及相应的评定方法。还制订了一系列的鉴定方法和专门的试验室试验方法，从而有可能在一些情况下，使喷气燃料无需在航空发动机上进行昂贵的试验就可投入使用。

石油加工工艺过程的完善可以保证燃料产量的增长超过石油开采量的增长。在喷气燃料的领域内，研究工作的内容已大大扩大，科学技术的水平也大大提高。在近十年中，在为了保证飞机使用高质量燃料而解决的科学技术问题当中，加氢制取的喷气燃料的氧化及其抑制占有重要位置。

苏联的现代燃料

直 馏 燃 料

在五十年代和六十年代，在苏联，空气喷气发动机主要使用直馏燃料TC-1和T-1（ГОСТ 10227-62）；TC-1燃料主要是用含硫石蜡基石油炼制，T-1燃料则用低硫环烷基石油炼制。TC-1燃料的馏出范围为130~245℃，T-1燃料的馏出范围为140~280℃。

就使用指标来看，这些燃料之间是有若干差别的。T-1燃料的密度较高，热安定性较低。在抗磨损性能上，用含硫石油炼制的TC-1燃料比T-1燃料要差，而对于燃料系统的结构材料的腐蚀性上，前者弱于后者。上述的这些差别对燃料来讲并不是根本性的，因此，在航空上这些燃料可以互换使用。关于直馏燃料TC-1和T-1的化学组成、理化性质和使用性能及其生产工艺，在一些专门的著作中已有所阐述^{〔1~11〕}。

现今，T-1燃料实际上已停止生产，而TC-1仍然象过去一样是喷气飞机燃料用量最大的一种。但是，在七十年代，TC-1燃料的原料来源和生产工艺以及燃料的质量都发生了很大的变化。除了直馏的TC-1以外，还使用将直馏和加氢精制组分混对的TC-1燃料，以及选择性脱硫醇制取的脱硫醇燃料^{〔12〕}。

混对和脱硫醇法可以扩大燃料的原料来源，因为在加工中可以使用煤油馏分中硫醇含量高的原油。由于采用这些工艺可降低燃料中腐蚀性活性硫化物的含量，从而改善了TC-1燃料的“腐蚀”性质量指标。炼制含硫量较低的西西伯利亚原油，也有助于降低TC-1燃料的腐蚀性。由于工艺流程中不用碱洗和水洗的结果，提高了TC-1燃料的抗磨性能^{〔13〕}。

在六十年代，TC-1和T-1燃料的使用性能不能完全满足航空技术装备日益提高的要求，这种倾向已开始明显化。航空技术装备发展的突出特征是燃料在飞行器燃油系统内的温度不断地升

高，这是由于航空发动机热强度和飞行速度提高的结果。由于压气机后空气温度和涡轮前燃气温度提高而使发动机的热强度提高是有规律性的过程，如果不存在此过程，就不能改善发动机的经济性、推力特性和重量特性。发动机的热强度越大，从发动机传给燃料的热就越多。一些型别的亚音速和超音速飞机的油箱和附件内燃料的大致温度水平见图 1-1。如果说在亚音速飞行中，燃料在飞机油箱内会受到冷却，那么，在超音速飞行中则由于飞行器结构受到空气动力加热，而出现相反的情况。飞行速度越大和超音速飞行时间越长，飞机燃油系统单元内燃料的温度就越高。某些超音速飞机的发动机附件内燃料的温度现已达到 200°C 或更高。

许多研究和实践资料说明，为了保证燃气涡轮发动机燃油系统各部件正常工作，根据飞行器型别的不同，TC-1和T-1型燃料的使用温度不能超过 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 。限制T-1和TC-1燃料的使用温度，是因为在这些燃料中存在含氧、硫和氮（杂原子化合物）的天然化合物。当燃料的温度高于 $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ 时，燃料在燃油系统便会受到溶解氧的强烈氧化，氧在燃料中的含量为 $4\sim 5\%$ （体）。当燃料中存在天然的杂原子化合物时，伴随其氧化将出现沉淀物和胶状化合物，并沉积在油滤、燃油调节器和供油装置的部件、燃料润滑油散热器、燃油导管和喷嘴上面。沉淀物的沉积会破坏发动机的正常工作。

直馏燃料热氧化时，生成沉淀物和胶质的机理已经进行过足够的研究，在文献中已有阐述^[1,4,10]。在苏联喷气燃料的标准中，燃料在燃油系统内生成沉积物的倾向用“热安定性”指标表示。

T-1和TC-1燃料的热安定性的标准及实际数据列于表1-1。

在燃油系统内生成沉积物的倾向较大是TC-1和T-1燃料的主要缺点，从而严格限制了它们的使用范围。现今，TC-1燃料只是用于亚音速飞机和飞行速度及续航时间有一定限制的超音速飞机，这时燃料在燃油系统内的温度不会超过允许的范围。

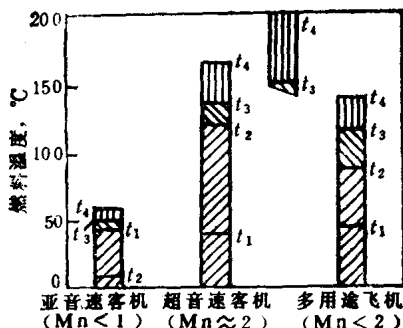


图 1-1 在一些型别飞机的油箱和部件内燃料的受热情况

t_1, t_2 —在飞行开始和结束时, 在油箱内的燃料的温度;

t_3, t_4 —在飞机和发动机的部件内燃料的温度;

M —马赫数 (飞行速度同音速之比)

对现代燃料的要求

对于空气喷气发动机燃料总的要求, 在文献中已经不止一次地进行过讨论^[3-8, 11]。因此, 只适当地讲讲近些年来由于发动机热强度的提高、对发动机的可靠性和寿命的苛刻要求以及飞机速度和航程的增大而成为具有特殊意义的那些燃料的使用性能。

正如上面所指出的, 在发动机包括超音速飞行器发动机在内的整个工作温度范围内, 现代喷气燃料在燃油系统内不应生成沉积物。如果使用各种精制方法, 除去石油馏分内的杂原子化合物, 便能做到这一点。

在苏联及国外, 在喷气燃料生产中, 广泛采用的石油馏分的催化加氢过程是最有效的^[11-18]。这些过程一方面可以改善燃料的使用性能 (一系列的指标), 另一方面可以通过加工高硫和高芳烃石油 (加氢精制和加氢脱芳烃)、重质石油馏分和石油加工产品 (加氢裂化), 以扩大喷气燃料来源。

现代喷气燃料的第二个重要指标是腐蚀性。为了发动机持久可靠的工作, 燃料对燃油系统各部件的结构材料的腐蚀性应最小。必须严格限制燃料内腐蚀活性组分——硫化物 (首先是硫醇)、

有机酸和其它有腐蚀性的化合物的含量。采用加氢过程也能使喷气燃料的腐蚀性降低。

航空发动机燃油泵工作的寿命多取决于喷气燃料的抗磨性能。在较高燃油压力下，柱塞式油泵调节器对这一指标特别敏感。这种型别的油泵广泛用于超音速飞机的发动机。由于提高了对航空发动机寿命的要求，近些年来，对燃料抗磨性能的改进给予了很多的注意。首先，这同加氢喷气燃料有关，因为它同直馏燃料不同，在这种燃料内几乎没有可以使燃料具有润滑性能的表面活性物质。添加剂可以改善加氢燃料的抗磨性能。在苏联经过大量的研究工作及广泛的试验，已经研制出一种高效抗磨添加剂《R》，使用这种添加剂能使加氢燃料具有抗磨性能，满足航空技术装备的现代化要求^[10]。

随着超音速飞行器飞行高度和航程的增加，在这些飞行器的使用中，燃料的饱和蒸气压及体积燃烧热具有重要的意义。在超音速飞行中，飞机油箱内燃料的蒸气压力由于受热而升高。在一定的高度上，压力能高于大气压力，因而燃料就开始沸腾。为了防止燃料的沸腾，超音速飞机的油箱均制成密闭式的，油箱内燃料处于从发动机压气机引出的空气的压力之下，或者用中性气体例如氮气充压。燃料的饱和蒸气压越高，增压也越高。当油箱中增压高时，就需要增加油箱强度，从而增加了飞机的重量。此外，在使用饱和蒸气压高的燃料时，在一定的高度上，燃油系统内可能形成气塞。用这种燃料进行超音速飞行很难保证油泵工作不出现空穴现象。因此，用于超音速飞行的燃料，对其饱和蒸气压作了规定。为了降低饱和蒸气压可以加重燃料的馏分组成，首先是提高燃料的初馏点。

对用于超音速飞机的燃料，作为一种能量指标的体积燃烧热具有特殊意义。由于空气动力学形状的特点，超音速飞机的油箱容积受到限制，因此，飞机机身内燃料的能量储备，亦即飞机的航程，就取决于燃料的体积燃烧热。燃料的体积燃烧热越高，飞行器的航程就越大。提高体积燃烧热最有效的和在工艺上最易行的

方法是提高燃料的密度，它可以采用加重燃料的馏分组成和选用最佳的烃族组成来达到。

燃料的燃烧性能同样具有重要的意义。燃烧性能不好的燃料，会引起燃烧室内产生积炭和发动机冒烟，以及导致火焰辐射的加强。积炭和火焰热辐射强，会降低燃烧室的工作寿命。对燃料的冒烟性能给予较大的重视，是因为近来对于防止环境污染极为关注的缘故。保证燃料具有适当的馏分组成，可以改善燃料的燃烧性能。而当馏分组成一定时，则可降低燃料中的芳烃（首先是双环芳烃）和环烷-芳烃的含量，以及提高异构烷烃的含量来改善燃料的燃烧性能。选用适当的原料（原油）以及采用加氢脱芳烃工艺过程，可以降低喷气燃料中的芳烃含量。

因此，对现代喷气燃料提出了一系列的要求，而这些要求在一定程度上又是相互排斥和矛盾的。例如，降低燃料的饱和蒸气压和提高燃料的密度就要使馏分组成变重，其结果又使燃烧性能恶化。另一方面，降低燃料中芳烃的含量以改善其燃烧性能，却又使其密度降低，亦即使体积燃烧热这一质量指标变差。如果仔细研究对喷气燃料的另外一些要求时，也会发现这种类型的矛盾。因此，每一种喷气燃料都是航空技术装备所提出的各种不同要求之间的折衷和妥协。

当研制新品种燃料时，除了要考虑其原料资源之外，还应考虑生产的可能性、生产工艺设备的保证程度和价格等。实践表明，由于在一种燃料中不可能融合现代飞行器对燃料提出的全部要求，因此生产了几种燃料，其中的每一种，在考虑到燃料的价格和资源的同时，在使用性能上都有其一定的优点。其中每种均应按其优点优先使用于一定用途的飞行器上。

利用加氢工艺生产的燃料

考虑到航空技术装备对现代喷气燃料提出的各种要求，近些年来在苏联研制成功并投入使用的燃料有：PT（ГОСТ16564-71）、T-8（ТУ38-1-257-69）、T-8B（ТУ38101560-80）、T-6