

文章编号: 1006-9941(2007)03-0261-04

## 正十二烷氧化活化能的简易测定方法

余彩香, 米镇涛, 张香文

(天津大学化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要:** 采用高压差示扫描量热仪(PDSC)测定航空燃料的主要成分正十二烷的氧化温度和氧化诱导期,采用两种不同方法求解 Flynn-Wall-Ozawa 方程得到正十二烷的氧化活化能  $E_a$  分别为 154.37 和 154.56  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $\lg A$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 分别为 16.60 和 16.64, 同时应用 Arrhenius 修正方程计算得到正十二烷的氧化活化能为 139.59  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 从化学动力学的角度评价了正十二烷的热安定性。

**关键词:** 分析化学; 氧化活化能; 高压差示扫描量热(PDSC); 正十二烷; 热安定性

**中图分类号:** O657.99

**文献标识码:** A

### 1 引 言

热安定性是评价航空燃料的重要指标<sup>[1-3]</sup>, 其好坏直接影响到航空发动机能否正常工作。如果喷气燃料的热安定性不好, 燃料会在贮存和使用过程中降解并与燃料中的溶解氧反应形成氧化产物、胶质、漆膜和固体沉积物, 从而堵塞燃料管线、喷嘴、精密阀件, 腐蚀密封物质; 堆积的沉积物会使小直径管道和发动机喷嘴变形, 阻碍流体的正常流动, 甚至影响燃料换热器、过滤器以及阀件的正常运转, 破坏发动机的正常工作, 从而导致飞行器飞行的失败。因此, 喷气燃料的热安定性是首要考虑的问题。

通用评定喷气燃料热安定性的方法主要有美国的喷气燃料热氧化(JFTOT)试验、我国的GB/T 9169-1988动态热安定性试验等。但这些方法大都存在样品用量多、操作繁琐、测量时间长、重复性差等缺点。现今迅速发展的热分析——差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)具有微量、快速、灵敏度高优点, 基于此发展起来的高压 DSC(PDSC), 克服了常压 DSC 无法准确分析喷气燃料等低沸点物质热安定性的缺点, 这种研究方法在测定润滑油和润滑脂热氧化安定性方面已得到广泛的应用<sup>[4-6]</sup>。目前, 此法已逐渐用于喷气燃料热安定性的研究<sup>[1]</sup>。

本文采用 PDSC 测定 Jet A、JP-7 和航煤 RP-3 等航

空燃料的主要成分正十二烷的氧化温度和氧化诱导期, 考察了升温速率对非等温法及温度对等温法的影响, 分别应用 Flynn-Wall-Ozawa 方程和 Arrhenius 修正方程计算正十二烷的氧化表观活化能及指前因子, 从化学动力学的角度评价正十二烷的热安定性。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂及仪器

正十二烷, 工业纯, 99%, 沈阳葫芦岛市京岛双树精细化工厂。德国 NETZSCH 204 HP 型差示扫描量热分析仪。

#### 2.2 实验原理

康铜盘作为测量温度热电偶结点的一部分, 把热量传输到试样和参比物上。传输到试样和参比物的热流差, 通过试样和参比物平台下的镍铬板与康铜盘的结点所构成的镍铬-康铜热电偶进行监控。

#### 2.3 实验方法

实验前采用不同熔点的标准物质(铟, 锡, 铋, 铅, 锌), 对 PDSC 的温度及灵敏度进行检测, 通过非线性回归的拟合计算进行校正, 确保仪器在测量范围内的准确性。

##### 2.3.1 非等温法

在一定压力的氧气气氛中, 匀速升温加热样品, 测定试样的起始氧化温度(initiative oxidation temperature, IOT)表征试样的氧化安定性。起始氧化温度越高, 表明试样的热氧化安定性越好, 反之亦然。测试条件: 氧气流量为 25  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 氧气压力为 1.0 MPa(表观压力); 试样用量为 10  $\mu\text{L}$ (7.5  $\pm$  0.1 mg); 样品皿为 25  $\mu\text{L}$  铝坩锅, 在坩锅盖上穿一个 0.5 ~ 1 mm 直径的小孔, 确保气体的自由更换, 保证内外压力一致。样品在上述条件下稳定 30 ~ 40 min, 以确保样品达到气液平衡, 然后从室温以不同的升温速率分别程序升温至 560 K。

收稿日期: 2006-09-18; 修回日期: 2006-10-25

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2005AA730201); 国家自然科学基金(20576098)

作者简介: 余彩香(1983-), 女, 在读研究生, 主要从事吸热型碳氢燃料安定性研究。e-mail: yuexego@gmail.com

通讯联系人: 张香文, 男, 教授, 主要从事吸热型碳氢燃料研究。

e-mail: zliuying@public.tpt.cn

### 2.3.2 等温法

在一定压力的氧气气氛中,样品快速升温至某一设定温度并保持恒定,测定自恒温开始至氧化放热峰出现的时间间隔,即氧化诱导期(oxidation induction time, OIT)。本文设定温度的考察范围为 440 ~ 480 K,其余试验条件与非等温法相同。

## 3 结果与讨论

### 3.1 升温速率对正十二烷的热稳定性的影响

升温速率对 PDSC 实验的影响很复杂,它对温度的影响在很大程度上与试样种类和转变的类型密切相关。升温速率高,产生明显的热滞后现象,导致试样的氧化峰温明显后移。当超过一定的升温速率时,由于体系不能很快响应,试样反应中的变化全貌不能被精确的记录下来。另外,升温速率过快,会导致自加热。通常情况下,升温速率高则灵敏度强;升温速率低则峰分辨率高,因而升温速率的确定也十分重要。本实验选择 1, 2, 5, 8, 10, 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  六种不同的升温速率对正十二烷的热稳定性进行考察,研究升温速率对 PDSC 实验的影响。图 1 为不同升温速率下正十二烷的非等温 PDSC 曲线。

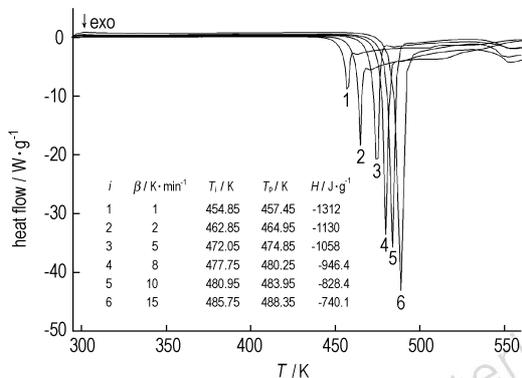


图 1 正十二烷的非等温 PDSC 曲线

Fig. 1 Non-isothermal PDSC curves for *n*-dodecane

$\beta$ —heating rate,  $T_i$ —initial temperature,

$T_p$ —temperature of the peak,  $H$ —enthalpy

从图 1 可以看到,升温速率主要对 DSC 曲线的峰温和峰形产生影响。当升温速率由 1  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  增至 15  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  时,正十二烷的起始氧化的温度由 454.85 K 增至 485.75 K,峰温由 457.45 K 增至 488.35 K,均增加了 30.9 K。从图 1 中可以观察到虽然升温速率越高,峰形越尖锐,但正十二烷的氧化热焓值却明显减小,反之,升温速率越低,正十二烷氧化反应的热效应越高,氧化越完全,产生的胶质越多,对航

空燃油系统的安全性造成的危险越大。

### 3.2 不同温度下正十二烷的氧化诱导期

根据非等温法实验结果,试验采用 10  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率作为正十二烷等温法的升温速率升温至设定温度,然后恒温,测定其氧化诱导期,既保证了较高的灵敏度又保持了良好的分辨率。用等温法考察喷气燃料的热安定性,一般采用低于燃料起始氧化温度约 40 K 的温度测试。由正十二烷的非等温曲线可以看到,在氧气流速为 25  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,氧气压力为 1.0 MPa (表观压力),升温速率为 10  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,样品量为 10  $\mu\text{L}$  的测试条件下,正十二烷的起始氧化温度为 472.65 K,所以本试验选用 443.15, 446.15, 448.15, 453.15, 458.15 K 作为测试温度,考察温度对氧化诱导期的影响,得到正十二烷的等温 PDSC 曲线(见图 2)。

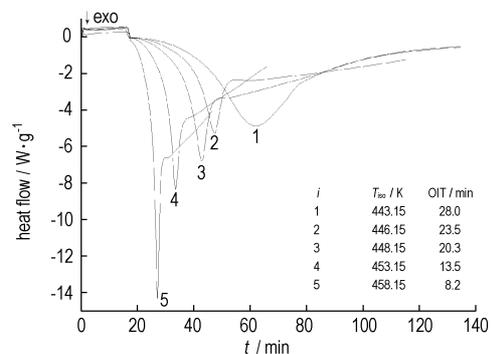


图 2 正十二烷的等温 PDSC 曲线

Fig. 2 Isothermal PDSC curves for *n*-dodecane

$T_{\text{iso}}$ —test temperature, OIT—oxidation induction time

从图 2 可以看出,随着恒定温度的升高,正十二烷的氧化诱导期逐渐缩短,由  $T_{\text{iso}} = 443.15 \text{ K}$  时的 28.0 min 减小到  $T_{\text{iso}} = 458.15 \text{ K}$  时的 8.2 min,氧化诱导期降低了 20 min,同时恒温曲线的峰形也逐渐变得尖锐,由原来宽而平坦的峰变成尖锐的峰,所以燃料的氧化诱导期与测试温度有很大的关系。

### 3.3 正十二烷氧化动力学研究

#### 3.3.1 Flynn-Wall-Ozawa 法<sup>[7-9]</sup>

DSC 研究反应动力学的主要前提是反应进行的程度(即反应分数  $\alpha$ )与反应放出或吸收的热效应成正比,即 DSC 曲线峰包围的面积正比于热焓的变化(见图 3)。

于是,反应分数  $\alpha$  可表示为:

$$\alpha = \frac{H_T}{H} = \frac{S_T}{S} \quad (1)$$

式中,  $H_T$  为温度  $T$  时的反应热;  $H$  为反应的总热焓;  $S_T$  为从  $T_i$  到  $T$  时 DSC 曲线下的面积;  $S$  为 DSC 曲线下的总面积。

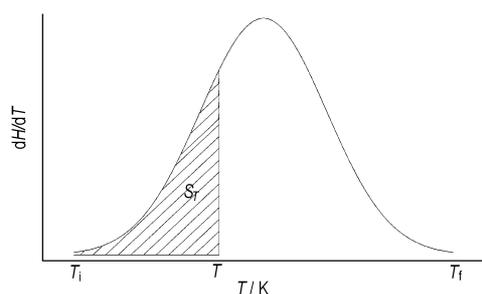


图3 典型的等温法 DSC 曲线

Fig. 3 The typical DSC curve of temperature program

恒温法测试过程中,升温速率不同会对反应机理造成影响,如改变竞争反应的反应路径(涉及到各路径的活化能因素)、改变终产物的组成。利用不同升温速率下反应的外在表现的不同,可以对反应进行动力学计算。本文采用积分形式动力学方程 Flynn-Wall-Ozawa 法计算正十二烷的氧化活化能。

$$\lg\beta = \lg\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \times \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

$$A = \beta E_a e^{E_a/RT} / RT^2 \quad (3)$$

式中, $\beta$ 为测量范围的中间升温速率, $K \cdot \min^{-1}$ 。

#### 方法 1

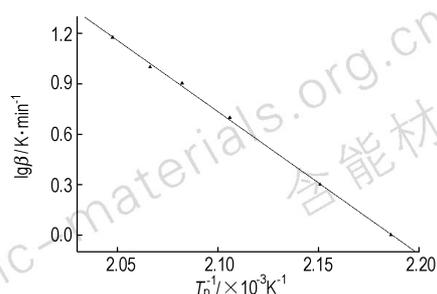
不同  $\beta_i$  程序升温曲线峰温  $T_{p_i}$  处各  $\alpha$  值近似相等,则  $G(\alpha)$  也近似相等,  $\lg\left(\frac{AE_a}{RG(\alpha)}\right) - 2.315$  可视为常数,因此可用  $\lg\beta-1/T_p$  成线性关系来确定  $E_a$  值。根据图 1 的实验结果,用  $\lg\beta$  对  $1/T_p$  作图(见图 4)。

从图 4 可以看出,曲线  $\lg\beta-1/T_p$  的线性相关性非常好( $R^2=0.999$ ),得到斜率  $-8.48 \times 10^3$ 。

$$\text{可得, } E_a = -\frac{aR}{0.4567} = 154.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A = \beta E_a e^{E_a/RT} / RT^2 = 3.98 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$$

$$\lg A (\text{min}^{-1}) = 16.60$$

图4 正十二烷的  $\lg\beta-1/T_p$  曲线图Fig. 4  $\lg\beta-1/T_p$  curve for *n*-dodecane

#### 方法 2

在不同的  $\beta_i$  下选择相同的  $\alpha$ ,则  $G(\alpha)$  是恒定的值,此时  $\lg\beta$  与  $1/T$  成线性关系,根据斜率可求出  $E_a$  值。

$\alpha$  分别取 10% ,20% ,……90% ,利用仪器的分析软件程序(Proteus Analysis)对图 1 的原始数据分析,根据面积百分数可获得对应的  $T$  值。对任一固定的  $\alpha$  值,可得一组数据  $(\beta_i, T_i)$  ( $i=1,2,\dots,6$ ),代入方程(2)就得到一个线性方程组,从而算出  $E_a$  值,具体求解过程与方法 1 相同,结果见表 1。

从表 1 可以得到,各等反应分数下正十二烷的活化能为  $149.70 \sim 162.26 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,其中当反应分数为 70% 时,活化能最大,同时偏差也最大,其相关系数为 0.988。得到正十二烷的平均活化能为  $154.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与方法 1 解得的活化能  $154.37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相近。 $\lg A (\text{min}^{-1}) = 16.02 \sim 17.46$ ,平均值为 16.64,与方法 1 的 16.60 吻合较好。两种不同方法求解 Flynn-Wall-Ozawa 方程计算得到的氧化活化能和指前因子结果相近,方法 1 计算简单方便,方法 2 更缜密、准确,估算时一般采用方法 1。

Ozawa 法避开了反应机理函数的选择而直接求出  $E_a$  和  $\lg A$  值。与其它方法相比,避免了因反应机理函数的假设不同而可能带来的误差,故常被用作不同升温速率氧化法化学动力学的计算。

表 1 各等反应分数下正十二烷的氧化活化能

Table 1 Calculated oxidation activation energy at various iso-conversion of *n*-dodecane

$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	$\alpha/\%$								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
1	454.65	455.68	456.30	456.74	457.08	457.36	457.62	457.91	458.32
2	462.64	463.53	464.06	464.43	464.71	464.94	465.18	465.46	465.90
5	470.41	472.18	473.18	473.85	474.34	474.74	475.11	475.52	476.10
8	477.28	478.51	479.20	479.66	480.03	480.35	480.67	481.04	481.61
10	479.56	481.41	482.41	483.05	483.53	483.94	484.36	484.85	485.63
15	485.12	486.53	487.29	487.80	488.21	488.60	485.02	489.59	490.51
$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	156.11	155.51	154.61	154.17	153.79	153.30	162.26	151.57	149.70
$R^2$	0.996	0.998	0.998	0.998	0.998	0.998	0.988	0.998	0.998
$\lg A/\text{min}^{-1}$	16.90	16.79	16.67	16.60	16.54	16.48	17.46	16.25	16.02

### 3.3.2 Arrhenius 修正法

胡荣祖等<sup>[8]</sup>介绍了用 DSC 研究含能材料的阿累尼乌斯活化能,可以通过活化能的大小,比较燃料发生氧化反应的难易程度。胡荣祖根据不同温度下的诱导时间,提出了测定燃料的 Arrhenius 修正方程:

$$\ln(\text{OIT})_i = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{iso}}}_i \right) + C_1 \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4)$$

通过  $\ln(\text{OIT})$  对  $1/T_{\text{iso}}$  作图,由直线斜率  $E_a/R$  即可计算得  $E_a$  值(见图 5)。

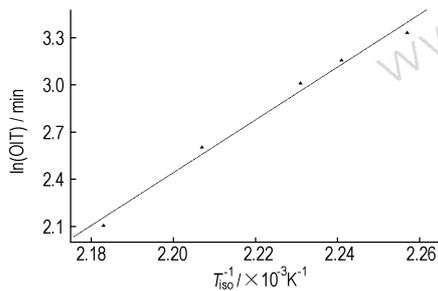


图 5 正十二烷的  $\ln(\text{OIT})-1/T_{\text{iso}}$  曲线图

Fig. 5  $\ln(\text{OIT})-1/T_{\text{iso}}$  curve of *n*-dodecane

由图 5 可得,曲线  $\ln(\text{OIT})-1/T_{\text{iso}}$  的相关性很好 ( $R^2 = 0.988$ ),其斜率为  $16.79 \times 10^3$ 。故可得  $E_a = 8.314 \times 16.79 \times 10^3 = 139.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

非等温法和等温法均能评价燃料的热安定性,测定不同升温速率下的氧化峰温度和不同温度下的氧化诱导期,均可获得正十二烷的氧化活化能,利用 Flynn-Wall-Ozawa 法同时可以获得非等温法的指前因子。两种计算方法存在偏差,这是由于 DSC 实验的影响因素较多较复杂导致的,不可避免。

## 4 结 论

用 PDSC 法测定正十二烷的起始氧化温度和氧化

诱导期均能评价燃料的热安定性,测定燃料的氧化活化能及指前因子,从化学动力学的角度评价燃料的热安定性。用积分形式动力学方程 Flynn-Wall-Ozawa 法的两种计算方法对非等温法的实验结果计算,可得正十二烷的氧化活化能分别为  $154.37, 154.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 指前因子  $\lg A (\text{min}^{-1})$  分别为  $16.60$  和  $16.64$ 。用 Arrhenius 修正方法计算等温法的实验结果,可得正十二烷的氧化活化能为  $139.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 参考文献:

- [1] 徐克伟编译. 高压 DSC 在航空燃料热安定性研究中的应用[J]. 军用航油 - 国外部分, 1990, 3: 35 - 39.  
XU Ke-wei translates and edits. Pressure DSC applied in aviation fuel thermal stability study[J]. *Military Aircraft Oil-Foreign Part*, 1990, 3: 35 - 39.
- [2] 刘治中, 许世海, 姚如杰. 液体燃料的性质及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [3] 杰尼索夫 E T, 柯瓦列夫 T И 著. 常汝楫译. 喷气燃料的氧化及其抑制[M]. 北京: 烃加工出版社, 1987.  
JIENISUOFU E T, KEWALIEFU T H. Oxidation and Antioxidation of Jet Fuel[M]. Hydrocarbon Processing Section Publishing Company, 1987.
- [4] Brajendra K Sharma, Arthur J Stipanovic. Development of a new oxidation stability test method for lubricating oils using high-pressure differential scanning calorimetry[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 402: 1 - 18.
- [5] 曹凯. 加压差示扫描量热仪评定润滑脂的氧化稳定性[J]. 合成润滑材料, 2005, 32(2): 15 - 18.  
CAO Kai. Evaluation of oxidation stability of grease by pressure differential scanning calorimetry[J]. *Synthetic Lubricants*, 2005, 32(2): 15 - 18.
- [6] ASTM D 6186-98. Standard test method for oxidation induction time of lubricating oils by pressure differential scanning calorimetry[S]. 2003.
- [7] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
- [8] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [9] ASTM E 698-05. Standard test method for Arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials using differential scanning calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa method[S]. 2005.

## Simple Method of Measuring Oxidation Activation Energy of *n*-Dodecane

YU Cai-xiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen

(Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry,

School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** The oxidation temperature and oxidation induction time of *n*-dodecane, a main component in aviation fuel, were determined by means of pressure differential scanning calorimetry (PDSC). The oxidation activation energy and pre-exponential factors of *n*-dodecane were obtained by two ways from Flynn-Wall-Ozawa equation to be  $154.37$  and  $154.56 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $16.60$  and  $16.64 \text{ min}^{-1}$ , respectively. The oxidation activation energy of *n*-dodecane was calculated from Arrhenius modifying equation to be  $139.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . The thermal stability of *n*-dodecane were evaluated from the view of chemical dynamics.

**Key words:** analytical chemistry; oxidation activation energy; pressure differential scanning calorimetry (PDSC); *n*-dodecane; thermal stability