

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.46+541.127

ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЭТИЛ- И ПРОПИЛАМИНОВ
 НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $2H_2 + O_2$

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ $H + C_2H_5NH_2$, $H + n-C_3H_7NH_2$

К. Т. ОГАНЕСЯН, Т. Г. МКРЯН, Г. А. САЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Изучено влияние небольших добавок этил- и пропиламинов на нижний предел самовоспламенения стехиометрической смеси водорода с кислородом. Показано, что эти добавки замедляют процесс горения, причем увеличение их концентраций приводит к усилению ингибирующего эффекта и повышению предела воспламенения смеси $2H_2 + O_2$.

Методом ЭПР в разреженном пламени смесей $2H_2 + O_2 + X\%$ амина сняты зависимости концентраций активных частиц от содержания аминов. Установлено, что чем больше амина в горючей смеси, тем менее интенсивны сигналы ЭПР атомов H, O и радикалов OH. Найдены следующие эффективные константы скорости реакций (5):

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

$$K_{H+n-C_3H_7NH_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек.}$$

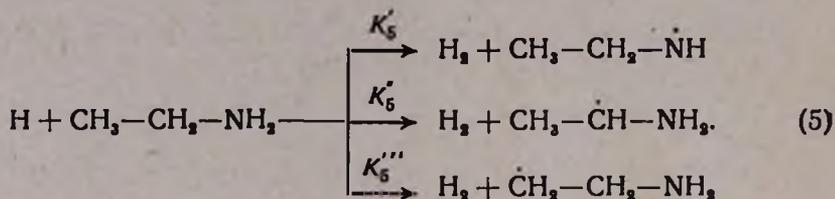
Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок этил- и пропиламинов на горение водород-кислородной смеси и изменению констант скоростей реакций атомов водорода с этими соединениями, относительно которых нет никаких литературных данных. Реакция $H + C_2H_5NH_2$ впервые была постулирована Эмелеусом и Жолли [1] в качестве элементарного акта, имеющего место при фотоллизе этиламина.

Позднее Райт, Джемисон, Винклер [2], используя струевую методику, изучили взаимодействие атомарного водорода с метил- и этиламинами в интервале температур 333—558°K. Авторы считают, что при этом происходит отщепление атомов H из обеих функциональных групп молекулы амина.

Константы скорости реакций $H +$ амин ими не определялись. Мы проводили эксперименты на статической и струевой вакуумных установках; составной частью последней был спектрометр ЭПР-2 ИХФ. Их описание и методика проведения экспериментов приведены в работах [3—5].

На основании известной схемы окисления богатых водородом смесей $H_2 + O_2$ при малых давлениях механизм горения $2H_2 + O_2 +$

$X^0\%$ $C_2H_5NH_2$ может быть представлен следующими наиболее существенными элементарными стадиями:



Механизм горения смеси $2H_2 + O_2 + X^0\%$ $n-C_2H_7NH_2$ записывается аналогичным образом.

В присутствии амина, в частности этиламина, будет происходить дополнительная гибель реакционных цепей по реакции (5) вследствие взаимодействия атома H — активного центра горения водорода с молекулой этиламина с образованием менее реакционноспособных радикалов. Ввиду этого должно было наблюдаться торможение процесса горения и смещение предела самовоспламенения в область более высоких давлений. Измерение нижних пределов производилось в кварцевом сосуде длиной 195 мм и диаметром 80 мм [5]. С целью обеспечения гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области на поверхность реактора был нанесен слой окиси магния. На рисунках 1, 2 представлены экспериментальные кривые нижних пределов самовоспламенения смесей $2H_2 + O_2 + X^0\%$ амина, снятые в интервале температур 883—963°K. Как видно из рисунков, эти кривые располагаются выше кривой, отражающей границу нижнего предела смеси $2H_2 + O_2$. Характерно, что большему содержанию амина соответствует и более высокое положение предела. Явление замедления горения отчетливо проявилось и при исследовании методом ЭПР разреженных пламен водорода с кислородом, содержащих небольшие количества этил- и пропиламинов. Запись спектров ЭПР атомов H и O производилась в кварцевой трубке малого диаметра (8 мм); при этом использовалась специальная конструкция подогрева реактора, которая позволила получить пламя непосредственно в зоне резонатора [6, 7]. При регистрации радикала OH пламя вытягивалось в трубку, заполняющую весь объем резонатора [8]. Температура в опытах варьировалась от 963 до 1053°K, давление составляло 3—6,4 мм рт. ст., объемная скорость — 8—47 см³/мин. Были сняты интенсивности спектров ЭПР H , O и OH в смесях водорода с кислородом в зависимости от количества этил- и пропиламинов. В качестве примера на рисунке 3 представлены в условных единицах интенсивности спектров поглощения ЭПР атомов

H , O и радикалов OH в разреженном пламени смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Сходная картина была получена и в случае добавок этиламина. Как видно, в полном согласии с предложенной схемой горения, увеличение содержания пропиламина в горючей смеси при-

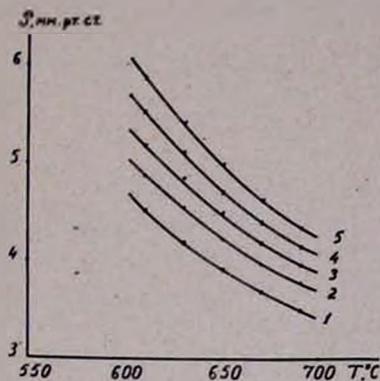


Рис. 1. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ от температуры. Значения X , %: 1—0,0; 2—0,70; 3—1,37; 4—2,0; 5—2,45.

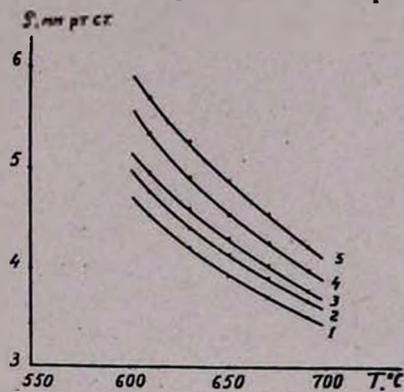


Рис. 2. Зависимость первых пределов самовоспламенения смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ от температуры. Значения X , %: 1—0,0; 2—0,25; 3—0,50; 4—1,0; 5—1,5.

водит к уменьшению концентрации активных центров. Для определения констант скорости реакции (5) было использовано уравнение нижнего предела самовоспламенения, полученное из рассмотренной выше схемы для смесей $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}^0/\text{о}$ амина:

$$(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{амин}} = \frac{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} K_2} \left[1 + \frac{0,97 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot P_{\text{амин}}}{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}} \right]. \quad (1)$$

Здесь P — общее давление смеси на пределе воспламенения; P_{O_2} и $P_{\text{амин}}$ — парциальные давления кислорода и амина на пределе соответственно; $(K_4^{\circ})^{\text{амин}}$ — постоянная для данного сосуда и состава смеси.

Как показывают данные рисунков 4 и 5, линейная зависимость между $(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{амин}}$ и $P \cdot P_{\text{амин}}$, требуемая по выражению (1), выполняется удовлетворительно.

Из параметров этих прямых (отрезки $a = \frac{(K_4^{\circ})^{\text{амин}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}$, отсекаемые прямыми на оси ординат, тангенсы углов наклона прямых $\text{tg } \alpha = \frac{K_5}{2K_2}$) можно получить выражение, позволяющее определить предэкспоненциальный множитель и энергию активации реакции (5):

$$\lg \frac{\text{tg } \alpha \cdot T^{2,5}}{a} = \lg \frac{K_5^{\circ} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}{(K_4^{\circ})^{\text{амин}}} - \frac{E_5}{2,303 RT}. \quad (2)$$

В расчетах величина $(K_4)^{\text{эмпирич}}$ принималась равной $0,087 \text{ мм/сек} \cdot \text{град}^{1/2}$ для стехиометрической смеси водорода с кислородом, так как максимальная концентрация аминов не превышала $2,45 \text{ об. } \%$ от исходной смеси. Выражение (2) в координатах $\lg \frac{\text{tg } a \cdot T^{2,5}}{a} + m, \frac{1}{T}$ (m — величина, использованная для удобства построения графика) представляет уравнение прямой (см. рис. 6).

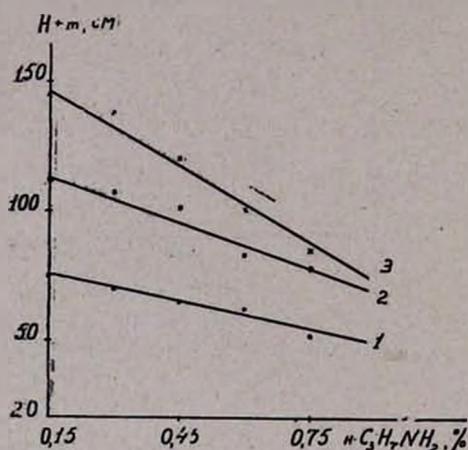


Рис. 3. Зависимость интенсивности спектров ЭПР атомов Н, О и радикалов ОН от содержания n -пропиламина в смеси $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% \text{ } n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$.

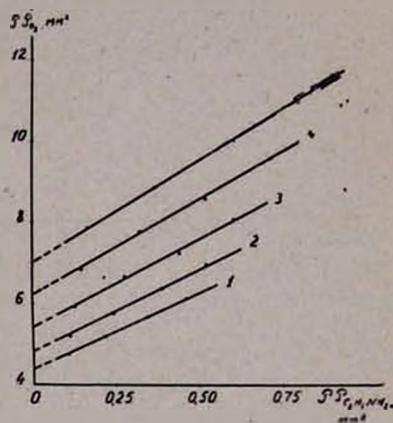


Рис. 4. Зависимость $(P \cdot P_{\text{O}_2})_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2}$ от $P \cdot P_{\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2}$ при различных температурах: 1—963; 2—943; 3—923; 4—903; 5—883°К.

Пользуясь отрезками, отсекаемыми этой прямой на оси ординат и тангенсом угла наклона, были получены следующие выражения для констант скоростей реакций атомарного водорода с этил- и пропиламинами соответственно:

$$K_{\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек},$$

$$K_{\text{H} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ см}^3/\text{мол} \cdot \text{сек}.$$

Точность измеренных констант скоростей оценивается в 30% для предэкспоненциального множителя и 800 кал/мол для экспоненциального члена. С целью проверки выполнения граничного условия выражения (1), используемого при определении K_3 , ниже приводятся значения отрезков a (рис. 4, 5) и произведения $(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{H}_2}$, где

$(P \cdot P_{\text{O}_2})^{\text{H}_2} = \frac{(K_4)^{\text{эмпирич}} \cdot T^{2,5}}{2K_2 \cdot 0,97 \cdot 10^{10}}$. При правильности расчетов и надежности экспериментальных данных они должны быть равны друг другу.

T°, K	$P \cdot P_{\text{O}_2}^{\text{H}_2}$ мм ²	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$
		$a, \text{мм}^2$	$a, \text{мм}^2$
889	6,8	7,0	7,1
903	5,9	6,2	6,1
923	5,1	5,4	5,1
943	4,6	4,8	4,9

Сравнение величин, представленных в таблице, показывает на незначительное расхождение между ними. Поскольку K_5 есть эффективная, суммарная константа скорости, которая дает мало сведений о реакционной способности всех функциональных групп, входящих в состав молекулы амина, весьма актуальным с точки зрения оценки их реакционной способности является нахождение парциальных констант скоростей K'_5 , K''_5 и K'''_5 .

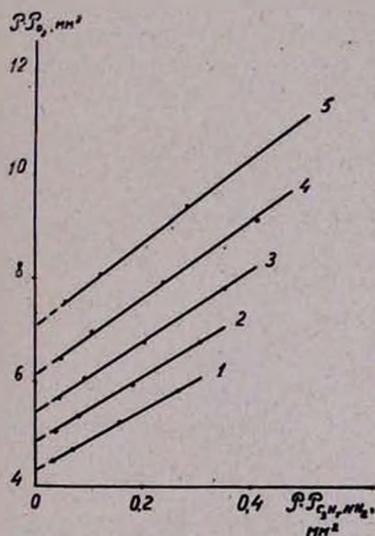


Рис. 5. Зависимость $(P \cdot P_{\text{O}_2})^k\text{-C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ от $P \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2}$ при различных температурах: 1 — 963; 2 — 943; 3 — 923; 4 — 903; 5 — 883°K.

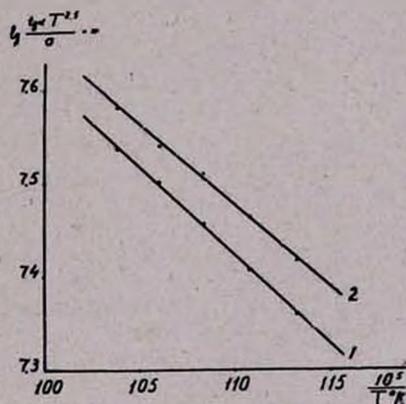


Рис. 6. Зависимость $\lg \frac{\text{tg } a \cdot T^{2,5}}{a} + m$ от $\frac{1}{T^\circ \text{K}}$ для смесей состава 1 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $m = 0,15$; 2 — $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$, $m = 0$.

Сейчас нами проводится работа по выяснению относительной эффективности аминов, как ингибиторов горения водорода в условиях нижнего предела самовоспламенения и определению констант скоростей элементарных реакций атомов водорода с молекулами других предельных аминов.

էթիլ- եվ ՊՐՈՊԻԼԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱՐԳԵԼԱԿՈՂ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ
 $2H_2 + O_2$ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ ԱՅՐՄԱՆ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

$H + C_2H_5NH_2$, $H + C-C_3H_7NH_2$ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԸ

Կ. Ց. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ց. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Գ. Ա. ՍԱԶՅԱՆ ԵՎ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ուսումնասիրված է ջրածնի և թթվածնի ստեխիոմետրիկ խառնուրդի այրումը ցածր ճնշման պայմաններում էթիլ- և պրոպիլամինների ներկայությամբ: Պարզվել է, որ վերոհիշյալ ամինների հավելուրդները դանդաղեցնում են այրման պրոցեսը, այսինքն այդ նյութերը հանդես են գալիս իբրև ինհիբիտորներ: Դա է պատճառը, որ $2H_2 + O_2 + X$ ամին խառնուրդների ինքնարձեղման առաջին սահմանի կորերն ավելի բարձր են դասավորված ջրածին + թթվածին խառնուրդի ինքնարձեղման սահմանի կորից: ԷՊՈ մեթոդով չափված են H_2O և OH ակտիվ մասնիկների կոնցենտրացիաները կախված խառնուրդում եղած ամինների քանակներից:

Ստացված օրինաչափությունները հաստատում են այրման առաջարկված մեխանիզմը: Որոշված են H + ամին տարրական պրոցեսի արագության հետևյալ էֆեկտիվ հաստատունները՝

$$K_{H+C_2H_5NH_2} = 0,21 \cdot 10^{-10} \exp(-8700/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ},$$

$$K_{H+C_3H_7NH_2} = 0,23 \cdot 10^{-10} \exp(-8000/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ},$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. H. I. Emeleus, L. I. Jolley, J. Chem. Soc., 1935, 1612.
2. A. N. Wright, I. W. S. Jamieson, C. A. Winkler, J. Phys. Chem., 62, 1171 (1958).
3. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
4. В. Н. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 333 (1960).
5. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
6. L. S. Stinger, W. H. Smith, G. Wagoner, Rev. Sci. Instr., 32, 213 (1961).
7. А. М. Чайкин, Приборы и техника эксперимента, 6, 178 (1963).
8. H. E. Radford, Nuovo Cimento, 14, 245 (1959); Phys. Rev., 122, 114 (1961).