

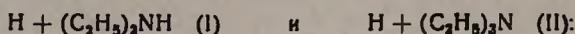
ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛ- И ТРИЭТИЛАМИНОВ
НА ГОРЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХКОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ $H + (C_2H_5)_2NH$ И $H + (C_2H_5)_3N$

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР

Поступило 25 XII 1968

Изучено влияние диэтил- и триэтиламинов на скорость горения водород-кислородной смеси состава $4H_2 + O_2$ в интервале $580-670^\circ$. Установлено, что при введении в реакционную смесь небольших количеств указанных аминов наблюдается уменьшение скорости горения водорода. Как ингибитор процесса триэтиламин оказался более эффективным, чем диэтиламин. Определены отсутствующие в литературе константы скорости следующих элементарных реакций:



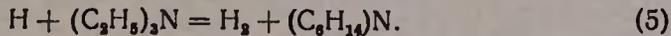
$$K_I = (0,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 800/RT) \text{ см}^3/\text{мол. сек.}$$

$$K_{II} = (1,80 \pm 0,63) \cdot 10^{-10} \exp(-10500 \pm 80000/RT) \text{ см}^3/\text{мол. сек.}$$

Рис. 3, табл. 1, библиограф. ссылок 6.

В предыдущей работе [1] приводились результаты исследования влияния этил- и пропиламинов на скорость горения молекулярного водорода и измерены константы скорости элементарных актов взаимодействия атома H с молекулами $C_2H_5NH_2$ и $n-C_3H_7NH_2$. Кроме того, была снята зависимость концентраций активных частиц H и O и от содержания этих аминов в смеси $2H_2 + O_2$. Представлялось интересным найти характер изменения реакционной способности аминов алифатического ряда в реакции с атомарным водородом не только с ростом длины углеродной цепочки (последовательным введением групп CH_2), но и в случае замещения водородов аминной группы другими радикалами, в частности C_2H_5 . Поэтому в настоящей работе использовались вторичный и третичный амины — диэтиламин и триэтиламин. Очень важным является также нахождение величин самих констант скорости реакций атома H с этими аминами, относительно которых нет литературных данных. Опыты проводились на статической вакуумной установке [2, 3]. Кварцевый реакционный сосуд диаметром 72 мм был покрыт окисью магния с целью обеспечить протекание процесса в диффузионной области [4]. Горение смесей $4H_2 + O_2$ с небольшими добавками диэтил- и триэтиламинов изучалось при

низких давлениях, не превышающих 9 мм рт. ст., в температурном диапазоне 580—670°. Известный механизм горения водорода вблизи нижнего предела самовоспламенения [5], применительно к нашим условиям, например, в случае добавок триэтиламина, может быть описан следующей последовательностью наиболее существенных элементарных стадий:



Элементарную реакцию (5) можно рассматривать как процесс, приводящий к исчезновению реакционной цепи. Как видно из схемы, при

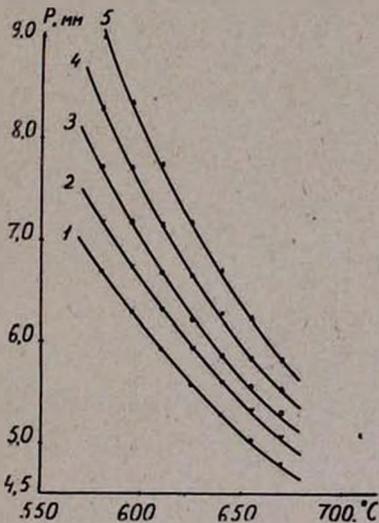


Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$ от температуры. Значения X в процентах: 1 — 0,0; 2 — 0,25; 3 — 0,50; 4 — 0,75; 5 — 1,00.

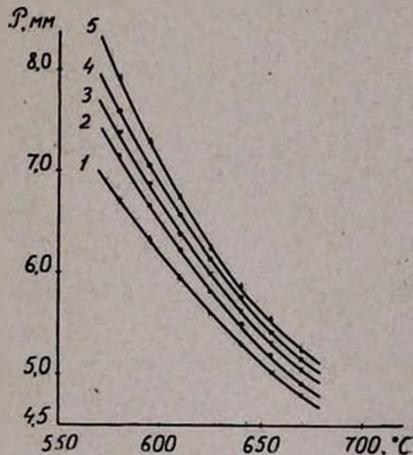


Рис. 2. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ от температуры. Значения X в процентах: 1 — 0,0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4.

взаимодействии триэтиламина с атомом водорода по реакции (5) образуется молекула водорода и мало реакционноспособный с точки зрения восстановления активной частицы H , O или OH радикал $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$. Следовательно, триэтиламин выступает здесь в роли ингибитора. Поскольку скорость гомогенного обрыва цепей пропорциональна концентрации амина, большому содержанию его в смеси будет соответствовать и более высокое значение нижнего предела самовоспламенения по сравнению с таковыми для смеси $4\text{H}_2 + \text{O}_2$. На рисунках 1 и 2 представлены нижние пределы самовоспламенения смесей

$4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$ амин, определенные в интервале $580\text{--}670^\circ$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о тормозящем действии диэтил- и триэтиламинов на скорость горения водорода, причем для смещения нижнего предела на одну и ту же величину необходимая концентрация триэтиламина примерно в 1,3 раза меньше, чем диэтиламина. Это означает, что диэтиламин является менее сильным ингибитором по сравнению с триэтиламином. Результаты экспериментов обрабатывались по методу нижнего предела самовоспламенения [4]. Согласно этому методу, E_s и K_5^0 определяются по уравнению

$$\lg \frac{\lg a \cdot T^{2,5}}{a} = \frac{\lg K_5^0 \cdot 0,97 \cdot 10^{10}}{(K_4^0)_{\text{амин}}} - \frac{E_s}{2,303 RT} \quad (1)$$

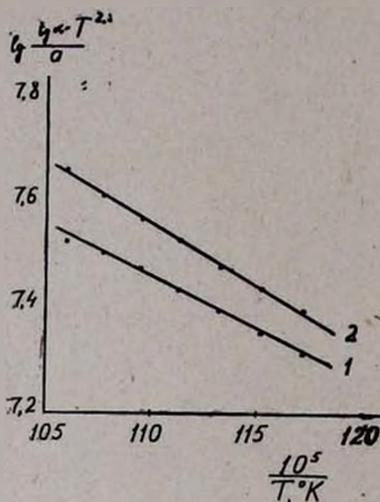


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{\lg a \cdot T^{2,5}}{a}$ от $\frac{1}{T^\circ\text{K}}$ для смесей состава: 1 — $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$; 2 — $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$.

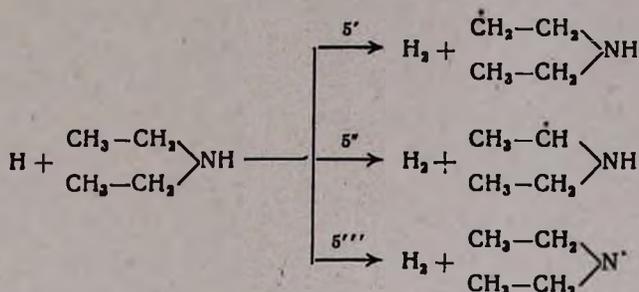
На рисунке 3 представлена зависимость левой части уравнения (1) от $1/T$. Видно, что с небольшим разбросом точки ложатся на прямые линии. С помощью параметров этих прямых были получены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя элементарных реакций $\text{H} + \text{амин}$. Правильность применения метода нижнего предела к исследованным системам $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{X}$ амин подтверждается выполнением граничных условий используемых уравнений. В таблице приведены измеренные константы скорости K_5 , их абсолютные значения при температуре 650° , а также, для сравнения, константа скорости реакции $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, определенная нами ранее [1].

Из данных таблицы следует, что замещение водорода аминной группы этиламина этильными радикалами приводит к увеличению константы скорости реакции атомарного водорода с соответствующим амином. Это связано с возрастанием энтропийного члена, так как энергия активации E_s последовательно, хотя и не очень резко, возрастает с 8,7 ккал/моль для этиламина до 10,5 ккал/моль в случае триэтиламина. Энергия активации для первичного и вторичного аминов является

Таблица

Реакция	$K_5^* \cdot 10^{10}$ см ³ /сек	E , ккал/моль	$K_5 \cdot 10^{14}$ см/сек	Литература
$H + C_2H_5NH_2$	0,21	8,7	18,3	[1] { настоящая работа
$H + (C_2H_5)_2NH$	0,57	9,2	37,8	
$H + (C_2H_5)_3N$	1,44	10,5	46,6	

некоторой эффективной величиной, потому что отщепление атомов Н из молекул этих аминов в условиях высоких температур (580—670°) будет происходить из всех связей, содержащих атомы водорода. Например, элементарная реакция $H + (C_2H_5)_2NH$ должна быть записана в такой форме:



Мы уже указывали [6], что метод нижнего предела самовоспламенения не позволяет отдельно найти константы скорости различных путей протекания элементарного акта (5). Поэтому нельзя однозначно ответить на вопрос, чему следует приписать уменьшение энергии активации E_5 при переходе от триэтиламина к диэтиламину. С одной стороны, возможно, это связано с ослаблением водород—углеродных связей в молекулах первичного и вторичного аминов по сравнению со связью С—Н в третичном амине, а с другой—меньшей прочностью связей N—H, чем D(C—H). Заметим, что литературные данные, касающиеся энергии связей в аминах алифатического ряда, недостаточны и не очень надежны. В силу изменения эффективной энергии активации обе причины могли привести к понижению ее в ряду триэтиламин — диэтиламин — этиламин. Результаты настоящей работы позволяют сделать вывод об увеличении реакционной способности аминов в реакции с атомарным водородом при замещении водородов аминной группы на этильные.

**Դիէթիլ- և ՏՐԻԷթիլԱՄԻՆՆԵՐԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ԶՐԱՄՆԻ ԱՅՐՄԱՆ ՎՐԱ
ՑԱՄԲ ԸՆՇՈՒՄՆԵՐԻ ԴԵՊՓՈՒՄ**

$H+(C_2H_5)_2NH$ և $H+(C_2H_5)_3N$ ՌԵԱԿՏԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Տ. ՉՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ոսուկնատարված է դիէթիլ- և տրիէթիլամինների փոքր հավելուցքների ազդեցութիւնը $4H_2 + O_2$ խառնուրդի այրման արագութիւյան վրա ցածր ճնշումների դեպքում: Փորձերը կատարվել են ստատիկ պայմաններում, վակուումալին սարքավորման վրա $580-670^\circ$ շերմաստիճանալին տիրույթում:

Պարզվել է, որ վերոհիշյալ ամինները բարձրացնում են խառնուրդի ինքնարոցավառման առաջին սահմանը, ընդ որում ամինի հավելուցքի մեծացմանը համապատասխան՝ բարձրանում է սահմանի արժեքը:

Ցույց է տրված, որ տրիէթիլամինը շրածնի այրման պրոցեսի ավելի րակ ինհիբիտոր է, քան դիէթիլամինը:

Բոցավառման առաջին սահմանի չափման մեթոդով որոշված են վերոհիշյալ ամինների հետ ատոմալին շրածնի տարրական ռեակցիաների հաստատունները

$$K_{H+(C_2H_5)_2NH} = (0,57 \pm 0,26) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 800/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

$$K_{H+(C_2H_5)_3N} = (1,44 \pm 0,63) \cdot 10^{-10} \exp(-10500 \pm 800/RT) \text{ սմ}^3/\text{մոլ} \cdot \text{վրկ}$$

Ստացված տվյալներից երևում է, որ դիէթիլամինի մոլեկուլում շրածնի ատոմը C_2H_5 խմբով փոխարինելը հանգեցնում է ինչպես նախաէքսպոնենցիալ բազմապատկիչի, այնպես էլ ակտիվացման էներգիայի աճին: Ամբողջութիւյամբ վերցրած II հաստատունը ավելի մեծ է I-ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 20 736 (1968).
2. В. В. Азатян, В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 132, 864 (1960).
3. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Н. И. Парсамян, ДАН АрмССР, 40, 159 (1965).
4. В. В. Азатян, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, Москва, 1963.
5. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, АН СССР, 1948; В. Lewis, С. von Elbe, „Combustion flames and Explosion of Gases“, N. Y., 1961 Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, АН СССР, 1958.
6. К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян, Арм. хим. ж., 19, 150 (1966).