

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127+546.11+546.21+547.233

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ АТОМАРНОГО
 ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С АМИНАМИ

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

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 29 III 1972

Изучалось влияние дипропил- и дибутиламинов на горение водородно-кислородной смеси в интервале температур 590—690° и наблюдалось ингибирование реакции. Определены константы скорости элементарных реакций атомарного водорода с этими аминами. В другой серии опытов показано, что малые добавки этил-, пропил-, и бутиламинов прототируют реакцию горения окиси углерода. Методом измерения первых пределов воспламенения смесей $2CO+O_2$ в присутствии небольших количеств веществ-доноров водорода в интервале температур 590—690° определены константы скорости реакций атомарного кислорода с указанными аминами.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 10.

Реакции атомарного водорода и кислорода с аминами почти не изучены. Имеется несколько публикаций, в которых предполагается протекание реакции $H + \text{амин}$ [1—3].

Райт, Джемсон и др. [2,3], исследуя взаимодействие атомов H с CH_3NH_2 , $C_2H_5NH_2$, $(CH_3)_2NH$ и $(CH_3)_3N$ при 60—285°, пришли к выводу, что первичным процессом является отрыв атома водорода от молекулы амина. Уэтмор и Тейлор [4] изучили реакцию $H + CH_3NH_2$ при температуре 100°; атомарный водород предварительно получался в разрядной трубке и затем смешивался с метиламином. По мнению этих авторов процесс $H + CH_3NH_2 = H_2 + CH_2NH_2$ протекает с энергией активации около 10 ккал/моль. В вышеуказанных работах константы скорости соответствующих реакций не определялись.

Нами проводится систематическое изучение элементарных реакций атомов H и O с аминами с целью установления связи между их реакционноспособностью и строением. Ранее были получены константы скорости реакций атомарного водорода с гомологическим рядом первичных аминов (RNH_2 , $R=CH_3$; C_2H_5 ; C_3H_7 ; C_4H_9), а также вторичными аминами [$(R)_2NH$, $R=CH_3$; C_2H_5]. Определенные в настоящей работе константы скорости $H + (C_3H_7)_2NH$ и $H + (C_4H_9)_2NH$ являются продолжением этих исследований.

Измерения проводились на статической вакуумной установке при 590—690° в реакторе $l=200$ мм, $d=72$ мм, обработанном окисью магния. Как и следовало ожидать, небольшие добавки дипропил- и дибутиламинов

повышают первый предел воспламенения водорода с кислородом. На рис. 1 приводится зависимость нижних пределов воспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X\%$ ДПА от температуры.

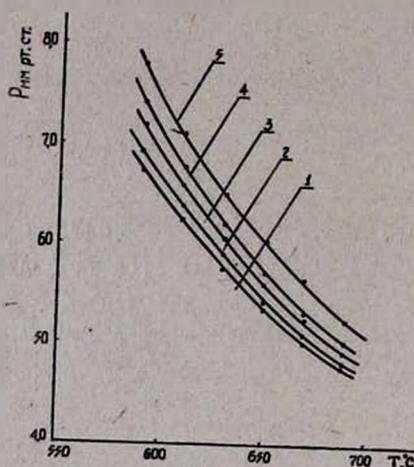


Рис. 1. Зависимость нижних пределов самовоспламенения смесей $4\text{H}_2 + \text{O}_2 + X(\text{C}_2\text{H}_7)_2\text{NH}$ от температуры. 1 — 0,056; 2 — 0,1; 3 — 0,20; 4 — 0,25; 5 — 0,50%.

Математическая обработка данных по методу первого предела самовоспламенения H_2 с O_2 в присутствии небольших добавок ингибитора в диффузионной области гибели активных центров [5,6] дает значения констант скорости реакций



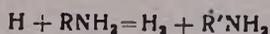
которые приводятся в таблице вместе с результатами, полученными нами ранее.

Таблица

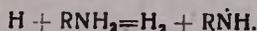
Реагенты	$K_4^0 \cdot 10^{10}$, см ³ /молек·сек	E , ккал/моль	$K_{4650} \cdot 10^{14}$, см ³ /молек·сек	Литература
$\text{H} + \text{CH}_3\text{NH}_2$	0,058	9,1	4,0	[5]
$\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$	0,21	10,6	8,2	
$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	0,21	8,7	18,3	[6]
$\text{H} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	0,57	9,2	37,8	[7]
$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$	0,23	8,0	28,9	[6]
$\text{H} + (\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}$	0,75	9,2	52,0	наст. работа
$\text{H} + \text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	0,19	7,6	30,0	[8]
$\text{H} + (\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	0,68	8,7	60,6	наст. работа

Из сопоставления данных видно, что замещение водорода аминной группы на соответствующий алкильный радикал приводит к заметному

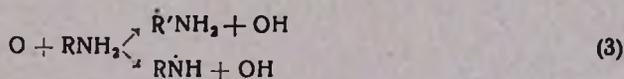
возрастанию скорости реакции $H + \text{амин}$, происходящему за счет увеличения предэкспоненциального множителя, т. к. энергия активации одновременно с этим растет. Необходимо подчеркнуть, что значения всех определенных констант скорости являются эффективными. Предполагается, что отрыв водорода осуществляется из всех водородсодержащих групп. Полученные результаты могут быть объяснены данными Грея с сотрудниками [9], показавших, что при взаимодействии метильных радикалов с аминами в условиях сравнительно высоких температур (600—700°) вклад алкильной группы в суммарную реакцию отрыва водорода становится значительно больше вклада NH -группы, т. к. константа скорости реакции



характеризуется более высоким предэкспонентом и энергией активации по сравнению с реакцией



С целью определения констант скорости реакции атомов кислорода с этил-, пропил-, и бутиламинами использован метод измерения первых пределов воспламенения окиси углерода с кислородом в присутствии небольших количеств доноров водорода в диффузионной области гибели активных центров [10]. Для получения стабильных данных реактор предварительно длительно обрабатывался вопышками смеси $2CO + O_2$. Механизм горения окиси углерода при низких давлениях в присутствии добавок амина может быть представлен следующими реакциями:



Из схемы видно, что лишь при очень малых добавках амина реакция (3) является лимитирующей, в связи с чем понижается предел воспламенения смеси $2CO + O_2$. Поэтому при расчете константы скорости реакции $O + \text{амин}$ использовались лишь те смеси, в которых концентрация добавки не превышала 0,2%. На рис. 2 в качестве примера представлена зависимость первых пределов воспламенения смесей $2CO + O_2 + X\% C_2H_5NH_2$ от температуры.

Как видно из рисунка, с увеличением концентрации этиламина в смеси (не более 1%) предел воспламенения понижается.

Обработка результатов эксперимента, основанная на приведенном выше механизме горения окиси углерода, дает следующие значения констант скорости реакции атомов кислорода с этил-, пропил- и бутил-аминнами

$$K_{O+ЭА} = (0,94 \pm 0,23) \cdot 10^{-10} \exp(-6500 \pm 1000/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$K_{O+ПА} = (0,88 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-6300 \pm 700/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1},$$

$$K_{O+БА} = (0,76 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-5900 \pm 600/RT) \text{ см}^3 \cdot \text{молек}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}.$$

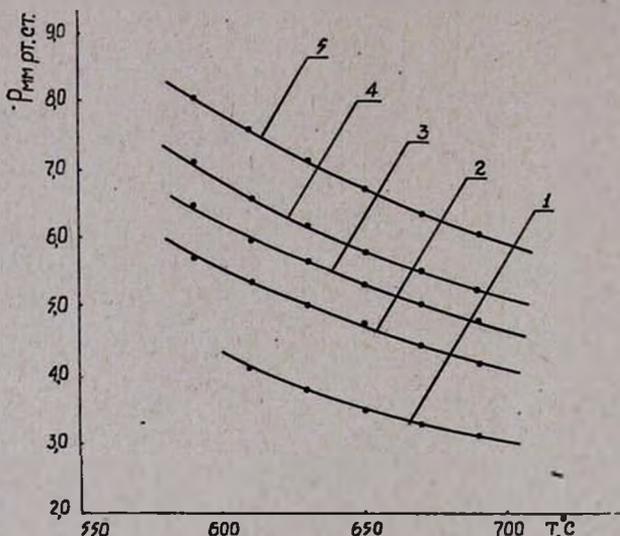


Рис. 2. Зависимость нижних пределов воспламенения смесей $2\text{CO} + \text{O}_2 + \text{XC}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ от температуры. 1—1,0; 2—0,20; 3—0,10; 4—0,05; 5—0,025%.

Сравнение этих констант друг с другом, а также с полученной ранее в работе [5] константой скорости реакции $\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2$ показывает, что отличие их находится в пределах погрешности эксперимента. Возможно атом кислорода атакует в основном аминную группу, тогда реакцию $\text{O} + \text{амин}$ можно представить так: $\text{O} + \text{RNH}_2 = \text{OH} + \text{RNH}$. Это предположение может быть проверено методом ЭПР с использованием дейтерированных аминов.

ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ԶՐԱԾՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ՏԱՐՐԱԿԱՆ
ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Տ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Կ. Տ. ՂՈՎԶԱՆՆԻՍՅԱՆ Լ Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված է դիպրոպիլ- և դիբուտիլամինների հավելուցքների ազդեցությունը ջրածնի այրման ռեակցիայի վրա ցածր ճնշումների տակ, 590—690° ջերմաստիճանային տիրույթում :

Ցույց է տրված, որ ամինները հանդես են գալիս որպես $4\text{H}_2 + \text{O}_2$ խառնուրդի այրման արգելակիչներ: Որոշված են $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ -ի և $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ -ի հետ ատոմական ջրածնի տարրական սեպկցիաների հաստատունները՝

$$K_{\text{H}+\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}} = (0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 900/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

$$K_{\text{H}+\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}} = (0,68 \pm 0,13) \cdot 10^{-10} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

Ուսումնասիրված է նաև էթիլ-, պրոպիլ- և բուտիլամինների հավելուցքների ազդեցությունը ածխածնի մոնօքսիդի այրման վրա $590-690^\circ$ ջերմաստիճանային տիրույթում:

Նկատվել է պրոցեսի արագացում ամինների փոքր հավելուցքների առկայության դեպքում: Որոշված են վերոհիշյալ ամինների հետ ատոմային թթվածնի տարրական սեպկցիաների հաստատունները:

$$K_{\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}} = (0,94 \pm 0,23) \cdot 10^{-10} \exp(-6500 \pm 1000/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

$$K_{\text{O}+\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}} = (0,88 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-6300 \pm 700/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

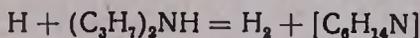
$$K_{\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}} = (0,76 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-5900 \pm 600/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլեկ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1},$$

INVESTIGATION OF ELEMENTARY REACTION OF ATOMIC HYDROGEN AND OXYGEN WITH SOME AMINES

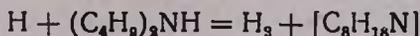
T. G. MKRIAN, K. T. OGANESSIAN and A. B. NALBANDIAN

It is studied the influence of secondary amines- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ and $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$ on the hydrogen combustion reaction.

We obtained the following constants of elementary reactions



and



$$K_{\text{H}+(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}} = (0,75 \pm 0,15) \cdot 10^{-10} \exp(-9200 \pm 900/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$K_{\text{H}+(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}} = (0,68 \pm 0,13) \cdot 10^{-10} \exp(-8700 \pm 1000/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

It is also investigated the influence of ethyl-, propyl- and butylamines on the combustion of CO and oxygen.

The constants of elementary reactions of oxygen with amines are determined:

$$K_{\text{O}+\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2} = (0,94 \pm 0,23) \cdot 10^{-10} \exp(-6500 \pm 1000/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$K_{\text{O}+\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2} = (0,88 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-6300 \pm 700/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$K_{\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2} = (0,76 \pm 0,19) \cdot 10^{-10} \exp(-5900 \pm 600/RT) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *H. J. Emeleus, J. J. Jolley*, J. Chem. Soc., 1935, 1612.
2. *A. N. Wright, J. W. S. Jamieson, C. A. Wonkler*, J. Phys. Chem., 62, 657 (1958).
3. *Z. M. George, A. N. Wright, C. A. Wonkler*, Can. J. Chem. 36, 1171 (1958).
4. *O. C. Wetmore, H. A. Taylor*, J. Chem. Phys., 12, 61 (1944).
5. *К. Т. Оганесян*, Канд. дисс., Ереван, 1967.
6. *К. Т. Оганесян, Т. Г. Мкрян, Г. А. Сачян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 21, 737, (1968).
7. *Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 23, 114 (1970).
8. *Т. Г. Мкрян, К. Т. Оганесян, А. Б. Налбандян*, Арм. хим. ж., 22, 544 (1969).
9. *P. Gray, J. C. J. Thynne*, Trans. Farad. Soc., 59, 2275 (1963); *P. Gray, A. Jones*, Trans. Faraday. Soc., 62, 112 (1966).
10. *В. В. Азатян*, Канд. дисс., М., 1963.