

文章编号: 1006-9941(2013)01-0049-04

水介质中 *N,N*-二甲基-2-叠氮乙胺盐酸盐的合成反应动力学

孙甜甜, 厉 刚

(浙江大学化学系, 浙江 杭州 310027)

摘 要: *N,N*-二甲基-2-叠氮乙胺(DMAZ)是一种可替代肼类推进剂的新型低毒液体燃料。为了提高 DMAZ 的合成效率,利用紫外吸收光谱测定法研究了水介质中 *N,N*-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐与叠氮化钠反应合成 *N,N*-二甲基-2-叠氮乙胺盐酸盐的动力学过程。结果表明,该反应为二级反应,337.15,347.15,357.15 K 温度下的表现反应速率常数分别为 1.337×10^{-3} , 3.403×10^{-3} , $7.082 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 表现活化能 E_a 为 $83.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 k_0 为 $1.19 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

关键词: 应用化学; 液体推进剂; *N,N*-二甲基-2-叠氮乙胺(DMAZ); 水介质; 紫外吸收光谱; 反应动力学

中图分类号: TJ55; V511; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.011

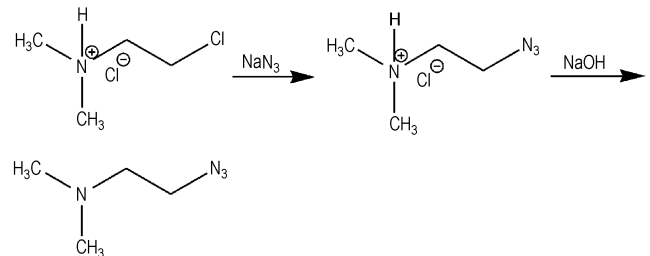
1 引言

N,N-二甲基-2-叠氮乙胺(DMAZ)是一种新型液体火箭燃料,其许多物理性质与一甲肼(MMH)接近^[1],但毒性比肼类燃料低,且无致癌性,因此被认为是一种可替代肼类燃料的绿色推进剂^[1-6]。

文献[7]总结了六种合成 DMAZ 的工艺路线,分别为氯乙胺盐酸盐工艺、氯乙胺工艺、叠氮氯乙胺工艺、对甲基苯磺酰叠氮乙基酯工艺、1,2-二叠氮乙烷工艺和叠氮乙基邻苯二甲酰胺工艺等。美军用的 DMAZ 由位于明尼苏达州圣保罗的 3M 公司生产,但合成工艺尚未公开。近年来,黎明化工研究院对 DMAZ 的合成开展了较多的研究工作^[7-8],但迄今为止有关 DMAZ 合成反应动力学方面的工作尚未见文献报道。

研究 DMAZ 合成反应动力学,有助于把握影响反应速率的各种因素,从而有助于优化反应条件,提高 DMAZ 的合成效率。相对于其它合成工艺而言,氯乙胺盐酸盐工艺由于采用水为反应介质,因此具有绿色、环保、产物纯度高优点。本研究采用紫外吸收光谱技术,测定了水介质中 *N,N*-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐

(DMCH)与叠氮化钠(NaN_3)反应的动力学参数,该反应是氯乙胺盐酸盐工艺合成 DMAZ 的关键步骤(Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis route of DMAZ

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

仪器: Shimadzu UV-2450 紫外可见分光光度计, DF-101S 智能集热式恒温加热磁力搅拌器。

试剂: *N,N*-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐(DMCH, 99%, 自制); 叠氮化钠(工业级, 浙江省东阳市天宇化工有限公司); 去离子水。

2.2 实验过程

在配有温度计、磁力搅拌器的 250 mL 三口玻璃烧瓶中,加入 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DMCH 水溶液 50 mL,升温至反应温度(337.15 K, 347.15 K 和 357.15 K),快速加入已恒温的 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 叠氮化钠水溶液 50 mL 后开始计时,每隔一定时间(0.5 ~ 1 h),用移液管准确

收稿日期: 2012-01-05; 修回日期: 2012-03-13

基金项目: 航天科技创新基金资助项目(批准号: CASC200903)

作者简介: 孙甜甜(1988-),女,硕士研究生,主要从事含能液体燃料的合成研究。e-mail: 21006204@zju.edu.cn

通讯联系人: 厉刚(1971-),男,博士,副教授,主要从事分子筛膜、含能材料及液体推进剂的研究。e-mail: gli@zju.edu.cn

移取 1 mL 反应液置于 50 mL 容量瓶中,用去离子水定容,然后用紫外可见分光光度计在 250 ~ 350 nm 波长范围内进行扫描(去离子水做参比),从紫外吸收谱图上求得最大吸收所对应的吸光度。

3 结果与讨论

3.1 分析方法的建立

为了研究 *N,N*-二甲基-2-氯乙胺盐酸盐(DMCH)与叠氮化钠(NaN_3)反应的动力学,需知道不同反应时刻各组分的浓度。实验发现,产物 *N,N*-二甲基-2-叠氮乙胺盐酸盐(DMAZ·HCl)在 $\lambda = 280 \text{ nm}$ 处有最大吸收,而 DMCH 和 NaN_3 均无吸收(图 1),因此通过测量反应体系在 $\lambda = 280 \text{ nm}$ 处的吸光度,再根据工作曲线(DMAZ·HCl 浓度与吸光度之间的关系曲线),即可得到不同反应时刻 DMAZ·HCl 的浓度,从而可以获得反应动力学参数。

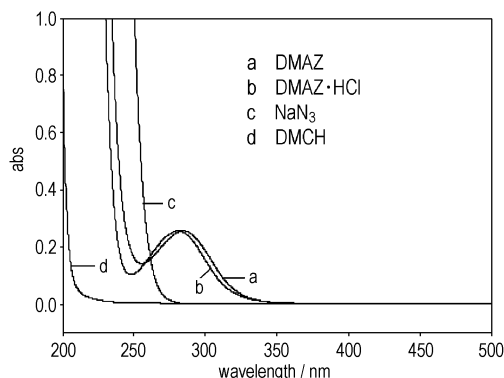


图 1 反应物和产物的紫外吸收谱图

Fig. 1 UV absorbance spectra for reactants and products

3.2 工作曲线的绘制

配制一系列已知浓度的 DMAZ·HCl 水溶液,用紫外可见分光光度计测得各溶液在 $\lambda = 280 \text{ nm}$ 处的吸光度,得浓度-吸光度工作曲线(图 2): $A = 0.1831c$,式中, A 为吸光度, c 为 DMAZ·HCl 水溶液的浓度,相关系数 $R^2 = 0.9999$,可见 DMAZ·HCl 浓度与吸光度之间存在很好的线性关系。

3.3 反应级数的确定

假设 DMCH 与 NaN_3 反应为二级反应,则

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x) \quad (1)$$

其中, $c_{A,0}$ 和 $c_{B,0}$ 分别为 DMCH 和 NaN_3 的初始浓度, x 为反应 t 时间后产物的浓度, k_2 为反应速率常数。

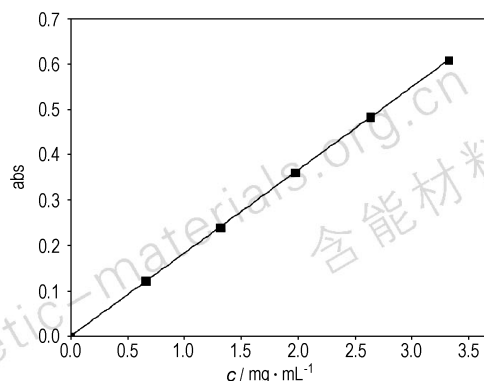


图 2 水介质中 DMAZ·HCl 浓度与吸光度的关系

Fig. 2 UV absorbance-concentration curve for DMAZ·HCl aqueous solution

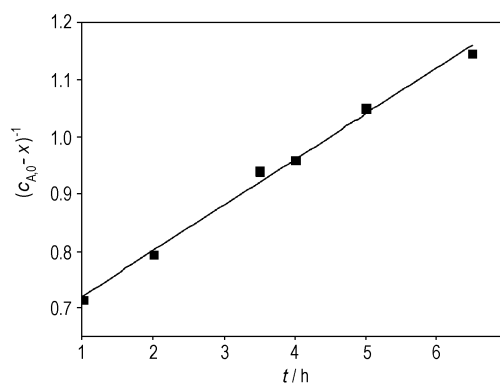


图 3 337.15 K 时 $(c_{A,0} - x)^{-1} - t$ 曲线 ($c_{A,0} = c_{B,0}$)

Fig. 3 $(c_{A,0} - x)^{-1} - t$ curve at 337.15 K ($c_{A,0} = c_{B,0}$)

(1) 当 $c_{A,0} = c_{B,0}$ 时,

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (c_{A,0} - x)^2 \quad (2)$$

作不定积分,得

$$\frac{1}{c_{A,0} - x} = k_2 t + C \quad (3)$$

由图 3 可知, $\frac{1}{c_{A,0} - x}$ 与 t 之间确实存在良好的线性关系 ($R^2 = 0.9926$),证实该反应为二级反应, $k_2 = 1.337 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(2) 当 $c_{A,0} \neq c_{B,0}$ 时,

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (c_{A,0} - x)(c_{B,0} - x) \quad (4)$$

作不定积分,得

$$\frac{1}{c_{A,0} - c_{B,0}} \ln \left(\frac{c_{A,0} - x}{c_{B,0} - x} \right) = k_2 t + C \quad (5)$$

由图 4 可知, $\ln \frac{c_{A,0} - x}{c_{B,0} - x}$ 与 t 之间也存在良好的线

性关系 ($R^2 = 0.9921$), 再次证明该反应为二级反应, $k_2 = 1.335 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 该值与 $c_{A,0} = c_{B,0}$ 时所得结果一致。

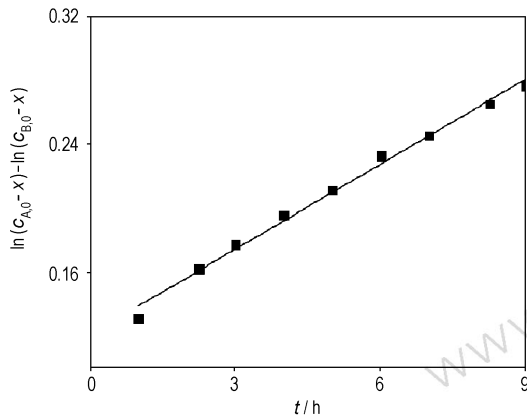


图 4 337.15 K 时 $\ln\{(c_{A,0}-x)/(c_{B,0}-x)\}-t$ 曲线 ($c_{A,0} \neq c_{B,0}$)
 Fig. 4 $\ln\{(c_{A,0}-x)/(c_{B,0}-x)\}-t$ curve at 337.15 K ($c_{A,0} \neq c_{B,0}$)

3.4 表观反应速率常数和表观活化能的计算

根据 Arrhenius 方程可知:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

为了求反应表观活化能 E_a , 需知道若干温度下的反应速率常数。图 5 ~ 图 7 给出了 337.15, 347.15, 357.15 K 时反应体系在不同时刻的紫外吸收谱图。

根据图 5 ~ 图 7 所示结果, 得到三个温度下 $\frac{1}{c_{A,0}-x}$ 与 t 的关系图 (图 8), 相关系数 (R^2) 分别为 0.9935, 0.9885 和 0.9925, 符合二级反应特征。由直线斜率分别得到三个温度下的表观反应速率常数 (见表 1)。

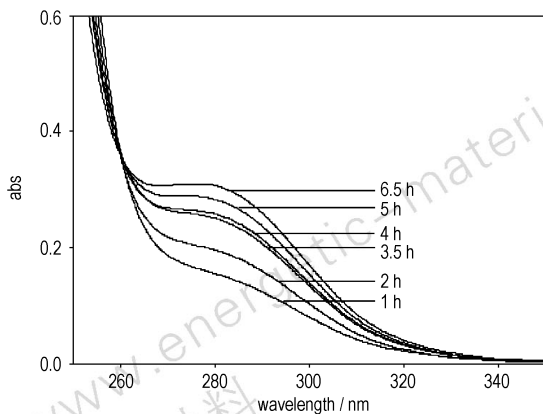


图 5 337.15 K 时反应体系在不同时刻的紫外吸收谱图 ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
 Fig. 5 UV absorbance spectra as a function of reaction time at 337.15 K ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

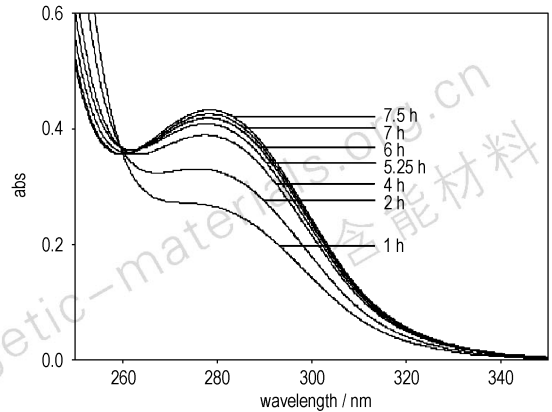


图 6 347.15 K 时反应体系在不同时刻的紫外吸收谱图 ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 6 UV absorbance spectra as a function of reaction time at 347.15 K ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

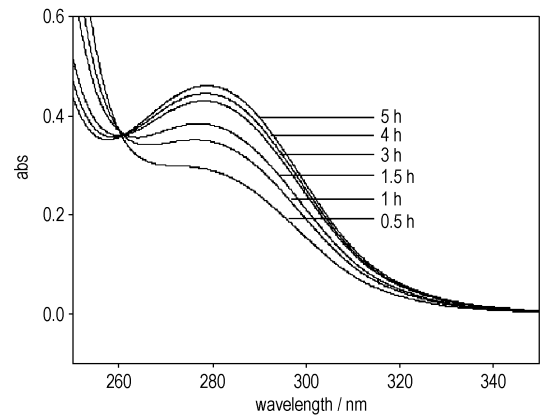


图 7 357.15 K 时反应体系在不同时刻的紫外吸收谱图 ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 7 UV absorbance spectra as a function of reaction time at 357.15 K ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

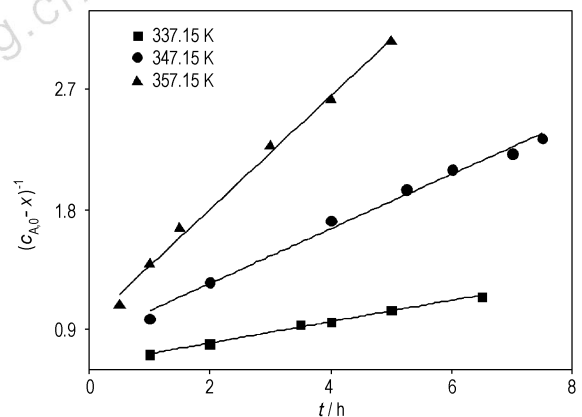


图 8 不同温度下的 $(c_{A,0}-x)^{-1}-t$ 曲线 ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

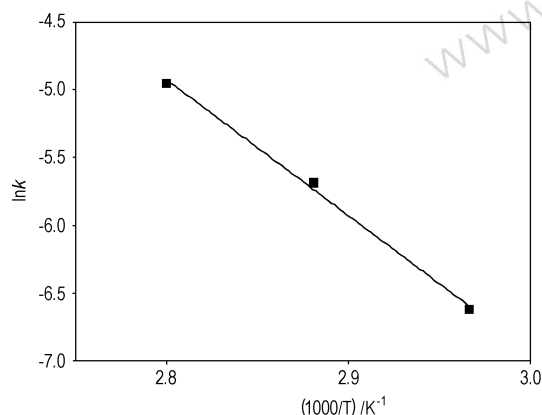
Fig. 8 $(c_{A,0}-x)^{-1}-t$ curves at different temperatures ($c_{A,0} = c_{B,0} = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

表 1 不同温度下的表观反应速率常数

Table 1 Apparent rate constants at different temperatures

T/K	$k/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
337.15	1.337×10^{-3}
347.15	3.403×10^{-3}
357.15	7.082×10^{-3}

以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图 9), 得一直线, 相关系数 $R^2 = 0.9944$ 。根据直线斜率和截距分别求得表观活化能 (E_a) 和指前因子 (k_0): $E_a = 83.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $k_0 = 1.19 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

图 9 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系Fig. 9 Relationship between $\ln k$ and $1/T$

4 结论

采用紫外吸收光谱技术测定了水介质中 N, N -二甲基-2-氯乙胺盐酸盐与叠氮化钠反应的动力学参数。

Reaction Kinetics of Synthesizing 2-Azido- N, N -dimethylethylamine Hydrochloride in Aqueous Solution

SUN Tian-tian, LI Gang

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: 2-Azido- N, N -dimethylethylamine (DMAZ) is a new low-toxic liquid fuel which can be used to replace propellant of hydrazine and its derivatives. To improve the synthesis efficiency of DMAZ, the reaction kinetics of 2-chloro- N, N -dimethylethylamine hydrochloride with sodium azide in aqueous solution was studied using ultra-violet absorption spectrometry. The results show that the reaction can be considered as a second-order reaction. The reaction rate constants are 1.337×10^{-3} , 3.403×10^{-3} , $7.082 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, respectively, at 337.15, 347.15, 357.15 K. The apparent activation energy (E_a) is $83.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and the pre-exponential factor (k_0) is $1.19 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Key words: applied chemistry; liquid propellant; 2-azido- N, N -dimethylethylamine (DMAZ); water solvent; ultraviolet absorption spectrum; reaction kinetics

CLC number: Tj55; V511; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.011

结果表明, 该反应为二级反应, 337.15, 347.15, 357.15 K 时的表观反应速率常数分别为 1.337×10^{-3} , 3.403×10^{-3} , $7.082 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 表观活化能 E_a 为 $83.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 指前因子 k_0 为 $1.19 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Mellor B. A preliminary technical review of DMAZ: A low-toxicity hypergolic fuel[C] // Proc. 2nd Int. Conference on Green Propellants for Space Propulsion. Cagliari, Sardinia, ESA SP-557, 2004.
- [2] Thompson D M. Tertiary amine azides in hypergolic liquid or gel fuels propellant system: US 6013143[P], 2000.
- [3] Thompson D M. Amine azides used as monopropellants: US 6210504[P], 2001.
- [4] Thompson D M. Tertiary amine azides in liquid or gel fuels in gas generator system: US 6299654[P], 2001.
- [5] Mellor B, Ford M. Investigation of ignition delay with DMAZ fuel and MON oxidizer[R]. AIAA 2006-5215, 2006.
- [6] 王建伟, 王文浩, 常伟林, 等. 液体叠氮燃料应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(4): 1-7. WANG Jian-wei, WANG Wen-hao, CHANG Wei-lin, et al. Research progress on application of liquid azido fuel[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(4): 1-7.
- [7] 王建伟, 常伟林, 池俊杰, 等. 叠氮胺类燃料合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2011, 9(3): 1-4. WANG Jian-wei, CHANG Wei-lin, CHI Jun-jie, et al. Research progress on synthesis of liquid azido fuel[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2011, 9(3): 1-4.
- [8] 池俊杰, 王建伟, 王文浩, 等. N, N -二甲基叠氮乙基胺合成研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(4): 39-41. CHI Jun-jie, WANG Jian-wei, WANG Wen-hao, et al. Study on synthesis of 2-azido- N, N -dimethylethylamine [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(4): 39-41.