

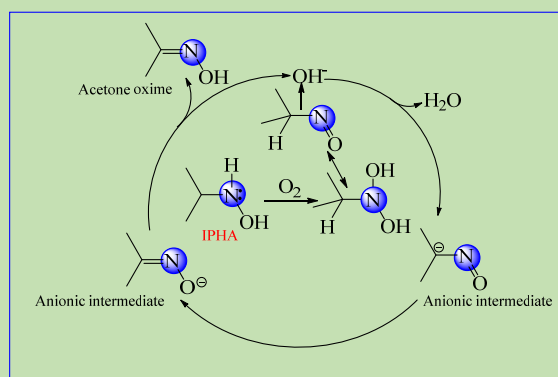


Kinetics of N-isopropyl hydroxylamine deoxygenation reaction

Bingfei HU, Zhengsheng MA*, Pei ZHAO, Yu FANG

School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an, Shaanxi 710069, China

Abstract: The kinetics of the reaction of N-isopropyl hydroxylamine (IPHA) and free oxygen in deionized water was studied. With 15% NaOH aqueous solution was used as a pH adjuster. By observing the variation of free oxygen concentration in water with time under different pH values, different reaction temperatures and different IPHA dosages, a kinetic model of IPHA deoxygenation reaction was established. After the analysis of the data on oxygen concentration over time under different conditions and study on the reaction mechanism of the reaction free oxygen in water with IPHA, the established kinetic model



was simplified and optimized. Meanwhile this kinetic equation of the reaction between IPHA and free oxygen was deduced. After the analysis of the data on oxygen concentration over time under different conditions, this reaction was a pseudo first order reaction and the activation energy of the reaction was $E_a=71.09052$ kJ/mol. In this system of reaction, a certain concentration of hydroxide ions would strongly promote the reaction of IPHA and free oxygen in water. However, the concentration of hydroxide ions in the system before and after the reaction remains basically unchanged. Based on the study of chemical kinetics of the reaction free oxygen in water with IPHA, this results of the reaction free oxygen in water with IPHA under weakly basic conditions IPHA had features of fast reaction rate, and low activation energy required for the reaction, it was further confirmed IPHA having good reducibility. This work fills the gap between the domestic and international deoxygenation kinetics of IPHA, and provides a reliable theoretical basis for the industrial application of IPHA as an oxygen scavenger. At the same time, a certain pilot work has been done for the application of the redox initiation system of the subsequent IPHA in acrylic series aqueous solution radical polymerization in this process.

Key words: N-isopropyl hydroxylamine; oxygen scavenger; free oxygen; kinetics; activation energy

收稿: 2017-11-27, 修回: 2018-01-31, 网络发表: 2018-05-16, Received: 2017-11-27, Revised: 2018-01-31, Published online: 2018-05-16
基金项目: 陕西省科技发展成果推广项目(编号: 2009TG-29)
作者简介: 胡兵飞(1991-), 男, 湖北省麻城市人, 硕士研究生, 应用化学专业; 马政生, 通讯联系人, E-mail: ysfmzs@sohu.com.

引用格式: 胡兵飞, 马政生, 赵培, 等. N-异丙基羟胺除氧反应动力学. 过程工程学报, 2018, 18(4): 779-784.

Hu B F, Ma Z S, Zhao P, et al. Kinetics of N-isopropyl hydroxylamine deoxygenation reaction (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 779-784, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217405.

N-异丙基羟胺除氧反应动力学

胡兵飞, 马政生*, 赵培, 房禹

西北大学化工学院, 陕西 西安 710069

摘要: 研究了 N-异丙基羟胺(IPHA)与去离子水中游离氧反应的动力学. 以 15% NaOH 水溶液为 pH 调节剂, 通过考察不同 pH 值、反应温度和 IPHA 用量下水中游离氧浓度随时间的变化规律, 建立了 IPHA 除氧反应动力学模型, 经过数据分析及反应机理研究对所建动力学模型进行简化, 推导出 IPHA 与游离氧反应的动力学方程, 该反应为假一级动力学反应, 反应的活化能为 $E_a=71.09052$ kJ/mol. 根据化学动力学研究结果得到了在弱碱性条件下 IPHA 具有与水中游离氧反应速度快、反应所需活化能低等特点, 进一步证实了 IPHA 具有良好的还原性.

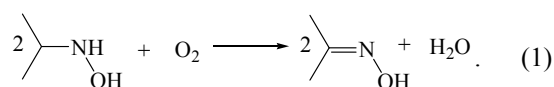
关键词: N-异丙基羟胺; 除氧剂; 游离氧; 动力学; 活化能

中图分类号: O643.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2018)04-0779-06

1 前言

许多工业领域中均存在水中溶解的游离氧对设备的腐蚀问题, 如火力发电厂的锅炉循环水系统、油田水处理及回注系统、油气井水基钻井泥浆体系等. 有氧腐蚀随水系统的循环存在于设备运行的各个环节中, 不仅降低设备使用寿命, 且腐蚀后会积盐、结垢, 影响设备运行, 严重的会造成生产事故. 向含氧水系统中加入能与氧发生反应的化学除氧剂是除去溶解氧、减少有氧腐蚀的有效方法之一. 工业中常用的除氧剂有亚硫酸钠、水合肼、二甲基酮肼(DMKO)、甲基乙基酮肼(MEKO)、乙醛肼、异抗坏血酸钠、碳酸肼(CHZ)等. 这些除氧剂都存在一定的缺陷, 如亚硫酸钠用量大、与氧反应产物为硫酸钠, 连续使用会生成难以清除的 CaSO_4 , 且产生 SO_2 和 H_2S , 腐蚀设备; 水合肼的挥发性强、易燃、易爆、有毒; 酮肼类和异抗坏血酸不稳定、易分解等.

羟胺类如 N,N-二乙基羟胺(DEHA)、N-异丙基羟胺(N-isopropyl hydroxylamine, IPHA)是近年来开发的新型除氧剂, 不仅还原性强^[1]、毒性低(半数致死量 $\text{LD}_{50}=2198$ mg/kg^[2]), 且氧化产物为丙酮肼, 可继续除氧, 反应过程中不产生 SO_2 和 H_2S 等有害气体^[3-5], 反应如下:



目前 IPHA 已在自由基聚合反应中作为阻聚剂、端基抑制剂、链终止剂^[6-8]使用, 也用于 1,3-偶极环加成反应、N-烷基化反应及核废料的处理及回收^[9-11], 被认为是较有前景的工业除氧剂.

乙醛肼^[12]、联胺^[13]、异抗坏血酸^[14]、氟利昂-12^[15]、酮过氧化物^[16]及 α -生育酚负载聚己内酯纳米颗粒^[17]的

除氧反应动力学分析均有报道, 张虎等^[18]研究了 N,N-二乙基羟胺与 Pu(IV) 氧化还原反应动力学, IPHA 除氧反应动力学研究国内外均极少.

本工作以 IPHA 为除氧剂, 15% NaOH 溶液作 pH 调节剂, 考察了去离子水中的氧浓度在不同温度、pH 值、IPHA 用量下随时间的变化, 分析了 IPHA 除氧动力学, 推导出动力学方程, 计算了反应活化能, 为 IPHA 除氧剂的推广使用及在自由基聚合中的氧化还原引发体系中的应用提供理论依据.

2 实验

2.1 仪器与试剂

JPSJ-605F 溶解氧测氧仪(上海仪电科学仪器股份有限公司), FE20KpH 计(梅特勒-托利多仪器有限公司), DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(河南省予华仪器有限公司).

N-异丙基羟胺(纯度 97%, 北京百灵威科技有限公司), NaOH(分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司), 去离子水.

2.2 实验方法

在 1000 mL 三口烧瓶中加入蒸馏水, 加入一定量 15% NaOH 水溶液. 放入磁子, 安装好温度计和测氧仪电极, 将三口烧瓶放入磁力搅拌器的水浴锅中, 升温至预设温度并测定初始氧浓度. 加入一定量 IPHA 溶液后, 密封装置隔绝空气. 间隔一定时间测定氧含量至去离子水中氧浓度基本不变为止. 反应过程中不断用梅特勒 pH 计测定体系的 pH 值.

3 结果与讨论

3.1 反应条件对除氧反应的影响

IPHA 分子上的氮原子上有孤对电子, 氧化过程中

被氧化而失去1个电子,与氮原子和 α 碳原子直接相连的氢原子以质子的方式相继脱离,最后经过电荷和电子重排形成碳氮双键.由此过程可知,一定的碱性条件有利于氮原子和 α 仲碳原子上氢原子的脱离. IPHA 有一定的碱性(路易斯碱),在酸性环境中易与酸发生反应形成盐,不利于孤对电子转移和碳氮双键形成. 体系 pH 值、温度和 IPHA 浓度均会影响 IPHA 的除氧效果.

3.1.1 pH 值对除氧反应的影响

温度 35℃、IPHA 加入量 100 mg/L 的条件下,15% NaOH 水溶液的加入量分别为 0, 1.0, 1.5, 2.5 和 3.0 mL 时, pH 值分别为 9.73, 10.88, 11.25, 11.39 和 11.61, 不同 pH 值下游离氧浓度随时间的变化如图 1 所示. 体系中未加入 NaOH 溶液时, $[\text{OH}^-]=2.34\times 10^{-5}\text{ mol/L}$. 随 pH 值增大, 体系中游离氧浓度逐渐下降, 下降速率加快, IPHA 除氧速率逐渐升高. pH=11.61, $[\text{OH}^-]=4.07\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时, 反应 100 min 后, 游离氧浓度已接近 0. IPHA 加入量、水体积和温度不变时, IPHA 的除氧速率随 pH 值(NaOH 加入量)升高而增大. 当体系中 pH 值(NaOH 加

入量)超过 11.39 后, IPHA 除氧速率不再大幅改变.

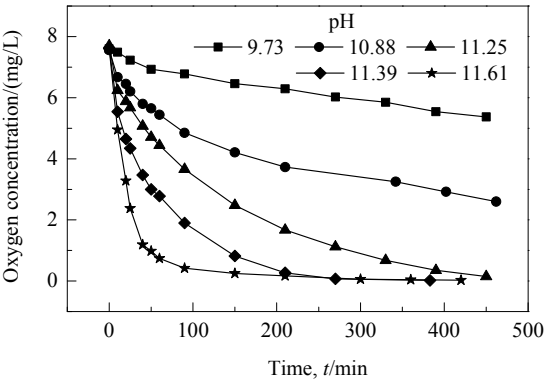


图 1 pH 值对 IPHA 除氧反应的影响
Fig.1 Effect of pH on IPHA deoxygenation reaction

除氧反应前后 pH 值变化见表 1. 不同条件下除氧反应前后体系中 OH^- 浓度变化非常小. 结合图 1, 可认为 OH^- 加速了 IPHA 的除氧反应, 但反应前后的浓度基本不变, 只起催化剂的作用.

表 1 除氧反应前后的 pH 值
Table 1 pH values before and after deoxygenation reaction

Volume of 15% NaOH/mL	Temperature/℃	Before reaction		After reaction	
		pH	$[\text{OH}^-]/(\text{mmol/L})$	pH	$[\text{OH}^-]/(\text{mmol/L})$
1.0	35	10.88	0.759	10.92	0.832
1.5	35	11.25	1.78	11.13	1.35
2.5	35	11.39	2.45	11.38	2.40
3.0	35	11.61	4.07	11.59	3.89
1.5	20	11.60	3.98	11.56	3.63
1.5	30	11.32	2.09	11.33	2.14
1.5	40	11.00	1.00	10.99	0.977

3.1.2 温度对 IPHA 除氧反应的影响

IPHA 加入量 100 mg/L 和 15% NaOH 溶液加入量 1.5 mL 的条件下, 温度对 IPHA 的除氧反应的影响如图 2 所示. 由图可知, 随温度升高氧浓度变化越来越大, 温度越高变化趋势越相似. 温度对 IPHA 除氧反应影响较大, 温度越高, 除氧反应速度越快, 除氧效果越好, 温度达一定值后, IPHA 的除氧速率随温度不再大幅变化.

3.1.3 IPHA 加入量对其除氧反应的影响

温度 35℃和 NaOH 溶液加入量 1.5 mL 的条件下, IPHA 用量对除氧反应的影响如图 3 所示. 由图可知, IPHA 加入量为 100 和 200 mg/L 时氧浓度非常接近, 加入量为 50 mg/L 时的氧浓度变化相对较平缓. IPHA 加入量为 50 mg/L 时的除氧速率小于加入量为 100 和 200 mg/L 时. IPHA 加入量为 100 和 200 mg/L 时, 体系中游离氧的浓度的下降趋势基本一致, IPHA 加入量为 100

mg/L 时, 已过量.

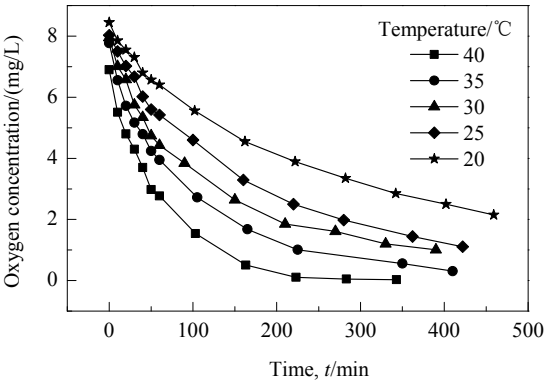


图 2 温度对 IPHA 除氧反应的影响
Fig.2 Effect of temperature on IPHA deoxygenation reaction

综上可知, IPHA 除氧剂的除氧效率非常高, 但在一定碱性环境和温度下才能保证一定时间后体系中氧浓度为 0.

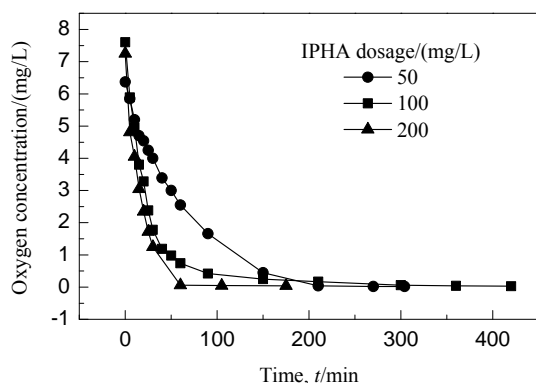
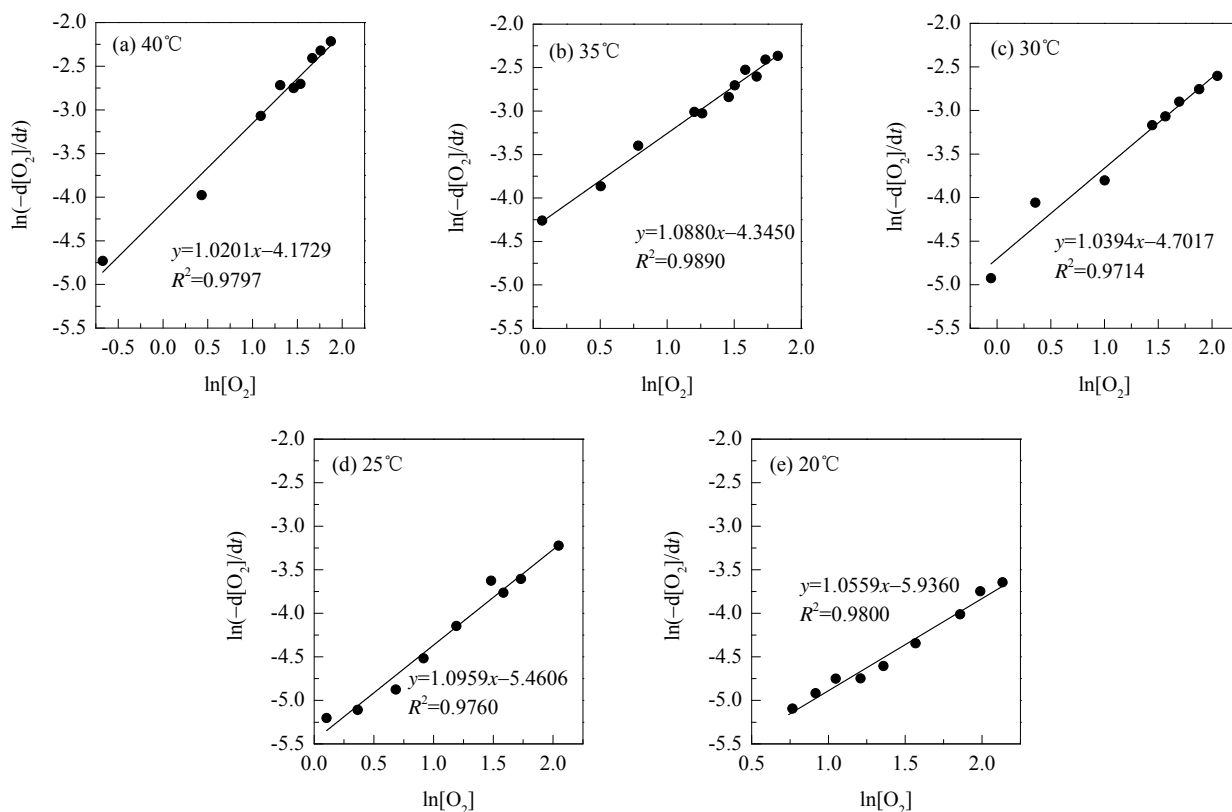


图3 IPHA用量对除氧反应的影响

Fig.3 Effect of IPHA dosage on deoxygenation reaction

图4 不同温度下 $\ln(-d[O_2]/dt)$ 与 $\ln[O_2]$ 的拟合曲线Fig.4 Linear fitting plots of $\ln[O_2]$ with $\ln(-d[O_2]/dt)$ at different temperatures

$[IPHA]^\beta$ 和 $[OH^-]^\gamma$ 可并入常数项,式(2)可简化为

$$r = -d[O_2]/dt = k'[O_2]^\alpha, \quad (3)$$

其中,表观速率常数 $k' = k[IPHA]^\beta[OH^-]^\gamma$.

将图2中的 $[O_2]$ 对时间 t 求微分,得 $d[O_2]/dt$.

式(3)取自然对数,得:

$$\ln(-d[O_2]/dt) = \ln k' + \alpha \ln[O_2]. \quad (4)$$

以 $\ln(-d[O_2]/dt)$ 对 $\ln[O_2]$ 进行线性拟合,不同温度下的拟合直线如图4所示,斜率为反应级数 α ,截距为

3.2 IPHA 除氧反应动力学分析

分析 pH 和温度,得动力学模型^[12,17-21]:

$$r = -d[O_2]/dt = k[O_2]^\alpha [IPHA]^\beta [OH^-]^\gamma, \quad (2)$$

其中, r 为反应速率, k 为反应速率常数, α, β, γ 分别为氧浓度、IPHA 浓度和 OH^- 浓度的反应级数.

3.2.1 IPHA 除氧反应的反应级数求解

OH^- 为 IPHA 除氧反应的催化剂,其浓度在反应前后基本不变.实验中 IPHA 过量,反应中 IPHA 虽有消耗,但消耗量相对于加入的量可忽略不计.

$\ln k'$. 由图可知,相关系数 R^2 均在 0.97 以上,拟合曲线的线性相关性良好.由图4和式(4)可得 20, 30, 35, 40 和 45°C 下 $\alpha = 1.0201, 1.0880, 1.0394, 1.0959$ 和 1.0559,与 1 偏差不大,可认为 $\alpha = 1$,即 IPHA 除氧反应为拟 1 级反应. IPHA 除氧动力学方程修正为

$$r = -d[O_2]/dt = k'[O_2]. \quad (5)$$

各温度下的 $\ln k'$ 和 k' 见表 2.

3.2.2 IPHA 除氧反应反应活化能^[22-24]

根据阿伦尼乌斯公式 $k = Ae^{-E_a/RT}$,对于 IPHA 除氧反

表 2 不同温度下的 $\ln k'$ 和 k' 值		
Table 2 $\ln k'$ and k' at different temperatures		
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	$\ln k'$	k'/min^{-1}
40	-4.1729	1.5408×10^{-2}
35	-4.3450	1.2972×10^{-2}
30	-4.7017	9.0800×10^{-3}
25	-5.4606	4.2510×10^{-3}
20	-5.9360	2.6430×10^{-3}

应, 有:

$$\ln k'=\ln A-E_{\text{a}}/RT,$$

(6)

式中, A 为指前因子(min^{-1}), E_{a} 为 IPHA 除氧反应表观活化能(kJ/mol), R 为摩尔气体常数($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T 为反应温度(K).

以 $\ln k'$ 对 T^{-1} 线性拟合, 方程的斜率为 $-E_{\text{a}}/R$. 表 2 的数据拟合, 结果如图 5 所示. 由图可知, 拟合方程为 $\ln k'=23.298-8550.7/T$, 相关系数 $R^2=0.9594$, 与 1 很接近, 拟合结果可信. $-E_{\text{a}}/R=-8550.7\text{ K}$, $E_{\text{a}}=71.09052\text{ kJ/mol}$.

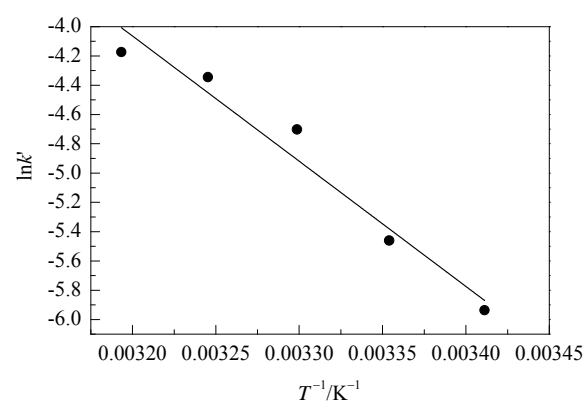


图 5 $\ln k'$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.5 Relationship between $\ln k'$ and T^{-1}

4 结 论

研究了 N-异丙基羟胺(IPHA)除氧反应动力学, 考察了温度、NaOH 添加量(pH 值)及 IPHA 添加量对其除氧反应速率的影响, 建立了动力学模型, 得出了反应动力学方程和表观活化能, 得到如下结论:

- (1) IPHA 除氧反应中, 温度和 pH 值对除氧反应速率影响较明显, 较高的温度能促进除氧反应. OH^- 为 IPHA 除氧反应的催化剂, 能大大提高反应速率. IPHA 过量时, IPHA 浓度对除氧效果影响不明显.
- (2) IPHA 的除氧反应为拟一级动力学反应, 反应活化能 $E_{\text{a}}=71.09052\text{ kJ/mol}$. 模型预测结果与实验结果吻合较好.

参考文献

[1] 丁姗姗, 曹顺安, 胡家元. 锅炉给水处理中的化学除氧剂 [J]. 工

业水处理, 2010, 30(4): 18–19.

Ding S S, Cao S A, Hu J Y. Chemical oxygen scavenger in boiler feed water treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2010, 30(4): 18–19.

[2] 王俊谕, 程晓婷, 孙晓丹. 锅炉除氧剂的研究与进展 [J]. 广州化工, 2016, 44(5): 14–15.

Wang J Y, Cheng X T, Sun X D. Research and development of boiler deaerator [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2016, 44(5): 14–15.

[3] Yasuhiro T, Zhang Y, Murata J J, et al. Development of partially ni-coated diamond abrasives for electroplated tools [J]. Transactions of the JSME, 2014, 80: 15–25.

[4] Che Q L, Zhang J J, Chen X K, et al. Spark plasma sintering of titanium-coated diamond and copper-titanium powder to enhance thermal conductivity of diamond/copper composites [J]. Mater. Sci. Semicond. Process., 2015, 22(33): 67–75.

[5] Vander V A. Recent advance in volatile oxygen scavenger technology [C]//NACE International Conference: Corrosion. 1994: 38.

[6] 陈培根, 谭军, 宋芬. 一种合成 N-异丙基羟胺的方法: CN101823981A [P]. 2010–09–08.

Chen P G, Tan J, Song F. Production method of N-isopropyl hydroxylamine: CN101823981A [P]. 2010–09–08.

[7] 金彦江. 提高乳聚丁苯橡胶单体转化率和环保性能新技术开发研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2013: 8–9.

Jin Y J. Study on the development of new technology for improving the conversion rate and environmental performance of milk polystyrene rubber monomer [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013: 8–9.

[8] 王正平, 杨淑华. 新型除氧剂研究 [J]. 应用科技, 2001, 28(3): 38–39.

Wang Z P, Yang S H. Study on new deoxidizer [J]. Applied Science and Technology, 2001, 28(3): 38–39.

[9] Flores A F C, Zanatta N, Rosa A. Synthesis of hydroxypyrazoles and 1-methyl-3-isoxazolones via haloform reactions [J]. Tetrahedron Lett., 2002, 43(28): 5005–5008.

[10] Frank E, Wölfling J, Aukszi B. Stereoselective synthesis of some novel heterocyclic estrone derivative by intramolecular 1,3-dipolar cycloaddition [J]. Tetrahedron Lett., 2002, 58(34): 6842–6843.

[11] Céline C D C, Josette C D. Kinetics of the reaction of methyl iodide with hydroxylamine in an aqueous solution within the framework of nuclear spent fuel reprocessing [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(17): 3720–3721.

[12] 许越, 张勇, 周德瑞. 除氧剂乙醛肟的合成及除氧反应动力学研究 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2001, 33(2): 249–251.

Xu Y, Zhang Y, Zhou D R. Synthesis and deoxidation kinetics of acetoxime in deaerator [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 33(2): 249–251.

[13] 王淑勤, 赵毅. 电厂化学技术 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2007: 211.

Wang S Q, Zhao Y. Power plant chemical technology [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2007: 211.

[14] 关晓辉, 李长久. 新型除氧剂异抗坏血酸钠的催化动力学分析 [J]. 东北电力大学学报(自然科学版), 1994, 14(1): 31–36.

Guan X H, Li C J. Catalytic kinetic analysis of new deoxygenant sodium ascorbate [J]. Journal of Northeast Dianli Uiniversity (Natural Science Edition), 1994, 14(1): 31–36.

[15] Galen W E, Joseph E N. Ereon-12 as an oxygen scavenger [J]. J.

- Chem. Educ., 1969, 46(5): 291–292.
- [16] John R S, Paul R S. Singlet Oxygen scavenger method for the determination of ketone peroxide kinetics [J]. J. Org. Chem., 1974, 39(21): 3183–3185.
- [17] Byun Y, Whiteside S, Cooksey K, et al. α -Tocopherol-loaded polycaprolactone (PCL) nanoparticles as a heat-activated oxygen scavenger [J]. J. Agric. Food Chem., 2011, 59(4): 1428–1431.
- [18] 张虎, 张先业, 叶国安. N,N-二乙基羟胺、N-羟乙基羟胺与 Pu(IV) 氧化还原反应动力学研究及其在铀钚分离中的应用 [R]//北京: 中国原子能科学研究院年报, 2004: 119.
- Zhang H, Zhang X Y, Ye G A. Kinetics of N, N-diethylhydroxylamine, N-hydroxyethyl hydroxylamine and Pu (IV) redox reaction and their application in the separation of uranium and plutonium [R]//Beijing: Year Report of China's Nuclear Power Academy, 2004: 119.
- [19] 任杰, 袁海宽, 吴利军. 催化汽油氧气氧化脱硫的反应动力学 [J]. 化工学报, 2010, 61(1): 68–70.
- Ren J, Yuan H K, Wu L J. Reaction kinetics of catalytic gasoline oxygen oxidation desulfurization [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2010, 61(1): 68–70.
- [20] 李遵照, 郭绪强, 陈光进. CO₂ 置换 CH₄ 水合物中 CH₄ 的实验和动力学 [J]. 化工学报, 2007, 58(5): 1201–1202.
- Li Z Z, Guo X Q, Chen G J. Experiment and kinetics of CH₄ in CH₄ hydrate by CO₂ replacement [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2007, 58(5): 1201–1202.
- [21] 严生虎, 倪凤超, 蒋鑫. 环己烯合成 1,2-环己二醇的氧化动力学 [J]. 过程工程学报, 2016, 16(6): 990–996.
- Yan S H, Ni F C, Jiang X. Oxidation kinetics of cyclohexene synthesis of 1,2-Cyclohexanediol [J]. Chin. J. Process Eng., 2016, 16(6): 990–996.
- [22] 张安运. 抗坏血酸与钒(V)氧化还原反应动力学及反应机理研究 [J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 2000, 28(2): 62–63.
- Zhang A Y. Study on kinetics and reaction mechanism of oxidative reaction with ascorbic acid and vanadium(V) [J]. Journal of Shaanxi Normal University (Natural Science Edition), 2000, 28(2): 62–63.
- [23] 刘盛余, 能子礼超, 邱伟. 电石渣喷淋吸收烟气二氧化硫工艺及动力学 [J]. 化工学报, 2012, 63(5): 1543–1550.
- Liu S Y, Neng Z L C, Qiu W. Process and kinetics of flue gas sulfur dioxide extraction [J]. CIESC Journal, 2012, 63(5): 1548–1549.
- [24] 王安仁, 袁吉峰. 氮化钒制备热力学和动力学 [J]. 过程工程学报, 2017, 17(3): 558–564.
- Wang A R, Yuan J F. Preparation of thermodynamics and kinetics of vanadium nitride [J]. Chin. J. Process Eng., 2017, 17(3): 558–564.