ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XX, № 12, 1967

УДК 541.127

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ РЕАКЦИЙ АТОМАРНЫХ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА С ФТОРИСТЫМ МЕТИЛОМ

Н. И. ПАРСАМЯН, В. В. АЗАТЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Приводятся результаты определения констант скорости реакций $H + CH_3F = HF + CH_3$ (6) и $O + CH_3F = OH + CH_2F$ (3а).

В литературе данных о константах скорости реакций $H + CH_3F = HF + CH_3$ (6) и $O + CH_3F = OH + CH_2F$ (3а) не имеется. Для их определения мы использовали метод пределов воспламенения, теория которого описана ранее [1, 2]. Механизм горения водорода и окиси углерода в присутствии малых количеств фтористого метила можно представить следующей последовательностью реакций:

$H_2 - O_2 - CH_3F$

$OH + H_2 = H_2O + H$ (1)

$H + O_2 = OH + O$ (2)

$O + H_2 = OH + H$ (3)

$H \xrightarrow{\text{стенка}}$ обрыв (4)

$H + CH_3F = HF + CH_3$ (6)

$CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (7)

$CH_3 + O_2 \longrightarrow$ обрыв (8)

$CO - O_2 - CH_3F$

$OH + CO = CO_2 + H$ (1)

$H + O_2 = OH + O$ (2)

$O + CH_3F = OH + CH_2F$ (3а)

$H \xrightarrow{\text{стенка}}$ обрыв (4)

$O \xrightarrow{\text{стенка}}$ обрыв (5)

$H + CH_3F = HF + CH_3$ (6)

$CH_3 + O_2 = OH + CH_2O$ (7)

$CH_3 + O_2 \longrightarrow$ обрыв (8)

$CH_2F + O_2 = OH + CHFO$ (9)

$CH_2 + O_2 \longrightarrow$ обрыв (10)

Механизм горения H_2, приведенный выше, верен для смесей, богатых водородом. В этом случае, как было показано ранее [2—4], гибелью O и OH на стенке в условиях наших опытов (диффузионная область и состав смеси $4H_2 + O_2$) можно пренебречь, поскольку скорость гетерогенной рекомбинации O и OH намного меньше скоростей реакций (3) и (1), соответственно. При малой концентрации в реагирующей смеси CH_3F можно не учитывать также реакции его с O и OH. Из двух возможных реакций CH_3F с атомарным водородом—(6) и (6а), мы полагаем превалирующей $H + CH_3F = H_2 + CH_2F$ (6) в силу ее

значительно большей экзотермичности. Реакция (6), аналогично и (6а), должна ингибировать процесс горения водорода, т. к. она ведет к замене атома водорода малоактивным радикалом CH_3. Это ингибирование должно проявляться в повышении предела при добавлении к смеси $H_2 - O_2$ небольшого количества CH_3F.

В механизме горения CO гибель радикалов OH на стенке и взаимодействие их с CH_3F не учитываются по той же причине, что и в случае горения H_2. Но аналогичными реакциями атомов O пренебречь нельзя, т. к. в смесях, бедных галоидалкилом, (3а) есть основная реакция атомов кислорода и вместе с (5) становится конкурентноспособной. Эта конкуренция и определяет величину нижнего предела воспламенения CO [5]. Сама же реакция (3а) реализует разветвление (2), а потому определяет эффективную скорость разветвления. Реакции (7) и (9) в конкуренции с (8) и (10) соответственно определяют роль частичного регенерирования активного центра цепи OH.

Ранее было показано [5], что в условиях нижних пределов горения смесей H_2-O_2 и $CO-O_2$, содержащих малые добавки CH_4, из двух возможных реакций радикала CH_3 — в объеме и на поверхности — доминирующую роль играет реакция в объеме. Надо полагать, что аналогично ведет себя и радикал CH_2F.

Из критического условия воспламенения [6] и на основании вышеприведенных механизмов горения H_2 и CO в присутствии CH_3F получаются следующие выражения для нижних пределов этих смесей, соответственно:

$$P^{H_2}_{p_{O_2}} = \frac{(k_4^\circ)^{H_2} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} + \frac{k_6}{2k_2} \cdot \frac{k_8}{k_7 + k_8} P_{p_{CH_2F}} \qquad (I)$$

$$P^{CO}_{p_{O_2}} = \left(1 + \frac{k_9}{k_9 + k_{10}}\right) = \frac{(k_4^\circ)^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_2 \cdot 10^{19}} \left[1 + \frac{(k_5^\circ)^{CO} \cdot T^{2,5}}{k_{3a} \cdot 10^{19} \cdot P_{p_{CH_2F}}}\right] \times$$

$$\times \left[\frac{k_6 k_8}{k_7 + k_8} \cdot \frac{10^{19} \cdot P_{p_{CH_2F}}}{(k_4^\circ)^{CO} \cdot T^{2,5}}\right], \qquad (II)$$

где индексы H_2 и CO означают, что величины относятся к соответствующим смесям; P, p_{O_2} и p_{CH_2F} — общее давление на пределе и парциальные давления O_2 и CH_2F; k_i — константы скорости соответствующих реакций; k_4° и k_5° — не зависящие от температуры и давления части констант скорости гетерогенной рекомбинации в диффузионной области атомов H и O, соответственно [5].

Измеряя пределы воспламенения водород—кислородных смесей в присутствии различных количеств CH_2F, можно при помощи уравне-

ния (I) определить комбинацию констант k_6, k_7, k_8 в виде $\frac{k_6 k_8}{k_7 + k_8}$ или, что то же самое — $\frac{k_6}{\left(1 + \frac{k_7}{k_8}\right)}$.

Ранее было показано [5], что в случае горения CO в присутствии метана величина k_7 примерно в 10 раз меньше k_8. Вероятно, и в нашем случае отношение $\frac{k_7}{k_8}$ не должно превышать указанного значения, так что, определяя k_6 в виде вышеуказанной комбинации, мы находим ее с погрешностью в несколько десятков процентов. Значение констант скорости реакции (3а) можно получить в чистом виде при помощи уравнения (II), использовав при этом найденную величину $\frac{k_6 k_8}{k_7 + k_8}$ и значения пределов воспламенения смесей CO с O_2 в присутствии различных добавок CH_3F. Одновременно, как видно из уравнения (I), можно, измерив пределы воспламенения смесей $H_2 - O_2$, содержащих различные малые добавки CH_3F, определить k_3, использовав для этого свободный член линейной зависимости P_{p_O} от $P_{p_{CH_3F}}$.

Величину k_4°, входящую в выражение свободного члена, можно рассчитать с большой точностью по формуле (5):

$$k_4^\circ = \frac{23{,}2}{d^2} (D)_{760}^{273} \cdot \frac{760}{273^{45}},$$

где d — диаметр реакционного сосуда, D — коэффициент диффузии при нормальных условиях атома H через смесь реагирующих газов. Константа скорости реакции (2) хорошо известна [7], и получение правильной величины ее должно указывать на соответствие опытных данных и уравнения (I), а также служить контролем точности нашего эксперимента.

Методика эксперимента описана ранее [5]. Опыты проводились в кварцевом цилиндрическом сосуде диаметром 74 *мм*, покрытом окисью магния для создания диффузионной области гетерогенной рекомбинации активных центров [2, 5] и в температурном интервале 580—680°C. На рисунках 1 и 2 представлены первые пределы воспламенения смесей $4H_2 + O_2 + XCH_3F$ и $2CO + O_2 + XCH_3F$*.

Как видно из рисунков, увеличение концентрации CH_3F в случае горения H_2 повышает предел, а в случае горения CO — понижает, что и следовало ожидать. Из значения пределов, приведенных на рисунках 1 и 2, были рассчитаны p_{O_2} и p_{CH_3F}, использованные для

* Крестики на кривых означают повторные измерения после всей серии с целью проверки воспроизводимости.

решения уравнений (I и II). Из совместного решения уравнения (I) была получена k_2, которая оказалась равной $1{,}7 \cdot 10^{-10} \exp(-16{,}4/RT)$ $см^3$молек$^{-1}$ сек$^{-1}$, и следующие значения величины $\frac{k_6 k_8}{k_7 + k_8}$ (в $см^3$молек$^{-1}$ сек$^{-1}$).

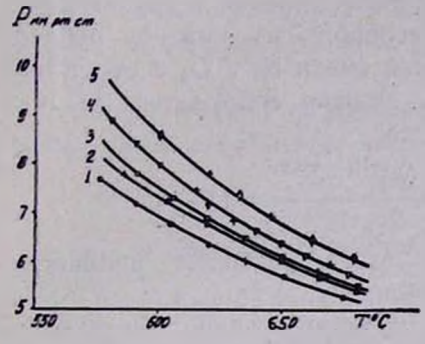

Рис. 1. Нижние пределы воспламенения смесей $4H_2 + O_2$ (кривая 1) и $4H_2 + O_2 + XCH_3F$, где X (в % объемах) = 1,00 (2); 1,49 (3); 2,16 (4); 3,17 (5).

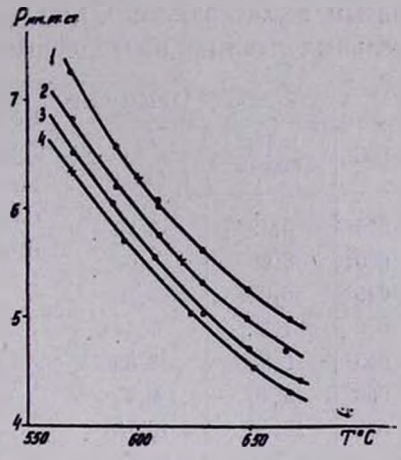

Рис. 2. Нижние пределы воспламенения смесей $2CO + O_2 + XCH_3F$, где X (в % объемах) = 1,50 (1); 2,02 (2); 2,93 (3) и 4,00 (4).

Эти же значения можно получить, используя графическую зависимость уравнений (I), изображенную на рисунке 3. Из отрезков,

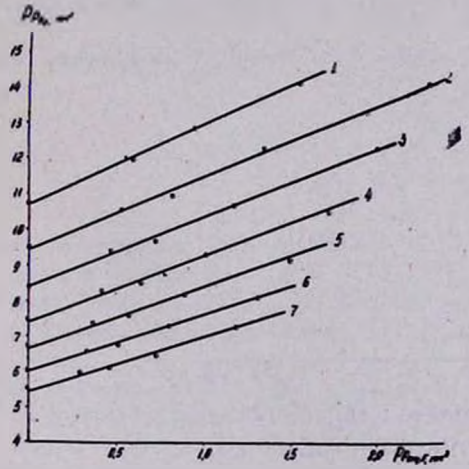

Рис. 3. Зависимость Pp_{O_2} от Pp_{CH_3F} для смесей $4H_2 + O_2 + XCH_3F$ при различных температурах (в °C): *1* — 585; *2* — 600; *3* — 615; *4* — 630; *5* — 645; *6* — 660 и *7* — 675.

Таблица 1

T°C	$\frac{k_6 k_8}{k_7 + k_8} \cdot 10^{14}$
660	7,03
645	6,45
630	6,04
615	5,50
600	5,25
585	4,75

отсекаемых прямыми на оси ординат, и равных, согласно (I), $\frac{(k_4^\circ)^{H_2} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} = b^{H_2}$, находим k_2. Из угловых коэффициентов прямых ри-

сунка 3, равных $\alpha^{H_2} = \frac{1}{2k_2} \cdot \frac{k_3 k_8}{k_7 + k_8}$, можно получить величину $\frac{k_8 k_8}{k_7 + k_8}$, использовав найденное значение k_2. Величина k_2, определенная в данной работе, хорошо согласуется со значением ее, принятым в литературе [7]. Подтверждением соответствия экспериментальных данных приведенным уравнениям является также равенство отрезков на оси ординат рисунка 3 произведению общего давления и парциального давления кислорода на нижнем пределе воспламенения смеси H_2 с O_2 в отсутствии CH_3F, т. е. должно соблюдаться следующее равенство:

$$b^{H_2} = \frac{(k_4^0)^{H_2} \cdot T^{2,5}}{2k_2 \cdot 10^{19}} = (P_{P_{O_2}})^{H_2 - O_2}$$

Выполнение этого равенства демонстрируется в таблице 2.

Таблица 2

T°C	b H_2 ($мм^3$)	Pp_{O_2} ($мм^2$)
675	5,42	5,50
660	6,00	6,03
645	6,63	6,70
630	7,39	7,46
615	8,38	8,38
600	9,40	9,45
585	10,68	10,73

Из данных таблицы видно, что расхождение между значениями b^{H_2}, определенными двумя независимыми способами (из предела воспламенения водород—кислородной смеси в отсутствии в ней CH_3F и графически), не превышает 2%.

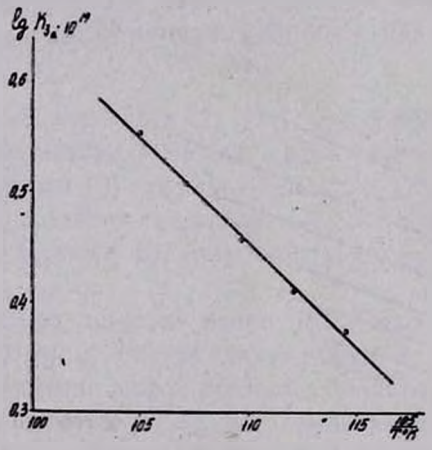

Рис. 4. Зависимость lg k_{3a} от $1/T$ для реакции $O + CH_3F = OH + CH_2F$ (3а).

Искомая величина констант скорости реакции $O + CH_3F = OH + CH_2F$ (3а), найденная описанным выше способом, оказалась равной $1{,}3 : 10^{-11} \exp(-9{,}7 \pm 0{,}8)/RT$ $см^3$ мол.$^{-1}$ сек$^{-1}$. Зависимость ее от темпратуры в аррениусовских координатах представлена на рисунке 4.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило 16 XI 1967

ՖՏՈՐՄԻԹԱՆԻ ՀԻՏ ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՋՐԱԾՆԻ ԵՎ ԹԹՎԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍՏԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Ն. Ի. ՊԱՐՍԱՄՅԱՆ, Վ. Վ. ԱԶԱՏՅԱՆ և Ա. Բ. ՆԱԼԲԱՆԴՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Բռնկման սահմանների մեթոդով 585—660°C ջերմաստիճանային միջակայքում ուսումնասիրված է ատոմային թթվածնի և ֆտորմեթանի, ինչպես նաև ատոմային ջրածնի ու ֆտորմեթանի միջև ընթացող ռեակցիաների կինետիկան։

Ցույց է տրված, որ թթվածնի ատոմների հետ ռեակցիան ընթանում է հիմնականում ըստ հետևյալ հավասարման՝

$$O + CH_3F = OH + CH_2F,$$

Այդ ռեակցիայի արագության հաստատունը հավասար է $0{,}13 \cdot 10^{-10} \exp\left(\frac{9700}{RT}\right)$ սմ³ մոլեկ$^{-1}$ վրկ$^{-1}$։

Ատոմային ջրածնի հետ ռեակցիան կարող է ընթանալ թե՛ H-ի, թե՛ HF-ի առաջացումով։ Ավելի հավանական է համարվում երկրորդ ուղին։ Ատոմային ջրածնի և ֆտորմեթանի ռեակցիայի արագության հաստատունը 630°C-ում $6 \cdot 10^{-14}$ սմ³ մոլեկ$^{-1}$ վրկ$^{-1}$-ից մեծ է։

Որոշված է նաև $H + O_2 = OH + O$ ռեակցիայի հաստատունը, որը հավասար է $1{,}7 \cdot 10^{-10} \exp\left(-\frac{16000}{RT}\right)$ սմ³ մոլեկ$^{-1}$ վրկ$^{-1}$-ի։ Այդ մեծությունը համընկնում է գրականությունից հայտնի համապատասխան մեծության հետ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский*, Сб. „Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе", АН СССР, 1955, стр. 172. *R. R. Baldvin, R. F. Simmons*, Trans. Farad. Soc., 53, 955, 964 (1957).
2. *В. В. Азатян, В. В. Воеводский. А. Б. Налбандян*, Кинетика и катализ, 2, 340 (1961).
3. *Н. Н. Семенов*, „О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности". Изд-во АН СССР, Москва, 1958.
4. *Н. И. Парсамян, Э. А. Аракелян, В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, Изв. АН СССР, 1967 (в печати).
5. *В. В. Азатян*, Канд. дис., ИХФ АН СССР, 1963, Москва; *В. В. Азатян*, Арм. хим. ж., 20, 577 (1967).
6. *Н. Н. Семенов*, „Цепные реакции", Москва—Ленинград, 1934.
7. *R. R. Baldwin, A. Melvin*, J. Chem. Soc., 1964, 1785. *В. В. Азатян, А. Б. Налбандян*, ЖВХО, 21, 1962 (1966).