

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С  $CF_3Br$

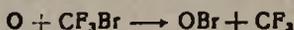
Т. Г. МКРЯН, С. А. ЧОБАНЯН, Э. Н. САРКИСЯН и А. Н. БАРАТОВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 22 XI 1977

В струевых условиях методом ЭПР проведено количественное изучение реакции атомарного кислорода с трифторбромметаном. Атомы кислорода генерировались безэлектродным ВЧ разрядом в молекулярном кислороде, сильно разбавленном гелием (0,5%  $O_2$ ; 99,5% He).

Получено следующее выражение для константы скорости реакции



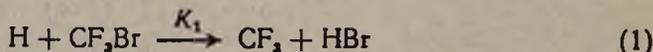
в температурном интервале 588—1081°K:

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{12} \exp(-9200 \mp 300/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Рис. 2, библиографические ссылки 8.

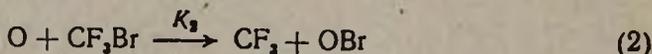
Ингибирующее действие трифторбромметана широко известно [1, 2]. Изучение его элементарных реакций с активными центрами—носителями цепей в процессах горения, представляет очевидный интерес.

Ранее нами было показано [3], что реакция этого соединения с атомарным водородом



приводящая к образованию малоактивного радикала  $CF_3$ , достаточно быстра,  $K_1 = 2,11 \cdot 10^{14} \exp(-5400/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек}$ , и, по всей вероятности, является элементарным актом, ответственным за ингибирование в пламенах, развивающихся через H.

Однако в литературе [4, 5] имеются указания на то, что в определенных условиях ингибирующей стадией в пламенах может стать малоизученная реакция  $CF_3Br$  с атомарным кислородом



Для выяснения относительной роли реакций (1) и (2) в процессах ингибирования следовало иметь надежные данные по реакции (2). Согласно [6],

$$K = 9,0 \cdot 10^{13} \exp(-13500/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

В настоящей работе реакция (2) изучалась в струевых условиях при давлениях 1,18—3,47 тор и температурах 588—1081°K. Линейные

скорости струи составляли 5,1--24 м/сек, времена контакта  $7,25 \cdot 10^{-3}$  —  $3 \cdot 10^{-2}$  сек. Измерения проводились по описанной ранее методике [3] с применением ЭПР спектрометрии в качестве аналитического метода и безэлектродного ВЧ разряда в молекулярном кислороде, сильно разбавленном гелием (0,5%  $\text{O}_2$ , 99,5%  $\text{He}$ ), в качестве источника атомов  $\text{O}$ . Разбавленные гелием определенные количества  $\text{CF}_3\text{Br}$  помещивались к струе в начале реакционной зоны.

Создавались условия, при которых концентрация  $\text{CF}_3\text{Br}$  значительно превосходила концентрацию атомарного кислорода с тем, чтобы обеспечить протекание реакции по псевдопервому порядку. Как известно [7, 8], кинетика процесса в этом случае описывается уравнением

$$\ln \frac{(0)^\circ}{(0)} = [bK_2(\text{CF}_3\text{Br}) + K'_{\text{гет}}]t + B^I \quad (3)$$

где  $t$  — время реакции в зоне постоянной температуры,  $(0)^\circ$  и  $(0)$  — концентрации атомарного кислорода в начале реакционной зоны и в резонаторе, соответственно,  $b$  — стехиометрический коэффициент, показывающий число расходуемых атомов  $\text{O}$  на каждую молекулу,  $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $K_2$  — константа скорости реакции (2).

Величина  $B^I$  учитывает расход атомарного кислорода в реакции с  $\text{CF}_3\text{Br}$  после выхода струи из зоны постоянной температуры.  $K_{\text{гет}}$  — эффективная константа скорости гетерогенной гибели атомов  $\text{O}$  на поверхности.

Для исключения из рабочей формулы величины  $K'_{\text{гет}}$  в настоящей работе использован прием, заключающийся в том, что вместо чередования напуска в реакционный сосуд фреона и равного ему количества инертного газа варьируется только содержание фреона; суммарный поток газа через реактор поддерживается постоянным.

Записывая уравнение (3) для 2-х различных концентраций фреона и отнимая друг от друга получим

$$\ln \frac{(0)^{\text{II}}}{(0)^{\text{I}}} = bK_2[(\text{CF}_3\text{Br})^{\text{I}} - (\text{CF}_3\text{Br})^{\text{II}}]t + (K_{\text{гет}}^{\text{I}} - K_{\text{гет}}^{\text{II}})t + (B^{\text{I}} - B^{\text{II}}) \quad (4)$$

Легко создать условия, при которых зона с постоянной температурой заметно больше участка с переменной температурой. Поэтому разностью  $(B^{\text{I}} - B^{\text{II}})$  можно пренебречь.

Если варьировать содержание фреона в области достаточно больших концентраций, то разностью  $(K_{\text{гет}}^{\text{I}} - K_{\text{гет}}^{\text{II}})$  можно пренебречь по сравнению с величиной  $bK_2 \cdot (\text{CF}_3\text{Br}^{\text{I}} - \text{CF}_3\text{Br}^{\text{II}})$ , тогда из (4) имеем

$$\ln \frac{(0)^{\text{II}}}{(0)^{\text{I}}} = bK_2[(\text{CF}_3\text{Br})^{\text{I}} - (\text{CF}_3\text{Br})^{\text{II}}] \cdot t. \quad (5)$$

Коэффициент  $b$ , по данным хроматографического анализа, принят равным 3 из-за следующих за (2) быстрых реакций



Условие  $[\text{CF}_3\text{Br}] \gg 0$  выполнялось вводом в реакционную зону  $\text{CF}_3\text{Br}$  в концентрациях, в среднем превышающих концентрацию атомарного кислорода на два порядка.

При использовании уравнения (5) относительные концентрации атомов  $\text{O}$  заменялись площадями сигналов ЭПР атомарного кислорода. Глубину протекания реакции варьировали изменением как концентрации  $\text{CF}_3\text{Br}$ , так и давления в реакционной зоне при неизменном объемном потоке смеси.

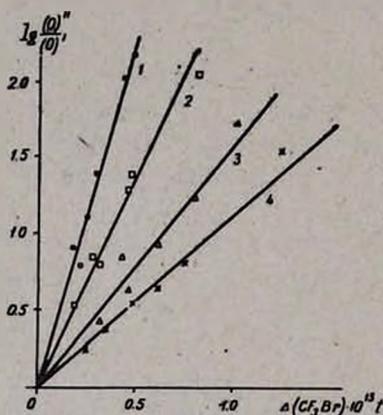


Рис. 1. Зависимость  $\ln \frac{(\text{O})^{\text{II}}}{(\text{O})^{\text{I}}}$  от  $\Delta(\text{CF}_3\text{Br}) \cdot t$  при температурах ( $^{\circ}\text{K}$ ):  
1 — 1081, 2 — 903, 3 — 869, 4 — 803.

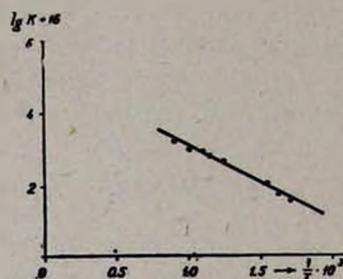


Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от  $\frac{1}{T}$ .

Данные обрабатывались методом наименьших квадратов. На рис. 1 представлена прямолинейная зависимость  $\ln \frac{(\text{O})^{\text{II}}}{(\text{O})^{\text{I}}}$  от  $\Delta(\text{CF}_3\text{Br})t$  для нескольких температур, на рис. 2 — зависимость константы скорости реакции (2) от температуры в аррениусовских координатах.

Из этой зависимости получено следующее выражение константы скорости реакции (2)

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{18} \exp(-9200 \pm 300/RT) \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{сек.}$$

Отношение констант  $\frac{K_1}{K_2}$  при  $1000^{\circ}\text{K}$ , по нашим данным, равно  $\sim 200$ , а при  $500^{\circ}\text{K}$   $\sim 1000$ . Отсюда следует, что в обычных условиях пламен и особенно в практических задачах предотвращения воспламенения во-

дорода и углеводородов (низкие температуры) ингибирующее действие  $CF_3Br$  действительно связано с реакцией (1).

Тем не менее, роль реакции (2) в ингибировании может стать заметной в тех случаях, когда  $CF_3Br$  добавляется в зоны пламен, крайне бедных горючим, т. е. когда основным активным центром становится атомарный кислород.

ԱՏՈՄԱՐ ԹԹՎԱԾՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ  
 $CF_3Br$ -ի ՀԵՏ

Յ. Գ. ՄԿՐՅԱՆ, Ս. Ա. ՉՈՐԱՆՅԱՆ, Է. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ա. Ն. ԲԱՐԱՏՈՎ

ԷՊՌ մեթոդով շիթային պայմաններում կատարված է ատոմար թթվածնի և  $CF_3Br$ -ի փոխազդեցության բանակական ուսումնասիրությունը:

Որպես թթվածնի ատոմների աղբյուր օգտագործվել է բարձր հաճախականության անէլեկտրոդ պարպումը մոլեկուլյար թթվածնի և հելիումի խիստ նոսրացված (0,5%  $O_2$ ; 99,5% He) խառնուրդում:

Զերմաստիճանային 588°—1081°K տիրույթում ստացված է  $O + CF_3Br$  ռեակցիայի արագության հաստատունի հետևյալ արտահայտությունը՝

$$K_2 = (7,92 \pm 3,0) \cdot 10^{12} \exp(-9200 \pm 300/RT) \text{ սմ}^3 \cdot \text{մոլ}^{-1} \cdot \text{վրկ}^{-1}$$

INVESTIGATION OF THE REACTION OF ATOMIC OXYGEN  
WITH  $CF_3Br$

T. G. MKRIAN, S. A. CHOBANIAN, E. N. SARKISSIAN and A. N. BARATOV

The rate constant of the reaction of oxygen atoms with  $CF_3Br$  was measured at low pressures in a heated discharge-flow reactor at a temperature interval of 588—1081°K. The oxygen concentration was followed by an ESR spectrometre. The reaction dynamics fits an Arrhenius plot with  $A = (7.92 \pm 3.0) \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  and  $E = 9.2 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}$ .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. J. C. Biorci, C. P. Lazzara, J. F. Papp, XIV Intern. Symp. on Comb. (Comb. Inst.), Pittsburgh, 1973, p. 337.
2. A. N. Baratov, F. A. Karagulov, V. I. Makeev, Comb. Explos. Shock Waves, 6, 15 (1970).
3. Կ. Ա. Աբրամյան, Ջ. Ն. Տարկիսյան, Ա. Ն. Բարատով, Վ. Վ. Ազատյան, Լ. Կ. Սարգսյան, Մատ. IV Всесоюзн. научно-практич. конф., М., 1975, стр. 71.
4. E. C. Cretz, J. Res. Nat. Bur. Stand., A74, 521 (1970).
5. E. C. Cretz, J. Chromatogr. Sci., 10, 168 (1972).
6. T. C. Frankevlch, F. W. Williams, R. G. Gann, J. Chem. Phys., 61, 402 (1974).
7. A. A. Westenberg, N de Haaz, J. Chem. Phys., 48, 490 (1967).
8. Վ. Վ. Ազատյան, ДАН СССР, 203, 137 (1972).