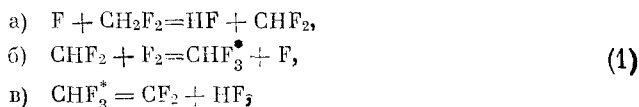


Н. Г. ФЕДОТОВ, В. И. ВЕДЕНЕЕВ, О. М. САРКИСОВ

ФТОРИРОВАНИЕ МЕТАНА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 5 VI 1972)

Газофазное фторирование метана и его фторпроизводных в большом избытке инертного газа (давление гелия ≥ 100 тор) было детально изучено в серии работ (¹). Было обнаружено, что только дифторметан фторируется по цепному сплошь разветвленному механизму. Разветвления возникают в цепи фторирования CH_2F_2 в результате реакций



где звездочка обозначает колебательное возбуждение.

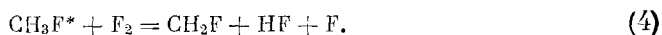
Фторирование CH_3F и метана происходит по вырожденно-разветвленному механизму, причем роль разветвляющего агента кинетически играет дифторметан — продукт реакции.

Экспериментально было показано, что в условиях работы (¹) в цепи фторирования метана (и фтористого метила)

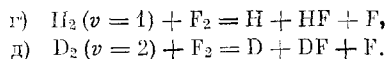


не возникает разветвлений, хотя, как следует из работ (^{1а, б, 2, 3, 12}), в реакциях типа (3) более 60% экзотермики реакции идет на колебательное возбуждение образующейся молекулы продукта.

Всей теплоты реакции (3) недостаточно для распада молекулы CH_3F^* с образованием радикалов. Следовательно, на этом пути разветвления возникнуть не могут. Возможен, однако, другой тип разветвления по бимолекулярной реакции (^{4, 5}) с участием CH_3F^*



Разветвления такого типа экспериментально были показаны на примере реакций фторирования дейтерия (^{6, 7}) и водорода (⁸):



В отсутствие колебательного возбуждения эндотермика реакций г), д) и (4) практически одинакова. Учитывая это и однотипность реакций, можно ожидать схождения поверхностей потенциальной энергии, по крайней мере, в смысле величин и положения барьеров. В момент образования по реакции (3) молекулы CH_3F могут обладать колебательной энергией, значительно большей, чем молекулы H_2 и D_2 в реакциях г) и д) соответственно. Учитывая сказанное, следует ожидать, что в некоторых условиях реакция (4) должна играть существенную роль в механизме фторирования метана.

Отсутствие разветвлений по реакции (4) в условиях работы (¹) естественно объяснять быстрой релаксацией CH_3F^* из-за высоких давлений инертного газа.

Целью настоящей работы было изучение фторирования метана при низких давлениях.

Опыты проводились на стандартной статической установке. В перепускном сосуде при температуре жидкого азота подготавливалась нужная смесь газов, которая затем перепускалась в сферический реакционный сосуд из молибденового стекла, находящийся при температуре опыта. Следили за реакцией либо по разогреву смеси дифференциальной нихром-константановой термопарой (реактор $d = 10$ см), либо по свечению с помощью ФЭУ-38 (реактор $d = 8$ см). Схема регистрации свечения и подробное описание методики проведения опытов даны в (7, 9). Продукты реакции анализировались хроматографически. Фтор содержал около 15% воздуха, чистота метана составляла 99,8%, чистота аргона 99,98%. Все газы перед опытом пропускались через ловушки с жидким азотом.

Сравнение кинетических кривых свечения и разогрева показало, что они в одинаковой степени могут служить мерой скорости реакции. В дальнейшем мы будем приводить кинетические кривые свечения, хотя аналогичные кривые были получены и по разогреву. Разогрев смеси не превышал $1,5^\circ\text{C}$ и поэтому влияние тепловыделения на кинетику реакции можно было не учитывать. Все опыты проводились при комнатной температуре. В работе (1^а) эксперименты проводились с избытком фтора над метаном. Мы провели ряд экспериментов с аналогичным составом $\gamma = [\text{CH}_4] / [\text{F}_2] = 0,25$, но с меньшими (примерно в 10 раз) парциальными давлениями реагентов ($P_{\text{F}_2} = 0,05$ тор) при давлениях аргона ≥ 5 тор. Как и в работе (1^а), были обнаружены задержки самовоспламенения, которые связаны с накоплением дифторметана. Хроматографический анализ продуктов во вспышке показал наличие только продуктов глубокого фторирования, что также согласуется с данными (1^а). Таким образом, самовоспламенение в этих условиях определяется разветвлениями, возникающими в цепи фторирования дифторметана (стадии а) — в)).

Было обнаружено, однако, что с понижением давления аргона времена задержек самовоспламенения уменьшаются и при низких давлениях (0,5—10 тор) становятся столь малыми, что их величины трудно понять в свете работы (1^а), учитывая низкие концентрации реагентов в наших опытах. К объяснению этого факта мы вернемся несколько позже.

Очевидно, что разветвления по реакциям а) — в) возможны только при избытке фтора над метаном, когда фтора достаточно для образования и дальнейшего фторирования дифторметана. Чтобы практически исключить разветвления с участием CH_2F_2 , мы исследовали реакцию в избытке метана. Опыты показали, что для этого достаточно $\gamma \geq 2$. Так, например, при $\gamma = 2$, давлениях фтора 0,05—0,2 тор и давлениях аргона ≥ 10 тор не было обнаружено реакции ни по разогреву, ни по свечению.

Отсутствие реакции свидетельствует одновременно и о том, что в этих условиях разветвление по реакции (4) также не имеет места. Это обстоятельство естественно связать с релаксационным процессом



который при давлениях аргона ≥ 10 тор может протекать весьма эффективно. Следовало ожидать, что реакция (4) может проявиться при более низких давлениях.

Действительно, понижая давление аргона (концентрации реагентов оставались постоянными $\gamma = 2$, $P_{\text{F}_2} = 0,05$ тор), мы обнаружили область самовоспламенения реакции (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что при уменьшении давления аргона реакция переходит от ненаблюдаемой к наблюдаемой стационарной, а затем и к нестационарной. В области нестационарного протекания реакции ее скорость вначале растет с понижением давления аргона, а затем уменьшается. Такое поведение свидетельствует о наличии двух пределов воспламенения: верхнего и нижнего. В продуктах после этих вспышек, в отличие от случая, где разветвление осуществляет-

ся по реакциям а) — в), продуктов глубокого фторирования не обнаружено. Основным продуктом реакции является CH_3F и незначительное количество дифторметана.

Молекулы CH_3F легко передают свою колебательную энергию молекулам CO_2 [10]. Поэтому, если разветвление осуществляется по (4), незначительные добавки CO_2 должны оказывать влияние на кинетику реакции. Это действительно имеет место. На рис. 2б показано влияние добавки CO_2 на кинетику реакции для смеси $P_{\text{F}_2} = 0,05$ тор, $\gamma = 2$, $P_{\text{Ar}} = 0,5$ тор. Как видно из рис. 2б, добавка $\text{CO}_2 \sim 0,1$ тор переводит реакцию в стационарный режим протекания. Следует отметить, что, как видно из рис. 1, такая же добавка аргона должна ускорять, а не ингибировать реакцию. Аналогичные опыты были проведены и при больших давлениях аргона. Так, например, при $P_{\text{общ}} = 1,1$ тор добавки CO_2 , в 40 раз меньшие общего давления смеси, уже начинают ингибировать реакцию. Эти опыты убедительно свидетельствуют об участии в разветвлении колебательно возбужденных частиц, вероятнее всего CH_3F^* .

Еще раз следует подчеркнуть, что этими частицами не могут быть колебательно возбужденные молекулы CHF_3 , приводящие к разветвлению по реакции в). Как показано в работе [11], константа скорости распада $\text{CF}_3\text{H}^* \approx 10^{10} \text{ сек}^{-1}$. Даже если бы молекулы CO_2 дезактивировали CF_3H^* при каждом столкновении, скорость дезактивации при этих добавках CO_2 в 10^5 – 10^6 раз меньше, чем скорость распада. Поэтому ни добавки CO_2 , ни изменение давления аргона вблизи верхнего предела не могут повлиять на распад CF_3H^* . Ясно, что и при избытке фтора ($\gamma = 25$) при давлениях, отвечающих обнаруженной нами области самовоспламенения, акты разветвления по реакции (4) должны иметь место. Это должно приводить к более быстрому накоплению дифторметана и, следовательно, сокращению времен задержек самовоспламенения. Добавки CO_2 в этом случае должны увеличивать время задержек самовоспламенения, не влияя на интенсивность вспышки. Опыты с добавками CO_2 для $\gamma = 0,25$ приведены на рис. 2а.

Сопоставление кинетических кривых, представленных на рис. 2, наглядно демонстрируют различие механизмов разветвления для смесей с избытком метана и с избытком фтора.

Качественно наши опыты могут быть объяснены следующей совокупностью реакций: стадиями продолжения цепи (2) и (3), стадией разветвления (4) и дезактивацией (5). Обрыв цепи, вероятнее всего, происходит при реакции CH_3 с кислородом. О гибели на кислороде свидетельствует тот факт, что добавки кислорода, сравнимые с примесями во фторе,

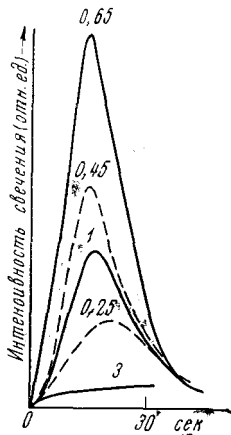


Рис. 1

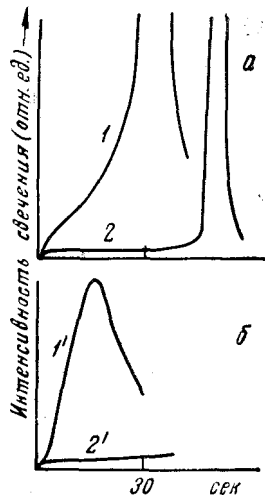


Рис. 2

Рис. 1. Изменение характера кинетических кривых свечения в системе $\text{CH}_4 + \text{F}_2 + \text{Ar}$ при различных давлениях аргона. $P_{\text{F}_2} = 0,05$ тор, $\gamma = 2$, числа — давление аргона (тор)

Рис. 2. Влияние добавки CO_2 на кинетику реакции смесей с общим давлением 0,5 тор, парциальным давлением фтора 0,05 тор. а — $\gamma = 0,25$; б — $\gamma = 2$; 1, 1' — в отсутствие добавки CO_2 , 2, 2' — при парциальном давлении добавки $\text{CO}_2 = 0,1$ тор

ингибируют реакцию. Константы скоростей всех этих реакций слабо зависят от температуры. Это находит отражение в том, что температурная зависимость верхнего предела, измеренная в интервале $T = 210-300^\circ \text{K}$, составляет всего 3–5 ккал/моль.

Была предпринята попытка получить спектр хемилюминесценции реакции $\text{F}_2 + \text{CH}_4$ в видимой области. Для этого использован спектрограф ИСП-51 с камерой $F = 120$ мм. Реакция проводилась в стеклянном сферическом сосудах ($d = 100$ мм), посеребренном снаружи и располагавшемся непосредственно перед щелью спектрографа. Из-за недостаточной интенсивности свечения нам не удалось получить спектр вспышек, кинетика которых была описана выше.

Однако была обнаружена своеобразная зависимость характера реакции от условий перепуска реагентов в реакционный сосуд. Так, при перепуске смеси состава $P_{\text{F}_2} = 0,5$ тор, $\gamma = 2$ из перепускного объема, охлажденного до температуры жидкого азота, происходит вспышка, протекающая практически в изотермических условиях. Кинетика в этом случае аналогична представленной на рис. 2б. Даже 50-кратное повторение такой вспышки не вызывает заметного почернения на изопанхроматической пленке с чувствительностью 2000 ед. ГОСТ, использовавшейся для спектральных измерений.

В то же время, если в сосуд набрать сначала фтор до давления $P_{\text{F}_2} = 0,5$ тор и затем перепускать метан до суммарного давления 1,5 тор, то уже во время перепуска происходит яркая вспышка со звуком щелчка. Спектр такой вспышки, полученный при 20-кратном ее повторении, состоит из системы линий Свана молекулы C_2 , слабой линии молекулы CH с длиной волны 4315 Å и континуума в красной области спектра, интенсивность которого быстро падает в сторону более коротких волн.

Вспышку со щелчком с аналогичным спектром можно получить и для смеси $\text{F}_2 + \text{CH}_2\text{F}_2$. Интересно отметить, что для этого необходимо более быстрое перепускание CH_2F_2 во фтор, чем в случае CH_4 . Это легко достигается уменьшением перепускного объема и увеличением давления CH_2F_2 перед перепуском.

В заключение авторы выражают благодарность акад. Н. Н. Семенову за полезные обсуждения, а также В. В. Григорьевой за помощь в проведении хроматографического анализа.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Парийская, В. И. Веденеев, Кинетика и катализ, 12, 21 (1971).
а) 21 (1971); б) 293 (1971); в) 543 (1971); г) 839 (1971). ² А. Е. Шилов, Химическая кинетика и цепные реакции, Сборн. статей, Изд. АН СССР, 1966. ³ A. W. Kork, A. E. Trotman-Dickenson, B. L. Trus, J. Chem. Soc. A, 1968, 3058.
⁴ Г. А. Капралова, Е. М. Трофимова и др., Кинетика и катализ, 4, 653 (1963).
⁵ Н. Н. Семенов, А. Е. Шилов, Кинетика и катализ, 6, 3 (1965). ⁶ В. И. Веденеев, В. И. Пропой, О. М. Саркисов, Кинетика и катализ, 11, 36 (1970).
⁷ О. М. Саркисов, Кандидатская диссертация, ИХФ АН СССР, М., 1971. ⁸ Г. А. Капралова, Е. М. Марголина, А. М. Чайкин, ДАН, 178, № 3, 634 (1971).
⁹ В. И. Веденеев, В. В. Носова и др., ЖФХ, 43, 1288 (1969). ¹⁰ J. C. Stephenson, C. B. Moore, J. Chem. Phys., 52, 2333 (1970). ¹¹ Б. А. Медведев, М. А. Тейтельбойм, В. И. Веденеев, Кинетика и катализ, 13, 50 (1972). ¹² В. И. Веденеев, Б. А. Медведев и др., ЖФХ, 46, № 11 (1972).