第12卷 第3期 化学物理学报 Vol. 12, No. 3
1999年6月 CHINESE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS June. 1999

单脉冲激波管中 CH_3Cl 在有 H_2 条件下的裂解动力学*

何宇中** 范秉诚 王 静 崔季平
(中国科学院力学研究所高温气体动力学开放研究实验室 LHD 北京 100080)
Wing Tsang
(美国国家标准与技术研究院，NIST, Gaithersburg 20899, USA)

摘 要 用单脉冲激波管实验方法研究了稀释于氩中的 CH_3Cl 与 H_2 的混合物，在高温下的裂解动力学，实验温度 $1050\,K<T<1170\,K$，压力 $0.5\,MPa<P<1\,MPa$。实验结果表明符合以 H·、CH_3·和 CH_2Cl· 自由基为活化中心的链反应机制。始发反应 $CH_3Cl \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + Cl\cdot$ 处于递降区，反应速率常数 $k_1=1.0\times10^{15}\exp(-41100/T)\,s^{-1}$，在 $P=1\,MPa$; $k_1=6.6\times10^{14}\exp(-40700/T)\,s^{-1}$，在 $P=0.5\,MPa$。确定了氢攻击 CH_3Cl 的反应有两个通道，即 $H\cdot + CH_3Cl \xrightarrow{k_3} HCl + CH_3\cdot$，和 $H\cdot + CH_3Cl \xrightarrow{k_{3'}} H_2 + CH_2Cl\cdot$，分支比 $k_3/k_{3'}=2.8$，及 $k_3=9.7\times10^{12}\exp(-4860/T)\,cm^3mol^{-1}s^{-1}$。产物 C_2H_4 是由一氯甲基与氢原子复合生成亚甲基 $CH_2Cl\cdot + H\cdot \xrightarrow{k_5} CH_2: + HCl$ 及后续反应 $CH_2: + CH_3Cl \xrightarrow{Fast} C_2H_4 + HCl$ 给出，其速率常数 $k_5=8.2\times10^{15}T^{-0.63}\exp(-254/T)\,cm^3mol^{-1}s^{-1}$。

关键词 一氯甲烷 裂解 反应速率常数

1 引 言

含氯的碳氢化合物是有害废弃物的一个重要组成部分。在用焚烧方法处理这类有害废弃物时，高温下的解毒机理、焚烧过程中的化学动力学以及中间产物的形成与分解，已经成为处理这类废弃物成败之关键。在实验室研究中，人们经常采用一氯甲烷作为这类含氯有害废弃物的代用物，进行焚烧的模拟实验，包括用火焰装置的实验模拟和用计算机进行实地焚烧系统的计算模拟[1]。一氯甲烷被选作替代物是因为它是最简单的含氯碳氢化物，氯原子在焚烧过程中的消去和转化具有一定典型意义。但是正如 Tsang 所指出的那样[2]，这种复杂条件下的模型只能在有限范围内成立，根本上还要依赖于反应机理与动力学过程的基本研究，这正是本文选题研究的目的。本文选题与 CH_3Cl 焚烧过程有关的动力学问题进行研究，包括高温下一氯甲烷的稳定性与热分解和氢原子攻击 CH_3Cl 的提取反应。这些问题虽然不是

* 国家自然科学基金项目。
** 通讯联系人，Email: yuzhong@mail.imech.ac.cn
收稿日期：1998-05-11。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

CH_3Cl 焚烧过程中的全部，但却是起到重要作用的。采用 H_2 与 CH_3Cl 混合物稀释于氩气中，用单脉冲激波管加热，在加热脉冲中产生 CH_3Cl 的热分解引发过程，后续以包括有氢原子、自由基 CH_3、CH_2Cl 为活化中心的链反应和自由基复合的终止反应。这一方法最初是由 Tschuikow－Rowx 使用于C_2F_6 的热解[3]。最近，我们将其用于CF_3Cl 和CF_4 的热解[4] 和C_2F_4 的热分解研究[5]，证实这一方法的有效性。

2　实　验

实验是在单脉冲激波管上进行的[6]。实验时间 1 ms。用 4－甲基－1－环己烯（4MCH）开环反应作对比速率测量[7]，即用反应产物浓度作为温度指示。激波加热后的产物用气相色谱分析，使用火焰离子检测器进行定量检测。检测到反应产物有 CH_4、C_2H_4、CH_3CH_2Cl 及 CH_2ClCH_2Cl。反应模型见表 1。

表 1　反应模型（单位：$cm^3/mol\,s$）

Table 1　Reactive model (unit: $cm^3/mol\,s$)

Number	Reactions	Rate constants	References
(1)	$CH_3Cl \rightarrow CH_3\cdot + Cl\cdot$	$k_{1\infty} = 1.4\times10^{15}\exp(-41373/T)$	[14], this work[a]
(2)	$Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot$	$k_2 = 1.45\times10^{13}\exp(-2200/T)$	[2]
(2′)	$Cl\cdot + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_2Cl\cdot$	$k_{2'} = 2\times10^{13}\exp(-1200/T)$	[2]
(3)	$CH_3\cdot + H_2 \rightarrow CH_4 + H\cdot$	$k_3 = 2.9\times10^{2}T^{3.12}\exp(-4384/T)$	[8]
(3′)	$CH_2Cl\cdot + H_2 \rightarrow CH_3Cl + H\cdot$	$k_{3'} = k_3$	this work[b]
(4)	$H\cdot + CH_3Cl \rightarrow HCl + CH_3\cdot$	$k_4 = 3.7\times10^{13}\exp(-4860/T)(1+\beta)^{-1}$	[2], [9], this work[c]
(4′)	$H\cdot + CH_3Cl \rightarrow H_2 + CH_2Cl\cdot$	$k_{4'} = \beta k_4$	[2], [9], this work[c]
(5)	$CH_2Cl\cdot + H\cdot \rightarrow HCl + CH_2{:}$	$k_5 = 8.2\times10^{15}T^{-0.63}\exp(-254/T)$	[10], this work[d]
(6)	$CH_2{:} + CH_3Cl \xrightarrow{Fast} C_2H_4 + HCl$		[10], this work[d]
(7)	$CH_3\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3CH_3$	$k_{7\infty} = 1.12\times10^{13}$, $k_7 = 0.2k_{7\infty}$	[8], [11]
(7′)	$CH_3\cdot + CH_2Cl\cdot \rightarrow CH_3CH_2Cl$	$k_{7'} = 2k_7$	[11]
(7″)	$CH_2Cl\cdot + CH_2Cl\cdot \rightarrow CH_2ClCH_2Cl$	$k_{7''} = 0.4k_7$	[11]

a. The rate constant in the fall off region will be determined in this work.

b. Actually, reaction (3′) is the reverse of reaction (4), so we ought to take $k_{3'} = k_{-4}$. By using thermochemistry method, we have calculated the rate constant k_{-4}, which nearly equals the rate constant k_2. We take $k_{3'} \cong k_3$ with an uncertainty of a factor 1.5.

c. The experimental result given by [9] is adopted here. However, considering both the two channels (4) and (4′) are available, the branch ratio $\beta = 2.8$ is determine in this work.

d. The rate constant for the corresponding reaction for fluorinated hydrocarbon given by [10] are adopted for chlorinated hydrocarbon we discussed here. The agreement with the experimented results in this work is reasonable.

3　结果及讨论

对上述链反应机制进行准稳态近似分析，最后得到三个结果，分别如下：

(1)　对含 Cl 的终产物分析有

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

$$\frac{[CH_3CH_2Cl]}{[CH_2ClCH_2Cl]}=\frac{5}{\beta} \tag{1}$$

实际实验测定结果见图1。由此推定反应（4）与反应（4′）的分支比 $\beta=2.8$。

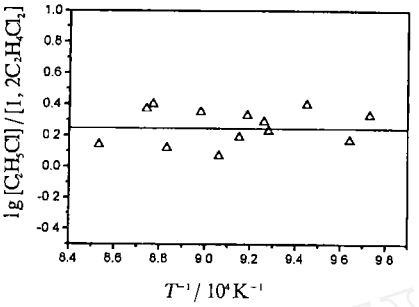

图1 产物 C_2H_5Cl 与 $1,2C_2H_4Cl_2$ 浓度比

Fig. 1 The ratio of concentrations of the products C_2H_5Cl and $1,2C_2H_4Cl_2$

（2） 对终产物 CH_4 的分析结果为

$$d[CH_4]/dt=k_{a1}[CH_3Cl] \tag{2}$$

$$k_{a1}=k_3\left(\frac{k_1}{k_7(1+2\beta+0.4\beta^2)[CH_3Cl]_0}\right)^{1/2} \tag{3}$$

实验上测定终产物 $[CH_4]$，由（2）式给出 k_{a1} 的测定值，与理论结果（3）进行对比，见图2a。由此定出在 $k_1=6.6\times10^{14}\exp(-40700/T)s^{-1}$，在 $P=0.5$ MPa; $k_1=1.0\times10^{15}\exp(-41100/T)s^{-1}$，在 $P=1.0$ MPa。相应的能量步降 $\Delta E=1600\ cm^{-1}$，碰撞因子 $\beta_c=0.4$。

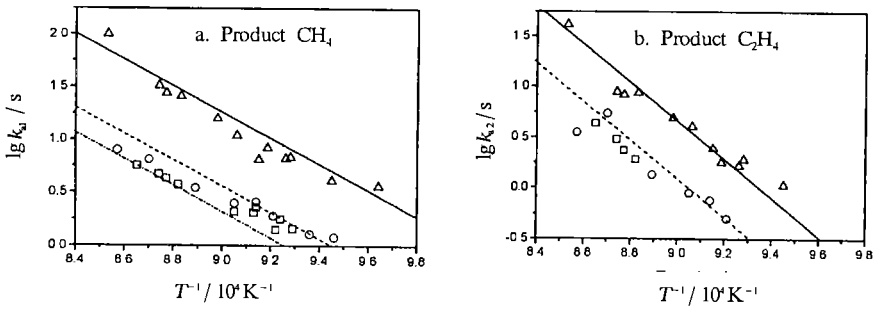

图2 不同样品和初始压力下产物生成动力学的 Arrhenius 曲线

Fig. 2 The Arrhenius plot of the apparent kinetics of the formation of product at different mixtures and pressures

A mixture ○: 2.4×10^{-3} CH_3Cl, 1%H_2, 1.4×10^{-4} 4MCH, $P_1=26$ k Pa.

B mixture □: 4.3×10^{-3} CH_3Cl, 2%H_2, 1.0×10^{-4} 4MCH, $P_1=53$ k Pa.

C mixture △: 4.0×10^{-3} CH_3Cl, 10%H_2, 1.0×10^{-4} 4MCH, $P_1=53$ k Pa.

—— $\lg k_{a1}=1.53+3.12\lg T-10860/T$ (C), ····· $\lg k_{a1}=0.59+3.12\lg T-10730/T$ (A), -·-·- $\lg k_{a1}=0.83+3.12\lg T-10860/T$ (B), ····· $\lg k_{a2}=8.34+2.49\lg T-17760/T$ (A, B), —— $\lg k_{a2}=9.06+2.49\lg T-17760/T$ (C)

（3） 终产物 C_2H_4 的分析结果为

$$d[C_2H_4]/dt=k_{a2}[CH_3Cl] \tag{4}$$

$$k_{a2}=\frac{[H_2]_0}{[CH_3Cl]_0}\frac{k_3k_5k_1}{k_4k_7} \tag{5}$$

实验测定产物 C_2H_4 浓度，定出 k_{a2} 实验值，与理论预期相对比，见图2b。其中 k_{a2} 理论预期值中的 k_5 是采用 Burgess 等人对 CH_3F 的相应反应的理论计算结果[10]，现在用在 CH_3Cl 上仍然可得到满意的结果。

本文从实验上证实 H 原子攻击 CH_3Cl 的提取反应，不仅按 Westenberg 与 de Haas 实验[9]采用的模式提取 CH_3Cl 中的 Cl 原子，也包括有 Tsang 所推测的模式[2]提取其中的 H 原子。

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结果表明对 CH_3Cl 中的 H 原子提取的速率常数是对 Cl 原子提取的速率常数的 2.8 倍。按每原子的提取速率来考察，在 1085 K 时对 CH_3Cl 中 H 原子的提取速率为 $1.0\times10^{11}\,cm^3/mol\,s$，每原子比在同一温度下对 CH_4 中 H 原子的提取速率 $9\times10^{10}\,cm^3/mol\,s$，每原子[12, 13]稍大，结果合理。

本文在接近单分子反应高压限的条件下测定了 CH_3Cl 的单分子反应裂解速率常数，这一结果是对 Lim 和 Michel 的实验[14]的一个补充。但我们这一结果包含有对 CH_3Cl 热稳定性研究更为直接的信息。本文观测到产物中有 C_2H_4 存在，并且确认为是由氢原子与 $CH_2Cl\cdot$ 的反应产生出亚甲基 CH_2∶，后续由甲基与 CH_3Cl 反应而到的。这一机制在过去的研究由氯催化的甲烷聚合机理研究中[11]尚未有过报导。

感谢：本项目是在国家自然科学基金支持下与美国国家标准与技术研究院（NIST）的国际合作研究项目。

参 考 文 献

[1] Boofy M R, Bozzelli J W, Ho W P, Magee R S. *Evir. Sci. Techn.*, 1995, **29**: 3059

[2] Tsang W. *Comb. Sci. Tech.*, 1990, **74**: 99

[3] Tschuikow-Rowx E. *J. Chem. Phys.*, 1965, **43**: 2251

[4] He Yuzhong (何宇中), Fan Bingcheng (范秉诚), Cui Jiping (崔季平). *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 193

[5] He Yuzhong (何宇中), Fan Bingcheng (范秉诚), Cui Jiping (崔季平). *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 87

[6] Cui Jiping (崔季平), Fan Bingcheng (范秉诚), He Yuzhong (何宇中). *Chinese J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1992, **5**: 374

[7] Tsang W. Shock Waves in Chemistry, Lifshitz A. Marcel Dekker Inc., 1981: 59

[8] Tsang W, Hampson R F. NBSIR 84-2913, 1985

[9] Westenberg A A, de Hass NO. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**: 3321

[10] Burgess D R F Jr, Zachariah M R, Tsang W, Westmoreland P R. NIST, Tech. Note, 1995: 1412

[11] Weissman M, Benson S W. *Inter. J. Chem. Phys.*, 1984, **16**: 307

[12] Cui J P, He Y Z, Tsang W. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**: 724

[13] Cohen N, Westberg K. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1983, **12**: 2196

[14] Lim K P, Michael J V. *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**: 3919

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Single Pulse Shock Tube Studies on the Decomposition of CH_3Cl in the Presence of H_2*

He Yuzhong** Fan Bingcheng Wang Jing Cui Jiping
(*Institute of Mechanics LHD, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080)
Tsang Wing
(*National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg* 20899, USA)

Abstract The mixtures of CH_3Cl and H_2 diluted in argon are shocked in a single pulse shock tube and the kinetics of the decomposition of CH_3Cl is studied at the temperature range $1050\,K < T < 1170\,K$, pressure range $0.5\,MPa < P < 1\,MPa$. To interpret the experimental results, a chain reaction scheme is proposed and the following conclusions are leaded. The branching ratio of the reactions $H\cdot + CH_3Cl \xrightarrow{k_3} HCl + CH_3\cdot$ and $H\cdot + CH_3Cl \xrightarrow{k_{3'}} H_2 + CH_2Cl\cdot$ is determined as $k_3/k_{3'} = 2.8$, with the rate constant. $k_3 = 9.7\times10^{12}\exp(-4860/T)\,cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$. The initiation reaction $CH_3Cl \xrightarrow{k_1} CH_3\cdot + Cl\cdot$ is in the fall off region, near the high pressure limit, and $k_1 = 1.0\times10^{15}\exp(-41100/T)\,s^{-1}$, $P = 1\,MPa$ and $k_1 = 6.6\times10^{14}\exp(-40700/T)\,s^{-1}$, $P = 0.5\,MPa$ are determined. The mechanism of the production of C_2H_4 is revealed as reaction of $CH_2Cl\cdot + H\cdot \xrightarrow{k_5} CH_2{:} + HCl$ followed by $CH_2{:} + CH_3Cl \xrightarrow{Fast} C_2H_4 + HCl$, with the rate constant $k_5 = 8.2\times10^{15}\,T^{-0.63}\exp(-254/T)\,cm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}$.

Keywords Chloromethane Decomposition Reactive rate constant

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China.

** To whom correspondence should be addressed.

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net