

Уравнение (11) для определения повышения температуры реакционного газа конверсии СО принимает вид

$$\Delta t = \frac{A \cdot q \cdot a_{CO} \cdot \alpha_{CO}}{(1+n) \left(31,967 + \frac{4,607n}{n+1} \right)} \quad (12)$$

При коэффициенте A , равном единице, разница между значениями Δt , рассчитанными по основному уравнению (1) и полученному нами (см. (12)), составляет не более 2,5 %. Но расчет даже по упрощенному уравнению остается довольно трудоемким, поэтому для практических целей решено номографировать полученное уравнение. Для этого была изучена возможность представления взаимосвязи между Δt , a_{CO} , α_{CO} при различных значениях n с помощью элементарной номограммы, которая дает ответ при простом наложении линейки. Анализ номографируемых уравнений, необходимых для построения элементарных номограмм из выравненных точек, показал, что уравнение типа (12) можно представить номограммой с двумя параллельными и одной прямолинейной наклонной шкалами [3, 4]. Расчетные данные свидетельствуют о том, что при всех заданных значениях n значения Δt укладываются на одну и ту же шкалу, поэтому для большей наглядности нами были построены три элементарные номограммы: для $n=0,5 \div 1,0$; $n=1,0 \div 1,5$; $n=1,5 \div 2,0$ (рис. 2).

Для примера определяли повышение температуры конвертированного газа при $a_{CO}=0,15$; $\alpha_{CO}=0,50$. На параллельных шкалах находили соответствующие значения a_{CO} и α_{CO} , соединяли их прямой и при ее пересечении с наклонной шкалой получали результат: при $n=1,0$ температура повышалась на 45° , при $n=1,5$ — на 35° .

1. Курс технологии связанного азота / Под ред. В. И. Атрощенко. — М.: Химия, 1969. — 382 с.
2. Методы расчетов по технологии связанного азота / Под ред. В. И. Атрощенко. — Киев: Вища школа, 1978. — 310 с.
3. Хованский Г. С. Основы номографии. — М.: Наука, 1976. — 351 с.
4. Хованский Г. С. Номография и ее возможности. — М.: Наука, 1977. — 128 с.

Харьковский
политехнический институт

Поступила
26 июля 1982 г.

УДК 535.217

ЛАЗЕРОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОРИДА СЕРЫ С МЕТАНОМ И КИСЛОРОДОМ

В. И. Лутошкин, Л. В. Марченко, С. В. Волков, А. Г. Дружерученко

Лазерохимические реакции гексафторида серы (SF_6) следовало изучить, поскольку гексафторид серы — инертное к химическим и физическим воздействиям соединение; оно не разлагается при нагревании до 800° , реагирует с кислородом, образуя фтороксиды серы только при непрерывном пропускании электрических искр; с магнием, кальцием и стеклом реагирует только при температуре красного каления [1]. Это свидетельствует о том, что при умеренных интенсивностях лазерного излучения гексафторид серы может быть хорошим сенсбилизатором различных лазерохимических реакций. Большое содержание фтора в гексафториде серы позволяет рассматривать его в качестве хорошего фторирующего агента [2, 3] в ряде случаев, когда непосредственное получение фтора связано со значительными техническими трудностями. Наиболее детально изучена лазерохимическая реакция гексафторида

серы с SO_2 [4]. По зафиксированным продуктам лазерохимическая реакция протекает следующим образом: $\text{SF}_6 + 2\text{SO}_2 = \text{SO}_2\text{F}_2 + 2\text{SOF}_2$ и имеет радикальный механизм. Изучены также лазерохимические реакции гексафторида серы с хлором, SiCl_4 , SiHCl_3 , CH_3SiCl_3 [5], диссоциация SF_6 [6] и его реакция с SiH_4 , B_2H_6 , H_2 , BCl_3 [7].

В данной работе исследованы лазерохимические реакции гексафторида серы с метаном и кислородом. В зависимости от интенсивно-

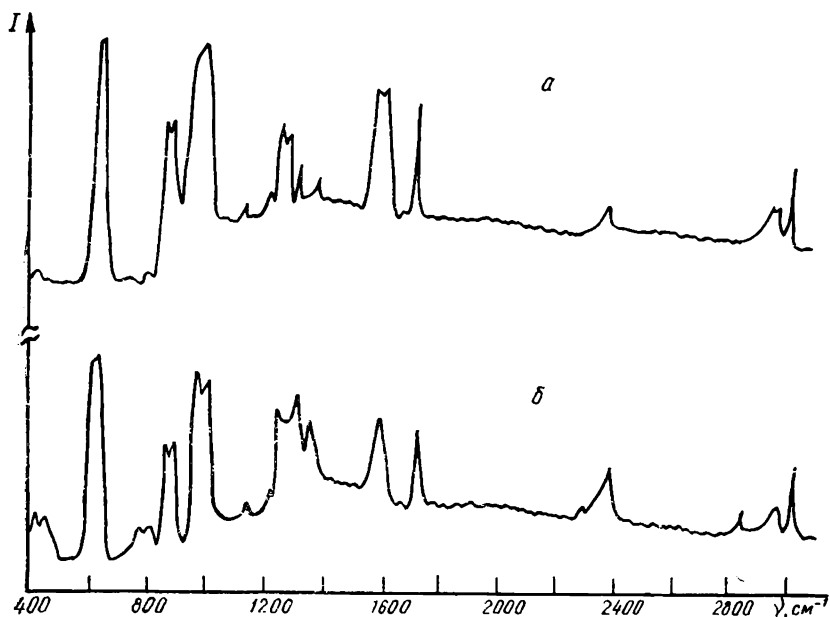


Рис. 1. Спектр смеси $\text{SF}_6:\text{CH}_4:\text{O}_2$ до (а) и после облучения несфокусированным излучением непрерывного CO_2 -лазера (б).

сти лазерного излучения гексафторид серы может выступать в них как сенсбилизатор и как фторирующий агент.

Излучение непрерывно действующего CO_2 -лазера (30 Вт) направляли в кювету из нержавеющей стали, снабженной мешалкой для перемешивания газов. Смесь исходных газов приготавливали, перемешивая в дополнительной емкости, соединенной с установкой напуска. В случае необходимости излучение фокусировали линзой из КВг с фокусным расстоянием 5 см. Кювета имела два взаимно перпендикулярных канала, закрытых КРС-5 или же тонкой пластиной отполированного Si для канала облучения и кварцевыми стеклами для канала наблюдения. Максимум интенсивности лазерного излучения варьировали положением линзы относительно входного окошка кюветы. Анализ исходных компонентов и продуктов реакции проводили на ИК-спектрометре UR-20 и масс-спектрометре МХ-1320. В качестве метки для количественного масс-спектрометрического анализа использовали аргон высокой чистоты.

Пробы для масс-спектрометрического анализа в процессе облучения отбирали порциями по $\sim 1 \text{ см}^3$ из кюветы объемом 60 см^3 . Пробу разбавляли в балластной емкости масс-спектрометра. В случае необходимости отбор проб для ИК-спектроскопии проводили в стандартную кювету с окошками из NaCl .

По данным ИК-спектроскопического анализа, при воздействии на смесь $\text{SF}_6:\text{CH}_4:\text{O}_2=100:100:200$ Топ несфокусированного излучения CO_2 -лазера реакции не наблюдалось. В более ранних работах [8] по исследованию пороговых (по интенсивности) характеристик лазерохимических реакций был отмечен высокий уровень интенсивности для лазерохимических реакций с участием гексафторида серы. Приведенные спектры до и после лазерного облучения почти полностью иден-

тичны (рис. 1). По данным ИК-спектроскопии, лазерохимические реакции SF_6 с CH_4 и O_2 в отдельности также не протекают.

Под действием сфокусированного лазерного излучения на ту же смесь $SF_6 : CH_4 : O_2$ (расстояние линзы от входного окошка $\sim 2,5$ см) происходит реакция (иногда со взрывом), сопровождающаяся энергичным разрушением кварцевых окон. При данном положении линзы сфокусированное излучение не действует на бинарные смеси $SF_6 : CH_4$

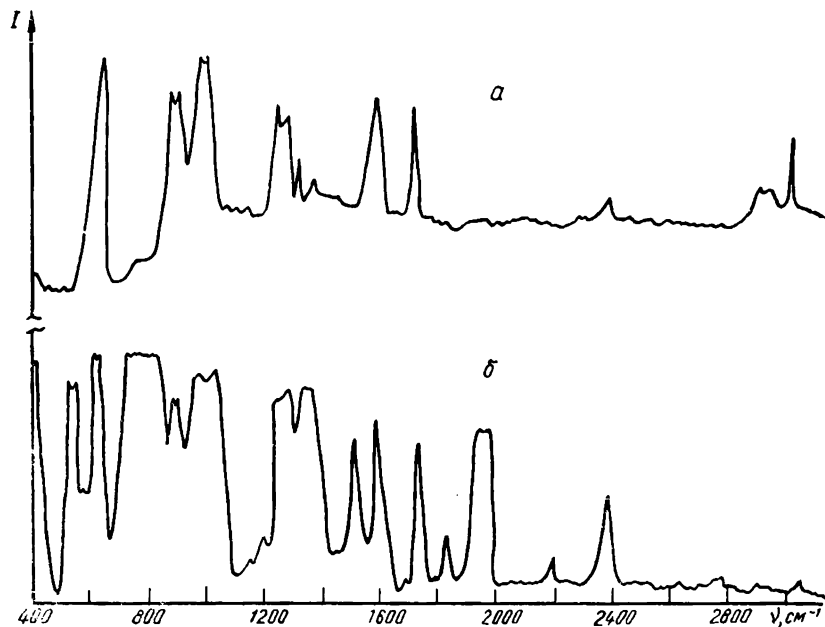


Рис. 2. Спектр смеси $SF_6 : CH_4 : O_2$ до (а) и после облучения сфокусированным излучением непрерывного CO_2 -лазера (б).

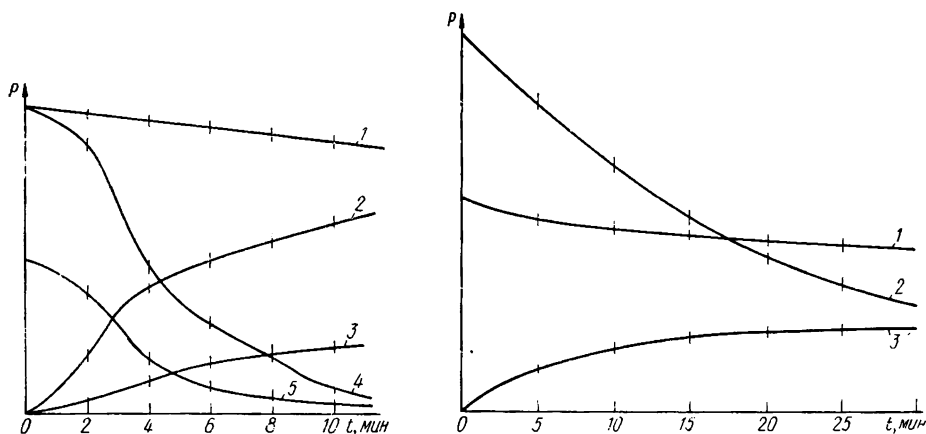


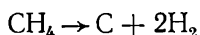
Рис. 3. Состав газовой смеси $SF_6 : CH_4 : O_2$ после облучения сфокусированным излучением CO_2 -лазера по данным масс-спектрометрического анализа (по отношению к начальной концентрации SF_6): 1 — SF_6 ; 2 — CO ; 3 — CO_2 ; 4 — CH_4 ; 5 — O_2 .

Рис. 4. Состав газовой смеси $SF_6 : CH_4$ после облучения сфокусированным излучением CO_2 -лазера по данным масс-спектрометрического анализа (по отношению к начальной концентрации SF_6): 1 — SF_6 ; 2 — CH_4 ; 3 — H_2 .

и $SF_6 : O_2$. В дальнейшем для предотвращения разрушения кварцевые окна закрывали тонкой пленкой тефлона. ИК-спектры, снятые до и после лазерного облучения, существенно различаются (рис. 2). Наблюдается появление полос, характерных для SOF_2 ($393, 526$ cm^{-1}), CO_2 (2349 cm^{-1}), SO_2 (518 cm^{-1}) и др. В дальнейшем для повышения максимума интенсивности лазерного излучения последнее фокусировалось

сразу за кремниевым окошком кюветы. Масс-спектрометрическое исследование продуктов реакции показало наличие следующих соединений: CO, CO₂, H₂O, SO₂, SOF₂, F₂O, CF₄, HF. Как видно из приведенных количественных измерений (рис. 3), содержание в ходе реакции реагентов (CH₄, O₂) и продуктов реакции изменяется антибатно, в то время как гексафторид серы расходуется незначительно. Незначительное расходование гексафторида серы не согласуется с энергичным разрушением окошек из оптического кварца, находящихся вне зоны лазерного облучения. Можно предположить, что в процессе облучения образуется промежуточный продукт, обладающий сильными окислительными свойствами, реакции которого катализируются поверхностью кварца.

Сенсибилизированное разрушение CH₄ в присутствии SF₆ (при фокусировке лазерного излучения непосредственно за окошком)



до водорода происходит на 80 % за 30 мин (рис. 4).

Облучение смеси SF₆ : O₂ : Ar = 100 : 100 : 200 Тор приводит к незначительному разрушению SF₆ с образованием (по данным масс-спектрометрического анализа) SOF₂ и F₂O.

Таким образом, при умеренной интенсивности лазерного излучения гексафторид серы не реагирует в отдельности ни с метаном, ни с кислородом, но энергично взаимодействует со смесью метана и кислорода. При большой интенсивности в отсутствие кислорода происходит сенсибилизированный распад метана до водорода и углерода. В присутствии кислорода гексафторид серы разрушается с образованием оксида фтора и фтористого тионила. Смесь гексафторида серы с метаном и кислородом при облучении энергично реагирует, образуя, в частности, четырехфтористый углерод.

1. *Краткая химическая энциклопедия.*— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5.— 1184 с.
2. *Ополовский А. А., Лобков Е. У., Захарьев Ю. В.* Особенности взаимодействия SF₆ с элементами и оксидами.— В кн.: Тезисы докладов на Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. Новосибирск: Новосиб. ун-т, 1981, с. 98—101.
3. *Ополовский А. А., Лобков Е. У., Захарьев Ю. В.* Гексафторид серы как фторирующий агент.— В кн.: Тезисы докладов на III Всесоюзном симпозиуме по химии неорганических фторидов. Одесса: Одес. ун-т, 1972, с. 119—121.
4. *Климов В. Д., Кузьменко В. А., Легасов В. А.* Химические реакции SF₆ с H₂, O₂, SO₂ и HF под воздействием импульсного CO₂-лазера.— Журн. неорган. химии, 1978, **23**, № 8, с. 2009—2013.
5. *Pola J., Engst P., Horak M.* Some chemical reactions of sulfur hexafluoride with silicon containing species stimulated by CW CO₂ laser radiation.— Czech. Chem. Commun., 1979, **44**, N 7, p. 2092—2095.
6. *Объяснение селективной диссоциации молекулы SF₆ в сильном ИК-поле лазера / Р. В. Амбарцумян, Ю. А. Горохов, В. С. Летохов, Г. Н. Макаров, А. А. Пурецкий.*— Журн. эксперим. и теорет. физики, 1976, **23**, № 1, с. 26—30.
7. *Bauer S. H., Haberman J. A.* A laser augmented reaction: SF₆ + SiH₄ → S₂* + SiF₄ + HF + H₂. Retention of isotopic selectivity during detonation, IEEE.— J. Quant. Electron., 1978, **14**, N 4, p. 233—237.
8. *Басов Н. Г., Ораевский А. Н., Панкратов А. В.* О кинетике лазерохимических реакций.— Квант. электроника, 1976, **3**, № 4, с. 814—822.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
30 июня 1982 г.