

## 在单脉冲激波管中研究 $\text{TiCl}_4$ 裂解反应速率

何宇中 范秉诚 崔季平

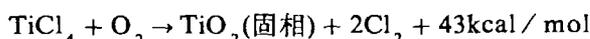
(中国科学院力学研究所)

### 摘 要

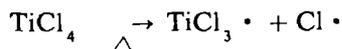
在单脉冲激波管中,用对比速率法研究了  $\text{TiCl}_4$  的裂解。从自由基清扫剂环己烷  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  的诱发裂解中产生的  $\text{C}_2\text{H}_4$  的测量,确定反应的机制,并测量得到了  $\text{TiCl}_4$  裂解初始过程的反应速率常数:  $k(\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot) = 10^{16.4} \exp\left(-\frac{41700}{T}\right) \text{sec}^{-1}$ 。

### 1 引言

$\text{TiCl}_4$  从裂解到最终氧化生成  $\text{TiO}_2$  的总包反应为<sup>[1]</sup>:



这个反应方程式是多年来作为钛白工业生产上唯一的粗略估计与工程经验参照的依据。 $\text{TiCl}_4$  是气相氧化法生产重要工业用钛白粉和金红石膜  $\text{TiO}_2$  的原料。对其化学热稳定性和裂解机制的研究,在两个方面有着重要意义:(1) $\text{TiCl}_4$  在氧化生成  $\text{TiO}_2$  过程中,反应通道和反应机理及中间暂态过程的反应速率常数的研究,至今尚无公开资料可循<sup>[2-3]</sup>; (2)在发展化学蒸汽沉积(简称 CVD) 生长  $\text{TiO}_2$  薄膜工艺技术方面,是作为机理性研究,为认识和控制薄膜生长过程提供理论依据。反应首先是由  $\text{TiCl}_4$  上脱下某个氯原子产生低价钛的氯化物,如:



$\text{TiCl}_3$  是强还原剂,氧化反应方得以进行。因此  $\text{TiCl}_4$  裂解动力学的研究,无疑将在氧化问题上占有重要地位。此外,早期用对比速率单脉冲激波管方法研究较多的是多原子碎片裂解产物的有机物热稳定性<sup>[4]</sup>。近年来,研究更为受关注的是裂解中抛出一个原子的过程。据分析,在这种松散了的过渡结构中,单分子裂解反应速率常数的指前因子  $A$  对于裂解产物为单原子的情形比为多原子碎片的情形需要低。 $A$  因子降低的准确量,尚不清楚<sup>[5]</sup>。因此,对抛出为一个原子的单分子裂解反应的研究,是属于基础性研究。本文使用激波管研究方法,选择用环己烷  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  作对比速率参照物和自由基清扫剂,成功地研究了  $\text{TiCl}_4$  裂解反应。本文是

1990年10月30日收到

首次将对速率法与自由基清除技术推广到无机分子热稳定性研究。

## 2 实验部分

化学反应是在一个单脉冲加热魔洞型激波管中进行的<sup>[6]</sup>。激波管是由内径为  $\phi 4.4\text{cm}$  的不锈钢管制成。低压段长为  $150\text{cm}$ ，高压段长为  $80\text{cm}$ 。外部用加热丝和保温棉包裹，恒温于  $80^\circ\text{C}$ ，以防止化学物质充入激波管后，在壁面上的凝聚和吸附。由于热质量足够大，每次实验换膜片和清洁管道都不会影响实验条件的重复性。高压室驱动气体是使用工业用  $99.9\%$  纯氢。低压室气体的引入是经过专用装置，将反应物按比例用氩气作稀释剂制备，存放在恒温于  $80^\circ\text{C}$  有阀门与低压段相连接的不锈钢容器中，静置 24 小时均匀混合。使用时经漏样阀送样，并用高灵敏膜片式压力计读数。按量每次实验时充入低压室待用。氩气纯度为  $99.4\%$ 。高低压室之间用膜片隔开，在低压室近膜片处连接一个大真空容器，其作用是减弱反射稀疏波和二次激波对反射波后均匀的高温反应区的干扰作用<sup>[6]</sup>。膜片采用赛路璐，用手动斜刺破膜后， $\text{H}_2$  驱动的高压段气体冲向低压室形成冲激波，将低压室含有反应物的气体迅速加热。反射激波后均匀的高温气体可达  $800^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$ ，压力为几百毛。用高低压室压差或膜片薄或厚来控制反应温度。本激波管经实测反应时间为  $500\mu\text{s}$ 。在此时间之后，由于稀疏波的到达，使激波后高温区迅速以  $10^6$  度/秒冷却，反应即刻终止。实验气样随之注入气相色谱仪中，进行定量分析。对于反应的中间暂态过程研究是化学激波管方法的特长，加之使用自由基清除剂，则阻止了反应初始断键过程生成的自由基再次发生二次反应的可能。反应物是置于氩气的热浴之中，反应物分子受到的碰撞频率有  $10^7$ /秒以上，反应物分子与氩气分子之间能达到热平衡。气相色谱仪选用  $13\text{X}$  分子筛填充柱与  $\text{GDX-402}$  柱相串接，终端用离子火焰检测器(FID)，检测结果使用微机积分仪记录和处理。

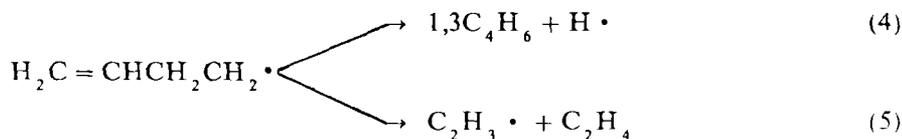
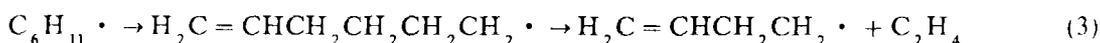
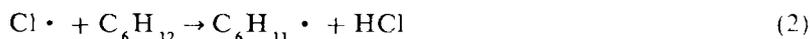
## 3 结果

选用环己烷作为内部标准物，在同一次实验中并行环己烷的裂解和  $\text{TiCl}_4$  的裂解反应。以环己烷  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  的开环反应作为对比速率。

$\text{TiCl}_4$  在高温下分解：



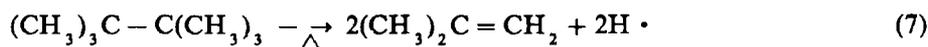
$\text{C}_6\text{H}_{12}$  受  $\text{Cl} \cdot$  攻击，产生环己基  $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot$  发生如下反应：



后续反应是 (4) 中的  $\text{H} \cdot$  原子继续攻击  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ：



Tsang<sup>[7]</sup> 曾经用六甲基乙烷  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  在高温下的裂解反应:



用 (7) 中生成的  $\text{H}\cdot$  原子去攻击  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 证实一个初始的自由基  $\text{H}\cdot$  攻击  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , 将给出四个  $\text{C}_2\text{H}_4$ . 与反应 (1) 对应, 一个  $\text{Cl}\cdot$  产物攻击环己烷  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  也将给出四个  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

实验中环己烷自身通过以下反应分解:



反应(12)给出的  $\text{H}\cdot$  将通过(6), (3), (4), (5)进行后续反应, 其产物中亦有  $\text{C}_2\text{H}_4$ . 因此, 用  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  作清扫剂, 必须将其分解产物中的  $\text{C}_2\text{H}_4$  作为背景加以扣除. 本实验将采用反应(8)作为对比反应. 反应(8)的速率常数已被 Tsang 精确测定过, 但是用产物[1-己烯]/ $[\text{C}_6\text{H}_{12}]_0$  来表征反应(8)的速率, 必须考虑 1-己烯的分解. 其修正办法在文献[7]中已经列出, 其校正见图 1.

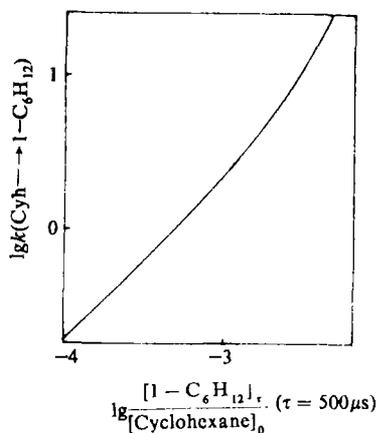


Fig.1 Rate constant of decyclization of  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  as a function of the ratio of product 1- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  and reactant  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  at duration time  $\tau = 500\mu\text{s}$ .

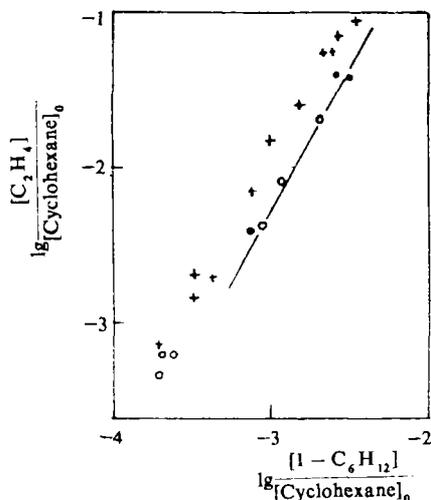


Fig.2 Ratio of product  $\text{C}_2\text{H}_4$  and reactant  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  against the ratio of product 1- $\text{C}_6\text{H}_{12}$  and reactant  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ .  $\circ$  [7] 1%  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}+\text{Ar}$   
 $\bullet$  in this work 1.2%  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}+\text{Ar}$   
 $+$  in this work 0.47%  $\text{TiCl}_4+1.4\%$   $c\text{-C}_6\text{H}_{12}+\text{Ar}$

实验共用两个样品：(A)用 1.2% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>+Ar。其目的是为了考察 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>0</sup> / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> ~ [1-己烯] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 在无 TiCl<sub>4</sub> 情况下的规律，准备作为背景。实验结果与文献[7]中的结果基本一致。在[7]中，实验时间 τ 为 850 μs，而本激波管中，τ 仅为 500 μs。实验时间上的差别本应在以 [1-己烯] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 为指示的实验结果上有所不同。对于同样 [1-己烯] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 值，因为 τ 长时，反应温度低，τ 短时则高，从而 τ 的长短对[9]和[10]反应进行的程度产生影响，即影响 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>0</sup> / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 值。因为反应(9)，(10)的速率常数 k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub> 的激活温度近似为 36000K，与反应(8)的速率常数 k<sub>2</sub> 的激活温度 44000K 有差别，在同样的 [1-己烯] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 时，(k<sub>3</sub>+k<sub>4</sub>)τ 值用 τ=850 μs 比 τ=500 μs 偏低 10%。但是这对 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>0</sup> / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 的影响在实验中基本上不能查觉。因此，作为背景实验，我们也引用了 Tsang 的结果。

(B) 用 0.47% TiCl<sub>4</sub>+1.4% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>+Ar。结果发现确实有过剩的 [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 出现在高温端，见图 2。实际上，这一过剩的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 是由于 TiCl<sub>4</sub> 分解反应(1)产生的 Cl· 原子所诱发的。作 Δ[C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 对 [1-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>] / [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>]<sub>0</sub> 图，如图 3。最后，通过校正关系图 1 而得到 lg k<sub>1</sub>(TiCl<sub>4</sub>→TiCl<sub>3</sub>·+Cl·) ~ lg k<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>→1-己烯) 如图 4。求得

$$k_1(\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3 \cdot + \text{Cl} \cdot) = 10^{164} \exp\left(-\frac{41,700}{T}\right) \text{sec}^{-1} \quad (1160\text{K} < T < 1250\text{K}) \quad (13)$$

本项实验的压力在 2atm，可能已处于单分子反应的 fall-off 区域中，没有进行依赖于压力的实验，以及外推到单分子反应区的努力。但本实验结果应当是相当接近于单分子反应区的。

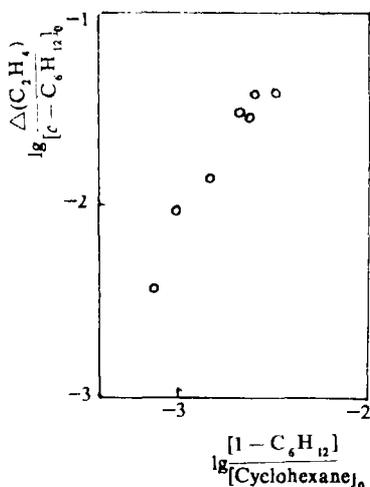


Fig.3 Ratio of the net product C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> from the Cl atom attack the C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> and reactant C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> against the ratio of product 1-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> and reactant C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>.

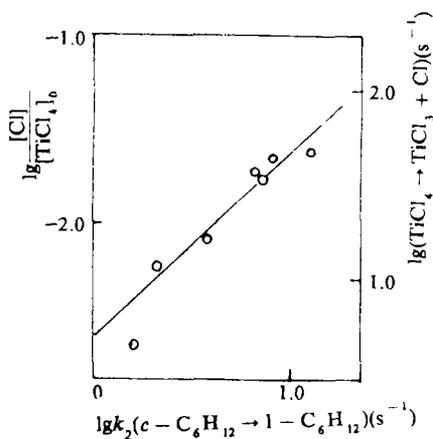


Fig.4 Comparative rate studies on the decomposition of TiCl<sub>4</sub> and the decyclization of C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

#### 4 结论

本文用单脉冲魔洞型激波管方法, 确认了  $\text{TiCl}_4$  裂解最初通道是  $\text{TiCl}_3 \cdot$  和  $\text{Cl} \cdot$  的反应, 并测得其反应速率常数。实测得到激活能  $E_A = 83 \text{ kcal/mol}$ 。按热化学数据<sup>[1]</sup>,  $\Delta H_{\text{TiCl}_4} = -182.4 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{TiCl}_3} = -128.9 \text{ kcal/mol}$ ,  $\Delta H_{\text{Cl}} = 29.0 \text{ kcal/mol}$  推得(1)的反应焓值  $\Delta H_r = 82.5 \text{ kcal/mol}$ 。与目前实验测得之激活能基本一致。实验所得到的指前因子  $A = 10^{16.4} \text{ s}^{-1}$ 。考虑到目前的反应通道为四个, 相应的单通道反应指前因子  $A \approx 10^{15.8}$ , 与目前已知的断键产物为原子的单分子反应指前因子基本一致<sup>[5]</sup>。

本工作得到国家自然科学基金资助。在研究过程中曾与美国国家标准与技术研究院(NIST)Dr.W.Tsang 进行过获益非浅的讨论。在仪器方面曾得到上海分析仪器厂研究室陈志敏工程师的帮助, 对此表示衷心的感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] 叶大伦著, 实用无机物热力学数据手册, 冶金工业出版社 (1981)。
- [2] Barksdale, *Titanium*, Ronald Press. P.92(1966).
- [3] Gmelim's, *Handbuch der* (1966).
- [4] Tsang, W., in *SHOCK WAVES IN CHEMISTRY*, Lifshitz, A., Ed., New York, P.59(1981)
- [5] Tsang, W., *J. Phys. Chem.*, **21**, 2812(1984).
- [6] 范秉诚, 崔季平, 气动实验与测量控制, V.4, No.3, 58(1990).
- [7] Tsang, W., *Int. J.Chem. Kinet.*, **10**, 119(1978).

## Single-pulse Shock Tube Studies on the Reaction Rate of Decomposition of Titanium Tetrachloride

He Yuzhong    Fan Bingcheng    Cui Jiping

(*Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences*)

#### Abstract

The decomposition of  $\text{TiCl}_4$  has been studied in a single pulse shock tube. Reaction extent is determined by measuring the ethylene yielded from the induced decomposition of the scavenger cyclohexane attacked by the  $\text{TiCl}_4$  decomposition product  $\text{Cl}$ . The rate expression has been

obtained  $k(\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{TiCl}_3 + \text{Cl} \cdot) = 10^{16.4} \exp\left(-\frac{41,700}{T}\right) \text{ sec}^{-1}$ .