

УДК 544.431.7:539.196:544.146.5.

Мар'ян МУЛЯВА

ХІМІЗМ СВІТІННЯ ПРИ ОКИСНЕННІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

ВАТ Бориславський НДІ "Синтез", м. Борислав

Запропоновані реакції, відповідальні за виникнення світіння (утворення холодного, голубого та синього полум'я) в процесах окиснення різних органічних сполук та нітрування метану і пропану. Показано, що електронно-збуджені частинки в цих процесах утворюються в реакціях двох радикалів. Реакція проходить з утворенням проміжної короткоживучої сполуки з наступним розкладом через циклічний активований комплекс за узгодженим механізмом.

Ще в 20–30 роках минулого століття було з'ясовано, що при окисненні і самозайманні парафінових вуглеводнів (крім метану й етану) та органічних сполук інших класів при 200–350°C в статичних умовах і в струмені виникає характерне голубе світіння, так зване холодне і голубе полум'я [1, 2].

В усіх випадках виникнення спектри холодного полум'я були ідентичними і різко відрізнялись від спектрів гарячого полум'я тих самих речовин. Кондратьєв В.Н. у 1930 р. передбачив, а 1936 р. експериментально показав тотожність спектрів холодного полум'я зі спектром флуоресценції формальдегіду [1, 2]. Грей [3] 1953р. при температурах 500–600°C бачив голубе полум'я, а Нокс і Норріш [4] 1954р. при 300–380°C в багатих сумішах спостерігали холодне полум'я при окисненні етану. Ванпе [5] 1955 р., а пізніше багато інших авторів [6, 7] спостерігали голубе полум'я при окисненні метану, спектр якого ідентичний до спектра збудженого формальдегіду [8].

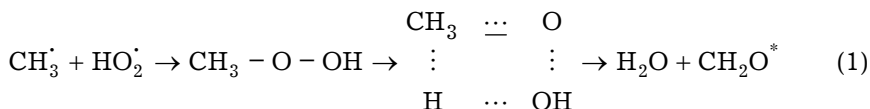
Отже, спектри холодного та голубого полум'я в усіх вивчених випадках ідентичні і містять смуги збудженого формальдегіду.

Оскільки мінімальна енергія збудження молекули формальдегіду до синглетного електронного стану 1A_2 становить 337.7 кДж [9], то неможливо, щоб його молекули збуджувались в ході реакцій продовження ланцюга, тобто реакцій вільного радикала з молекулою. Тому збуджений формальдегід може утворюватись лише в реакціях між двома радикалами, оскільки тільки такі реакції достатньо екзотермічні, щоб їхні продукти могли утворюватись в електронно-збудженому стані.

У наших працях [10–15] вперше систематично розглянуто, обґрунтовано, запропоновано причини та хімізм виникнення холодного і голубого полум'я.

Ми вивчали самозаймання метано-кисневих сумішей при атмосферному тиску в широкому діапазоні температур і концентрацій компонентів [16]. В ділянці, збагаченій метаном (60 – 82 % об.), простежувалось голубе полум'я.

Аналіз одержаних результатів самозаймання багатих метано-кисневих сумішей, оцінка концентрацій різних радикалів при окисненні та самозайманні таких сумішей, зіставлення швидкостей реакцій між радикалами і молекулами, які є в системі, призвели до висновку [10, 11], що реакцією, яка відповідає за голубе світіння (голубе полум'я) при самозайманні та окисненні багатих метано-кисневих сумішей в області температур 500°C, є реакція:



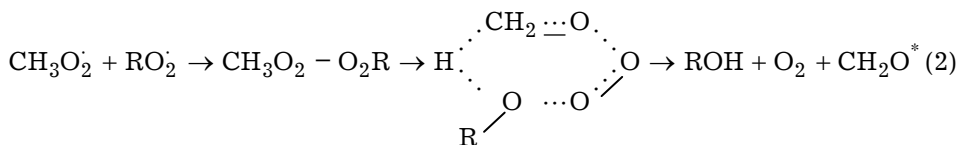
(зірочка при формальдегіді означає електронне збудження).

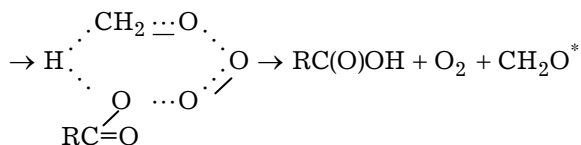
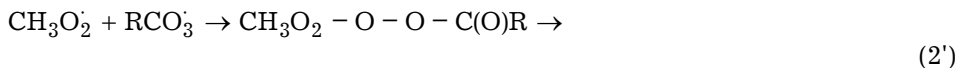
Три крапки між атомами у формулі означають тут і далі так званий активований зв'язок [17]. $\Delta H_1 = -513.3$ кДж/моль [9, 18, 19]. При рекомбінації радикалів утворюється гідропероксид метилу, який за так званим "узгодженим" механізмом, тобто при одночасному розриванні одних і утворенні інших зв'язків, ізомеризується в кінцеві продукти [18]. Саме такий детальний механізм цієї реакції підтверджено кінетичними розрахунками [14].

Окиснення та самозаймання етану і вищих парафінових вуглеводнів в області температур 250–350°C супроводжується, як вже згадувалось, виникненням холодного полум'я. Воно називається холодним, тому що його температура лише на 100–200° вища за температуру середовища.

На сьогодні теоретично і експериментально з'ясовано, що провідними проміжними активними частинками в області цих температур є алкільні $\text{RO}_2\dot{\text{C}}$ й ацильні $\text{RCO}_3\dot{\text{C}}$ пероксидні радикали [1, 2, 20]. Особливо важливо зазначити, що в системі будуть присутні радикали $\text{CH}_3\text{O}_2\dot{\text{C}}$. Справді, одним з головних проміжних продуктів, який утворюється під час індукційного періоду при окисненні парафінових вуглеводнів, є відповідний альдегід. При цьому завжди утворюється також ацетальдегід. З появою ацетальдегіду в суміші починають відігравати роль реакції його окиснення. Окиснення оцтового альдегіду при температурах понад 250°C і великих часах реакції приведе до виникнення радикалів $\text{CH}_3\text{CO}\dot{\text{C}}$ і $\text{CH}_3\text{CO}_2\dot{\text{C}}$, їхнього розпаду на $\text{CH}_3\dot{\text{C}}$ і CO та CO_2 й утворення $\text{CH}_3\text{O}_2\dot{\text{C}}$.

Кінетичні розрахунки та результати експериментів із введенням метильних радикалів у вуглеводнево-кисневі суміші в цих умовах засвідчили [12], що відповідальними за появу холодного полум'я є такі реакції:



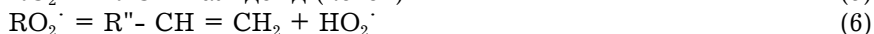


$\Delta H_2 = -372.9 \pm 12.5$ і $\Delta H_2' = -372.9 \pm 20$ кДж/моль для різних алкільних і ацильних пероксирадикалів відповідно [9, 18, 19]. Кінетичні розрахунки підтверджують саме такий шлях проходження наведених реакцій.

Теплоти цих реакцій перевищують енергію збудження формальдегіду, тому їхні продукти мають значний надлишок енергії над середньою тепловою енергією за таких умов, і деяка частка продуктів може утворитись у збудженому стані (в тім числі й електронно-збудженому). У цьому випадку формальдегід, один із продуктів реакцій (2) і (2'), утворюється в електронно-збудженому стані, його флуоресценція сприймається як холодне полум'я. Світіння виникає здебільшого в центрі реакційного об'єму, якщо реакцію проводять у статичних умовах. Оскільки квантовий вихід у холодному полум'ї незначний [1, 2], то значна частина енергії реакцій (2) і (2') повинна розсіюватись у результаті співударів з іншими молекулами, що призведе до підвищення температури в невеликій центральній частині реакційного об'єму, де початково виникло холодне полум'я. При підвищеній температурі в цій частині реакційного об'єму збільшуються швидкості інших реакцій з вищими енергіями активації, ніж реакції (2) і (2'). Головну роль починають відігравати реакції розпаду або ізомеризації метилпероксидного радикала:



а також мономолекулярні реакції ізомеризації або розпаду інших пероксидних радикалів:



У результаті реакцій (3-7) збуджений формальдегід утворитись не може, а холодне полум'я в центрі реактора гасне. Тепер світіння виникає в близьких холодніших шарах газу по обидва боки від місця, де воно початково з'явилося. Фронт полум'я рівномірно розповсюджується до торців реактора. Нове холодне полум'я в центрі реактора може виникнути в реакційній суміші лише після розсіювання тепла на стінки реактора та вирівнювання температури.

Як видно з наведених реакцій, для виникнення збудженого формальдегіду в системі потрібна присутність радикалів $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$. Це підтверджують досліди В.Я.Штерна [1] зі штучними сумішами при окисненні пропану в холоднopolуменевій області (300°C), які засвідчили, що виключення ацетальдегіду з реакційної суміші різко збільшує тривалість індукційного періоду холодного полум'я (35-40 хв. замість 6-7 с. в його присутності).

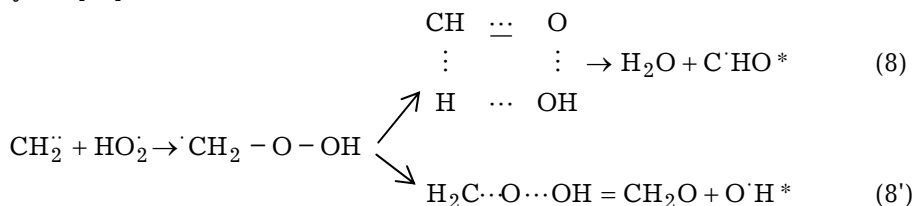
Виключення з штучної суміші інших проміжних і кінцевих речовин, крім оцтового альдегіду, практично не вплинуло на появу холодного полум'я. Особливо переконливим фактом підтвердження важливої ролі радикалів $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ для виникнення холодного полум'я є зниження (на 50°) температури його появи при індукованому піролізом доданого азометану окиснення пропану [1], оскільки піроліз азометану відбувається з утворенням метильних радикалів, які в умовах окиснення пропану повністю переходять у радикали $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$.

При температурах понад 400°C у парафіно-кисневих сумішах змінюються ведучі радикали $\text{RO}_2\cdot$ і $\text{RCO}_3\cdot$ на радикали $\text{CH}_3\cdot$ і $\text{R}\cdot$. Підтвердженням цього є дані [18], де зазначено зрівняння концентрацій радикалів $\text{RO}_2\cdot$ і $\text{R}\cdot$ при згаданій температурі, а також експериментальні дані [20] падіння концентрації радикалів $\text{RO}_2\cdot$ в умовах окиснення пропану та різкого зростання концентрації радикалів $\text{HO}_2\cdot$. Тому появу голубого полум'я в парафіно-кисневих сумішах при температурах 400°C і вище ми пов'язуємо з реакцією (1).

Наведений механізм переходу холодного полум'я в голубе дає змогу коректно пояснити досліди Товненда зі співробітниками [1] з послідовним виникненням холодного та голубого полум'я при підпалюванні сумішей вуглеводнів, диметилового етеру й оцтового альдегіду з киснем і повітрям розігрітою платиновою дротинкою або електричною іскрою. Можна також стверджувати, що за певних умов холодне полум'я може виявлятися при окисненні метану й етану. Справді, кінетичні розрахунки [21] засвідчили про можливість існування холодного полум'я в метано- і етано-кисневих сумішах в інтервалі температур $330\pm 30^\circ\text{C}$ при тиску 10–16 атмосфери для метано-кисневих та 1–2.5 атмосфери для етано-кисневих сумішей.

При самозайманні вуглеводнів при температурах понад 400°C в області, що лежить вздовж межі кривої верхньотемпературного самозаймання, простежується ще й синє полум'я, в спектрі якого знайдені енергійні радикали $\text{CHO}\cdot$, $\text{CH}\cdot$ і значно слабші смуги $\text{OH}\cdot$ [1]. Мінімальні енергії збудження радикалів формілу, метину та гідроксилу становлять 101.8, 278.2 і 393.0 кДж відповідно [9].

Аналіз системи на наявність відповідних радикалів і можливих реакцій між ними та молекулами в системі дав змогу пояснити хімізм синього полум'я [13]:



$\Delta\text{H}_8 = -601.7 \pm 21$ і $\Delta\text{H}_8' = -466.3 \pm 21$ кДж/моль [9, 18, 19]. Теплоти реакцій (8) і (8'), як бачимо, з надлишком вистачає для збудження радикалів формілу та гідроксилу. Можливим каналом утворення бірадикалу $\text{CH}_2\ddot{\cdot}$ є реакція метилу з гідроксилом. Утворення радикала $\text{CH}\cdot$ у системі вугле-

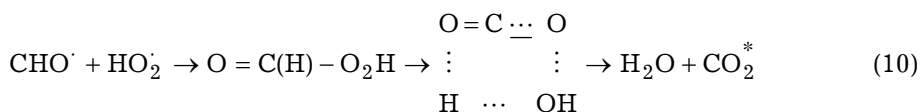
водень-кисень в умовах появи синього полум'я можливе при реакціях метиленового радикала з гідроксилом, гідропероксидом, метиловим радикалом або киснем. Навіть найбільш екзотермічна зі згаданих реакцій ($\text{CH}_2\cdot + \text{O}\cdot\text{H}$) має тепловий ефект всього 55.3 кДж/моль [9], і його явно недостатньо для утворення радикала $\text{CH}\cdot$ в електронно-збудженому стані.

Можливим каналом утворення електронно-збудженого радикала $\text{CH}\cdot$ може бути взаємодія електронно-збудженого гідроксиду $\text{O}\cdot\text{H}^*$ з не збудженим $\text{CH}\cdot$, що утворився по одному із зазначених шляхів (реакція електронно-електронного обміну енергією):



Імовірність передачі електронного збудження в реакції (9) оцінити досить важко, однак приклади таких реакцій між двоатомними сполуками відомі [22]. Непрямим підтвердженням проходження такої реакції може слугувати дуже низька інтенсивність випромінювання гідроксиду порівняно з формілом, хоч утворюються вони за паралельними реакціями (8) і (8'), і можна було б очікувати не такої різної інтенсивності їх випромінювання.

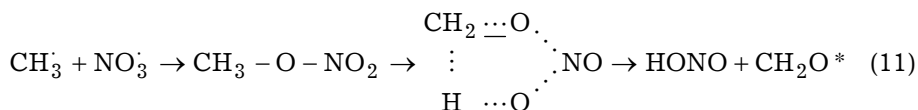
Дуже цікавим є явище голубого світіння в системі багатих формальдегідно-кисневих сумішей, які спостерігав Ванпе [23], досліджуючи окиснення та самозаймання формальдегіду. Аналіз можливих реакцій, наявних в системі радикалів $\text{CHO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ і $\text{OH}\cdot$ між собою при окисненні формальдегіду в цих умовах ($\sim 500^\circ\text{C}$), зіставлення їхніх швидкостей призвів до висновку, що частинкою, відповідальною за голубе світіння, в цьому випадку є збуджений диоксид вуглецю [24]:



$\Delta H_{10} = -687.2 \pm 12.5$ кДж/моль [9, 18, 19]. Ця величина дуже близька до енергії збудження молекули диоксиду вуглецю до першого електронно-збудженого стану (695.5 кДж/моль [9]). Відомо, що збуджений диоксид вуглецю є джерелом голубого світіння при окисненні оксиду вуглецю [25]. Підтвердженням проходження такої реакції є експериментальне визначення утворення надмурашиної кислоти в періоді індукції окиснення багатих формальдегідно-кисневих сумішей [23], наголошуючи, що вона утворюється поза реакційною зоною, тобто як результат рекомбінації відповідних радикалів. Крім того, в продуктах окиснення формальдегіду завжди знаходять диоксид вуглецю, головна частка якого (>95%) утворюється не через оксид вуглецю [26].

Запропонований підхід до пояснення хімізму холодного та голубого полум'я дає підстави пояснити всю сукупність даних щодо появи збудженого формальдегіду при окисненні та самозайманні органічних сполук різних класів. Такий підхід допоміг пояснити механізм виникнення збудженого формальдегіду при нітруванні метану та пропану [27]. Аналіз

умов проведення нітрування метану та пропану, продуктів процесу, можливих реакцій у системі дав змогу запропонувати таку реакцію для пояснення появи холодного полум'я [28]:



$\Delta H_{11} = -409.8 \pm 12.5$ кДж/моль [9]. Утворення радикала $\text{NO}_3\cdot$ в системі пов'язують із вільнорадикальним каналом термічного розкладу діоксиду азоту за реакцією [29]:



Введення в схему нітрування метану реакцій (11) і (12) допомогло якісно пояснити всі основні особливості холоднополум'яного процесу.

Розглянуті реакції виникнення електронно-збуджених частинок у хімічних процесах дають змогу сформулювати деякі загальні умови їх утворення.

По-перше, електронно-збуджені частинки в хімічному процесі (при окисненні, нітруванні) можуть утворитись тільки при реакціях двох радикалів, оскільки лише такі реакції мають великі теплоти, достатні для збудження одного з продуктів реакції.

По-друге, одним із реагентів є малоактивний радикал, концентрація якого перевищує концентрації інших радикалів, які є в системі.

По-третє, реакція завжди відбувається з утворенням короткоживучої проміжної сполуки перекисного типу з наступним її розпадом через циклічний активований комплекс за "узгодженим" механізмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. — М. 1960.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. — М. 1974.
3. Gray J.A. Oxidation of ethane and cool flames // J. Chem. Soc. — 1953. — P. 741 — 751.
4. Knox J.H., Norrish R.G.W. Cool flame phenomena in the oxidation of ethane // Trans. Farad. Soc. — 1954. — Vol. 50, № 9. — P. 928 — 933.
5. Vanpee M. Sur les flammes froides du methane // C.r. Acad. Sci. — 1956. — Vol. 243, № 11. — P. 804 — 806.
6. Egret J., Sochet L. R., Luquin M. La combustion menagee du methane a basse temperature // Bull. Soc. Chim. France. — 1965. — № 8. — P. 2205 — 2210; J. Chim. Phys. — 1966. — Vol. 63. — P. 1955 — 1959.
7. Lazar D.P., Schneider I.A. Uber die "kalte Flamme" bei der Methanoxidation // Rev. Roumeine Chim. — 1968. — Vol. 13, № 10. — S. 1285 — 1290; Iosif I., Scheider I. A. Rev. Roumeine Chim. — 1970. — Vol. 15. — S. 1827 — 1831.

8. *Josif I., Scheider I.A., Volanchi C.* Some aspects of the cool flame and low-temperature ignition of methane // *Rev. Roumaine Chim.* — 1973. — Vol. 18, № 2. — P. 195 – 201.
9. *Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. — М. 1962, Т. 2.
10. *Мулява М.П., Щемелев Г.В., Шевчук В.У.* О реакции, приводящей к образованию голубого пламени при окислении и самовоспламенении богатых метано-кислородных смесей // *Докл. АН СССР.* — 1974. — Т. 216, № 4. — С. 851 – 853.
11. *Щемелев Г.В., Мулява М.П., Шевчук В.У.* О природе голубого пламени и возможности разветвления с химической активацией при самовоспламенении метано-кислородных смесей // *Теорет. и эксперим. Химия.* — 1976. — Т. 12, № 3. — С. 373 – 378.
12. *Мулява М.П., Щемельов Г.В., Кучер Р.В.* Механізм утворення холодного полум'я при окисненні і самозайманні парафінових вуглеводнів // *Доп. АН УРСР.* — 1985. — Сер.Б. Геол., хім та біол. науки. - №4. - С.53 - 56.
13. *Мулява М.П., Щемельов Г.В., Гутор І.М., Кучер Р.В.* Реакції, що приводять до утворення голубого і синього полум'я при окисненні і самозайманні парафінових вуглеводнів // *Доп. АН УРСР.* — 1986. — Сер. Б. Геол., хім. та біол. науки. — № 4. — С. 50 – 53.
14. *Щемельов Г.В., Мулява М.П., Ковальчук Є.П.* // *Вісн. Львів. Ун-ту. Сер. хем.* — 1987. — Вип. 28. — С. 51 – 53.
15. *Мулява М.П., Щемелев Г.В., Гутор И.М., Кучер Р.В.* О механизме возникновения свечения при окислении и самовоспламенении различных органических соединений // *Труды VIII Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву.* — Ташкент. — 1986. — С. 259 – 260.
16. *Щемелев Г.В., Шевчук В.У., Мулява М.П., Моин Ф.Б.* Самовоспламенение метано-кислородных смесей при атмосферном давлении // *Физика горения и взрыва.* — 1974. — Т. 10. — С. 235 – 240.
17. *Моин Ф.Б.* Расчет энергии активации химических реакций на основе принципа аддитивности // *Успехи химии.* — 1967. — Т. 36. — Вып. 7. — С. 1223 – 1243.
18. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. — М., 1971.
19. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. // Под ред. *В. Н. Кондратьева.* — М., 1974.
20. *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газо-фазных реакциях. — Ереван, 1975.
21. *Мулява М.П.* // В зб. 6-а Наукова конференція “Львівські хімічні читання-97”. — 1997. — С. 106.
22. Возбужденные частицы в химической кинетике. // Под ред. *А. А. Борисова.* — М, 1973.
23. *Vanpee M.* Phenomenes de luminescence dans la combustion du formaldehyde // *C. r. Akad. sci.* — 1955. — Vol. 241, № 15. — P. 951 – 953; *Sur les reactions associees aux phenomenes de luminescence de la combustion du formaldehyde* // *C. r. Acad. Sci.* — 1956. — Vol. 242, № 3. — P. 373 – 375.

24. *Мулява М.П.* О природе люминесценции при окислении богатых смесей формальдегида с кислородом // *Деп. Кинетика и катализ.* — 1975. — Т. 16, Вып. 6. — С. 1629 – 1630.
25. *Гейдон А.* Спектроскопия пламен. — М., 1959.
26. *Маркевич А.М., Мошкина Р.И., Филиппова Л.Ф.* О механизме образования двуокиси углерода при окислении формальдегида // *Изв. АН СССР.* — 1958. — Отд. хим. наук. — № 4. — С. 502 – 507.
27. *Штерн В.Я.* Механизм парофазного нитрования алканов двуокисью азота // В кн. *Химическая кинетика и цепные реакции.* — М., 1966. — С. 286 – 322.
28. *Мулява М.П.* О возможном механизме холоднотламенной реакции при парофазном взаимодействии метана с двуокисью азота // *Деп. Кинетика и катализ.* — 1975. — Т. 16, Вып. 6. — С. 1631 – 1632.
29. *Ashmore P.G., Burnett M.G.* Concurrent molecular and free radical mechanisms in the thermal decomposition of nitrogen dioxide // *Trans. Farad. Soc.* — 1962. — Vol. 58, № 2. — P. 253 – 261.

SUMMARY

Maryan MULYAVA

CHEMISTRY OF LUMINESCENCE IN THE PROCESSES OF ORGANIC COMPOUNDS OXIDATION

Stock Company Boryslav Scientific and Research Institute "Syntez"

The reactions, responsible for emerging of luminescence (creation of cool, sky-blue and dark-blue flame) in the processes of oxidation of different organic compounds and nitriding of methane and propane are proposed. It is shown, that electron excited particles in these processes are formed in reactions of two radicals. The reactions flow by way of formation of intermediate short lifetime compounds and further decomposing through cyclic activated complex by means of self-consistent mechanism.