

УДК 544.431.7:539.196:544.146.5

Мар'ян МУЛЯВА<sup>1</sup>, Олег КІТ<sup>2</sup>

## ХІМІЗМ ВИНИКНЕННЯ ХОЛОДНОГО І ГОЛУБОГО ПОЛУМ'Я ПРИ ОКИСНЕННІ ЦИКЛІЧНИХ (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), АРОМАТИЧНИХ ТА КИСНЕВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

<sup>1</sup>ВАТ Бориславський НДІ "Синтез", м. Борислав, вул. Трускавецька 125

<sup>2</sup>Інститут підприємництва та перспективних технологій,  
м Львів, вул. Горбачевського 18  
E-mail: kit\_oleg@rembler.ru

*Розглянуто умови і хімізм виникнення холодного і голубого полум'я при окисненні циклічних (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>), ароматичних та кисневмісних органічних сполук. Показано, що наявність цих видів полум'я є невід'ємною характерною особливістю процесу їх окиснення. Основною умовою виникнення холодного полум'я є наявність радикалів CH<sub>3</sub>O<sup>•</sup> в реагуючій системі. Голубе полум'я зумовлюється наявністю радикалів CH<sub>3</sub><sup>•</sup>. Існує також при певних умовах можливість голубої люмінесценції електронно-збудженого CO<sub>2</sub>.*

*Ключові слова:* полум'я, холодне, голубе, хімізм, окиснення.

Окиснення і самозаймання органічних сполук супроводжується виникненням холодного і голубого полум'я [1–4]. В усіх вивчених випадках, тобто при окисненні будь яких органічних сполук, спектри цих видів полум'я різко відрізнялись від спектрів гарячого полум'я тих самих речовин і були ідентичними спектру збудженого формальдегіду [1]. В голубому полум'ї іноді спостерігались смуги збудженого радикалу СНО<sup>•</sup> [3] Мінімальна енергія збудження молекули формальдегіду до першого електронного стану <sup>1</sup>A<sub>2</sub> становить 337,7 кДж [5]. Він не може виникнути в ході реакцій продовження ланцюга, тобто реакцій вільного радикалу з молекулою, з причини їхньої недостатньої екзотермічності Виникнення збудженого формальдегіду можливе лише в реакціях між двома радикалами, оскільки тільки такі реакції достатньо екзотермічні, щоб їхні продукти могли утворюватись в електроннозбудженому стані.

Цікаво в цьому аспекті розглянути експериментальні результати робіт з окиснення кисневмісних органічних сполук. Достатньо повно вивчено окиснення і самозаймання ацетальдегіду [1, 6–12]. Визначені продукти реакції. Виявлені області і умови існування холодного і голубого полум'я. Підтверджено, що їхні спектри співпадають зі спектром формальдегідного світіння. Проведено кінетичне

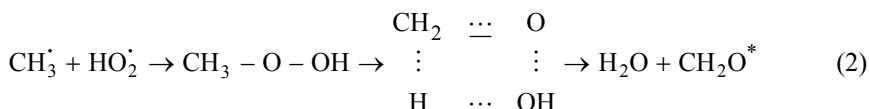
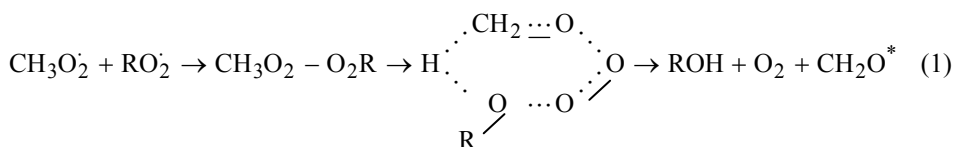
моделювання виникнення і розповсюдження холодного полум'я в сумішах ацетальдегіду з киснем. Однак, хімічні реакції, що приводять до виникнення світіння ніде не розглядаються. Навіть в працях з кінетичного моделювання підкреслюється, що «в прийнятому кінетичному механізмі світіння ніяк не моделюється» [10, 11]. Ще в 1930–1936 р.р. [1] було піддано детальному феноменологічному вивченню світіння і холоднополумєневе займання, яке виникає при повільному окисненні як повітрям, так і киснем, альдегідів, спиртів, етерів. Було знайдено, що поведінка цих сполук у відношенні холодного полум'я і займання цілком подібна до поведінки парафінових вуглеводнів. Відмінність має місце лише в абсолютних значеннях температур, при яких проходить виникнення і зміна цих явищ. Однак не було виявлено холодного полум'я в процесі окиснення метилового спирту і формальдегіду. Лише 1955 року Ванне [13–14], досліджуючи окиснення і самозаймання формальдегідно-кисневих сумішей, в області температур 500°C помітив, що в багатих сумішах реакція супроводжується голубуватою люмінесценцією. Це явище не знайшло пояснення. Також в 30-х роках минулого століття Товненд [15–16] спостерігав розповсюдження холодного полум'я по ненагрітих сумішах дітилового етеру і вуглеводнів з повітрям.

Досуді повно в [1, 3] подані експериментальні результати робіт з окиснення циклопарафінів ( $C_3-C_6$ ) і сполук бензолного ряду. Реакції окиснення цих сполук, як і парафінових та олефінових вуглеводнів, також підпорядковуються закону ланцюгової реакції з виродженим розгалуженням. У циклічних сполуках та сполуках бензолного ряду, що мають бічні ланцюги, спостерігається холодне і голубе полум'я. Наприклад, при окисненні толуолу і етилбензолу в статичних умовах в температурному інтервалі 250–425°C спостерігалось холодне полум'я. У етилбензолу, крім того, спостерігається і голубе полум'я [3]. Автори експериментів прийшли до висновку, що холодне полум'я, як і у випадку аліфатичних вуглеводнів, зумовлюється формальдегідом. Така ж ситуація спостерігається і при окисненні метилциклопентану [1]. Феноменологія його окиснення виявилась подібною до феноменології вищих парафінових вуглеводнів, в тому числі, наявності холодного полум'я (з періодичністю від одного до п'яти раз) в області температур 250–350°C. Окремо слід зупинитись на окисненні циклопропану та бензолу. Дослідження окиснення циклопропану [1] проводились в статичних умовах при температурах 389–430°C. Відмічалось, що швидкість окиснення при однакових температурах значно менша, ніж швидкість окиснення інших сполук з такою самою кількістю атомів вуглецю. Наявність періоду індукції, автокаталітичний характер реакції, експоненціальна залежність приросту тиску від часу, залежність швидкості реакції від природи і стану поверхні – все це вказує на те, що окиснення циклопропану також є ланцюговою реакцією з виродженими розгалуженнями. Автори роботи наводять імовірну схему перебігу процесу, з якої випливає наявність радикалу  $CH_3^{\cdot}$  в системі. Однак про спостереження голубого полум'я не повідомляється. При окисненні бензолу при температурах 500–675°C голубе полум'я також не спостерігалось [1]. Однак, при проведенні реакції окиснення в області температур 699–639°C в умовах стискування (область тисків 15–20 атм.) спостерігалось голубе полум'я [3].

Отже, в багаточислених працях зі спостереження холодного і голубого полум'я в процесах окиснення кисневмісних сполук, циклопарафінів та сполук бензолного ряду немає пояснення хімізму виникнення цих видів полум'я.

Нами вперше обгрунтовано причини та запропоновано хімізм виникнення цих видів полум'я на прикладі окиснення метану і парафінових вуглеводнів [17–20].

Реакціями, що приводять до появи холодного і голубого полум'я є наступі:

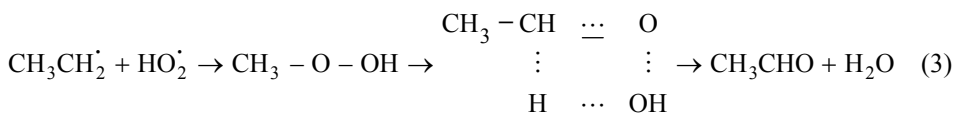


Зірочка при  $\text{CH}_2\text{O}$  означає електронне збудження. Три крапки між атомами у формулах означають тут і далі так званий активований зв'язок [21]. При рекомбінації радикалів спершу утворюються короткоживучі сполуки перекисного типу, які далі за "узгодженим" механізмом, тобто при одночасному розриві існуючих і утворенні нових зв'язків, ізомеризуються в кінцеві продукти [22]. Саме такий детальний механізм реакції (2) підтверджено кінетичними розрахунками [23]. В реакції (1) замість радикалу  $\text{RO}_2^{\cdot}$  може приймати участь радикал  $\text{RCO}_3^{\cdot}$ . Тоді замість спирту в результаті реакції буде виникати відповідна кислота. Для ацетальдегіду  $\text{RO}_2^{\cdot}$  і  $\text{RCO}_3^{\cdot}$  означає  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$  і  $\text{CH}_3\text{CO}_3^{\cdot}$  відповідно.

Основною умовою виникнення холодного полум'я є наявність радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$  в реагуючій системі. Одним з основних джерел виникнення цього радикалу, якщо не єдиним, є ацетальдегід. Відомо [1], що ацетальдегід завжди утворюється в індукційному періоді при окисненні всіх органічних сполук, що містять два і більше атомів вуглецю. Реакціями (1) і (2) стало можливим пояснити утворення холодного та голубого полум'я в системі ацетальдегід-кисень [24].

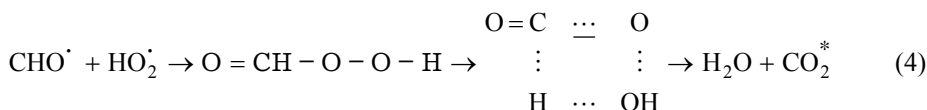
Верхньою границею існування радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$  ( $\text{RO}_2^{\cdot}$ ) при проведенні процесу окиснення при атмосферному тиску і нижче є орієнтовно температура  $400^{\circ}\text{C}$  [8, 22]. При цій температурі зрівнюються концентрації радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$  і  $\text{CH}_3^{\cdot}$  та різко зростає концентрація радикалів  $\text{HO}_2^{\cdot}$ . При тисках, вищих від атмосферного, гранична температура існування радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2^{\cdot}$  буде зростати.

Голубе полум'я, яке виникає при окисненні більшості органічних сполук, є наслідком реакції (2) між радикалами  $\text{CH}_3^{\cdot}$  і  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (назвемо його класичним голубим полум'ям) і носієм його, як і при виникненні холодного полум'я, є електронно-збуджений формальдегід. Відмітимо, що в цих умовах з радикалами  $\text{HO}_2^{\cdot}$  можуть реагувати інші радикали  $\text{R}^{\cdot}$  за реакцією, аналогічною реакції (2). У цьому випадку замість формальдегіду будуть утворюватись вищі альдегіди. До голубого світіння це не приведе, однак буде мати місце стрибок температури і, відповідно, тиску, оскільки реакції такого типу мають значний тепловий ефект. Для прикладу наведемо наступну реакцію:



$$\Delta H_1 = -538,0 \text{ кДж/моль [22, 25].}$$

В окремих випадках, коли в системі відсутні радикали  $\text{CH}_3\cdot$  можливий інший шлях виникнення голубого полум'я. Воно є наслідком реакції між радикалами  $\text{CHO}\cdot$  і  $\text{HO}_2\cdot$  [26] з утворенням електронно-збудженого  $\text{CO}_2^*$ , який і є джерелом голубого світіння, аналогічного тому, що має місце при окисненні оксиду вуглецю [27]:



Цєю реакцією, виходячи із аналізу наявності можливих радикалів в системі формальдегід-кисень і кінетичних розрахунків, нам вдалось пояснити люмінесценцію, яку спостерігав Ванне. Холодного полум'я при окисненні формальдегіду не спостерігав ніхто. Воно і не може там виникнути, оскільки в системі  $\text{CH}_2\text{O} - \text{O}_2$  неможливо уявити появу радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  (або  $\text{CH}_3\cdot$ ), реакції яких приводять до появи холодного полум'я. Розглянемо тепер систему метиловий спирт – кисень. Первинними радикалами в цій системі можуть бути радикали двох типів:  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  і  $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ . Енергія розриву зв'язку С-Н в метиловому спирті складає 399,3 кДж/моль, зв'язку О-Н – 428,6 кДж/моль [25]. Можна з певністю констатувати, що в основному будуть утворюватись радикали  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ . Аналіз всіх можливих подальших реакцій цих радикалів приводить, до появи, крім  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , формальдегіду як проміжного продукту. Окиснення ж  $\text{CH}_2\text{O}$ , як було показано вище, приводить лише до появи збудженого  $\text{CO}_2^*$ . Аналіз елементарних реакцій при окисненні етилового спирту і вищих спиртів, диметилового і діетилового етерів, естерів, вищих альдегідів завжди вказує на утворення радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  в системі, а значить, виникнення холодного полум'я. При температурах, вищих  $400^\circ\text{C}$ , в таких системах виникатиме голубе полум'я. Це підтверджують наведені вище результати експериментів, одержані багатьма авторами.

Із наведених вище результатів експериментів при окисненні циклопарафінів і вуглеводнів бензольного ряду також видно, що у сполуках, які мають бічні ланцюги, тобто де можливе утворення радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ , завжди спостерігалось холодне полум'я. При температурах, вищих за  $400^\circ\text{C}$ , в таких системах виникає класичне голубе полум'я, внаслідок переходу метилперекисного радикалу в метиловий і суттєве збільшення концентрації радикалу  $\text{HO}_2\cdot$ . При окисненні органічних сполук, в яких неможливе утворення радикалів  $\text{CH}_3\cdot$ , буде виникати голуба люмінесценція, зумовлена  $\text{CO}_2^*$  (реакція (4)).

Таким чином, можна констатувати, що наявність холодного та голубого полум'я є невід'ємною характерною особливістю процесу окиснення циклічних ( $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ), ароматичних та кисневмісних органічних сполук.

Основною умовою виникнення холодного полум'я є наявність радикалів  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  в реагуючій системі, а поява голубого полум'я зумовлена присутністю в системі радикалів  $\text{CH}_3\cdot$ . В системах, в яких, виходячи з будови реагента, неможливе утворення метилового радикалу, імовірна голуба люмінесценція електронно-збудженого  $\text{CO}_2^*$ .

## ЛІТЕРАТУРА

1. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводов в газовой фазе. - М. 1960. - 496 с.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М. 1974. - 558 с.
3. Соколик А.С. Самовоспламенение, пламя и детонация в газах. - М. 1960. - 427 с.
4. Басевич В.Я., Веденев В.И., Фролов С.М., Романович Л.Б. Холодное и голубое пламя при окислении метана // Кинетика и катализ. - 2005. - Т. 24, №2. - С. 77-81.
5. Гурвич Л.В., Хачкурузов Л.А., Медведев В.А., и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. - М. 1962. - Т. 1. - 1162 с; Т. 2. - 961 с.
6. Griffiths J.F., Skirrow G., Tipper C.F.H. A reappraisal of low temperature aldehyde oxidation using numeral analysis // Combustion and Flame. - 1968. - Vol.12, №4. - P. 360-366.
7. Дялинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М и др / Хемиллюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. - М.1966. - 300 с.
8. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. - Ереван.1975. - 259 с.
9. Gray P., Griffiths J.F., Hasko S.M., Lignola P.G. Oscillatory ignitions and cool flames accompanying in the nonisothermal oxidation of acetaldehyde in a well stirred flow reactor // Proc. Roy. Soc.London. - 1981. - Vol. A374, №1758. - P. 313-339.
10. Басевич В.Я., Веденев В.И., Арутюнов В.С. Кинетическое моделирование возникновения и распространения холодных пламен в смесях  $\text{CH}_3\text{CHO}$  с  $\text{O}_2$  // Химическая физика. - 1999. - Т. 18, №6. - С.40-48.
11. Басевич В.Я., Веденев В.И., Романович Л.Б. Моделирование голубых пламен при многостадийном самовоспламенении ацетальдегида // Химическая физика. - 2003. - Т. 22, №7. - С. 60-64.
12. Басевич В.Я., Фролов С.В. Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении и горении углеводов и их производных // Успехи химии. - 2007. - Т. 76, №9. - С. 927-944.
13. Vanpee M. Phenomenes de luminescence dans la combustion du formaldéhyde // C.r.Acad. sci. - 1955. - Vol. 241, №15. - P. 951-953;
14. Vanpee M. Sur les reaction associees aux phenomenes de luminescence de la combustion du formaldéhyde // C.r. Acad. Sci. - 1956. - Vol. 242, №3. - P.373-375.
15. Hsieh M.S., Townend D.T.A. The Inflammation of Mixtures of Air with Diethyl-Ether and with Various Hydrocarbons at Reduced Pressures: Green Flames // J.Chem. Soc. - 1939. - №2. - P. 332-337;
16. Hsieh M.S., Townend D.T.A. An Examination of the Mechanism by which "Cool" Flames may give rise to "Normal" Flames. Part 1. The Inflammable Raunges of Ether-Air Mixtures in closed Vessels // J.Chem. Soc. - 1939. - №2. - P. 337-340.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. Мулява М.П. Хімізм світіння при окисненні органічних сполук // Праці Наукового товариства ім. Шевченка. - Львів. - 2007. - Т.18. - Сер. Хемія і біохемія. - С. 61 - 68.

21. Моин Ф.Б. Расчет энергии активации химических реакций на основе принципа аддитивности // Успехи химии. – 1967. – Т. 36, Вып. 7. – С. 1223–1243.
22. Бенсон С. Термохимическая кинетика. – М. 1971. – 308 с.
23. Щемельов Г.В., Мулява М., Ковальчук Є.П. Про детальний механізм реакції  $\text{CH}_3\cdot + \text{NO}_2\cdot$  // Вісник Львів. Ун-ту. Сер. Хем. – 1987. – Вип. 28. – С. 51–53.
24. Мулява М., Кім О. Про механізм виникнення світіння при окисненні ацетальдегіду. // Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. – Донецьк. – 2008. – Т.21. – С. 28–33.
25. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону // Под ред. В.Н.Кондратьева. – М., 1974. – 351 с.
26. Мулява М.П. О природе люминесценции при окислении богатых смесей формальдегида с кислородом. // Деп. Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16. – С. 1629–1630.
27. Гейдон А. Спектроскопия пламен. – М. 1959. – 382 с.

## SUMMARY

Maryan MULYAVA<sup>1</sup>, Oleg KIT<sup>2</sup>

### CHEMISTRY OF THE COLD AND BLUE FLAME APPEARANCE BY OXIDATION OF CYCLIC ( $\text{C}_3\text{C}_6$ ), AROMATIC AND OXYGENE-CONTAINING ORGANIC COMPOUNDS.

<sup>1</sup>Boryslav Scientific and Research Institute “Syntez”, Boryslav, Trouskavetskaya Str, 125

<sup>2</sup>The Institute of Business and Progressive Technologies, Lviv, Gorbachevskogo Str, 18

The conditions has been grounded as well mechanism for cold and blue flame that appears during oxidation of cyclic ( $\text{C}_3\text{C}_6$ ), aromatic and oxygen-containing organic compounds.

The presence of such a flame was shown to be an integral feature of their oxidizing process. The main condition for the cold flame emergence is availability of  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  radicals in reacting system. The blue flame is stipulated with the presence of  $\text{CH}_3\cdot$  radicals. By certain conditions the possibility of blue luminescence also exists for electron activated  $\text{CO}_2^*$ .

Key words: oxidation, cold flame, blue luminescence, chemistry,