Доклады Академии наук СССР
1972. Том 206, № 6

ХИМИЯ

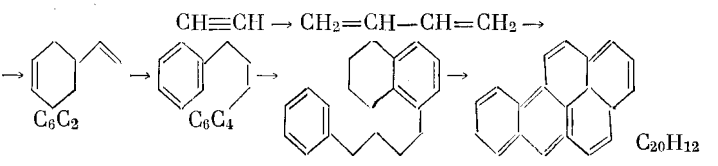
Академик АН УзССР Н. В. ЛАВРОВ, Н. Л. СТАСКЕВИЧ,
Г. П. КОМИНА

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗ(А)ПИРЕНА

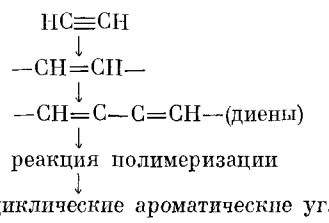
Особый интерес представляет возникновение при сжигании газа многоядерных ароматических углеводородов, часть которых является канцерогенными. Процесс их образования изучен в малой степени. Многочисленными опытами подтверждено наличие в продуктах неполного сгорания различных топлив, включая природный и сжиженный углеводородные газы, бенз(а)пирена, пирена, перилена, 1,2-бензантрацена, 1,2-бензпирена и др.

Экспериментально установлено, что пиролиз ацетилена и его производных приводит к образованию бенз(а)пирена и других полициклических углеводородов. По литературным данным, углеводороды типа ацетилена при высоких температурах претерпевают процесс удлинения цепи, приводящий к образованию соединений с углеродным скелетом C_6C_4, которые в результате циклизации могут превратиться в бенз(а)пирен и др.

По данным Беджера ([1]), образование бенз(а)пирена может протекать по следующей предположительной схеме:



Авторы ([2]) дают несколько другую схему образования бенз(а)пирена



Приведенная схема не дает четкой физико-химической картины сложного образования бенз(а)пирена.

Для изучения процесса образования бенз(а)пирена ([3]) была создана специальная экспериментальная установка.

Газ сжигали в различных газогорелочных устройствах. Учитывая, что окружающий воздух содержит значительное количество аэрозолей, включая и многоядерные углеводороды, исследования выполнялись в специально оборудованной камере, подача воздуха в которую осуществлялась через двухслойные и трехслойные фильтры из ткани И. В. Петрянова. Предотвращение попадания в камеру неочищенного воздуха через возможные неплотности достигалось за счет создания в ней избыточного давления путем превышения количества подаваемого воздуха сравнительно с количеством удаляемой смеси.

Устранения внешних влияний, связанных с входом обслуживающего персонала, достигалось выносом контрольно-измерительных приборов, ре-

гулирующих устройств и газозаборных трубок в смежное помещение. Установления наличия полициклических ароматических углеводородов производилось аспирационным методом, при котором смесь продуктов сгорания газа с воздухом просасывалась через фильтры из ультратонких полимерных волокон перхлорвинила, нанесенных на марлю, марок ФПП и ФПА. Зная объем прошедших газов и количество задержанных фильтрами частиц, устанавливалось их количество на 1 н/м³ сгоревшего газа.

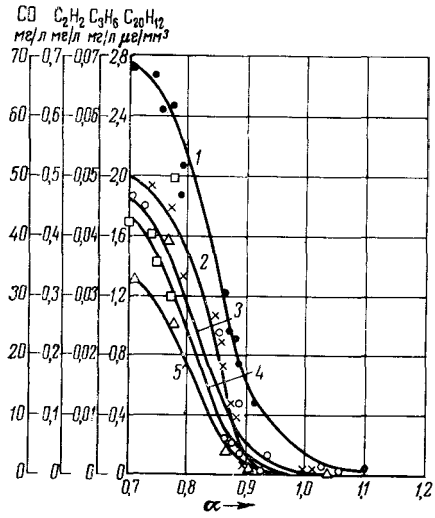


Рис. 1. Изменение состава продуктов сгорания в зависимости от α_1. *1* — CO, *2* — C_2H_2, *3*, *4* — C_2H_4, *5* — $C_{20}H_{12}$

Анализы фильтра на присутствие многоядерных ароматических углеводородов проводились по методике Института онкологии Министерства здравоохранения СССР, включающей экстракцию задержанных частиц растворителем (серный эфир, бензол и др.), колончатую тонкослойную хроматографию экстрагированных веществ, качественный и количественный анализ, основанный на использовании квазилинейчатых спектров флуоресценции. При этом проводилось качественное определение всех поддающихся идентификации полициклических ароматических углеводородов, количественно же определялся только бенз(а)пирен, который может рассматриваться в качестве показателя присутствия других соединений этого класса. Анализ фильтров выполнялся в лаборатории биофизики Научно-исследовательского института онкологии им. Н. Н. Петрова Министерства здравоохранения СССР под руководством П. П. Дикуна.

На рис. 1 показано изменение состава продуктов сгорания в зависимости от коэффициента избытка воздуха. При неполном горении природного газа с $\alpha < 1$, в результате происходящего процесса пиролиза, в составе продуктов сгорания появляются непредельные углеводороды C_2H_4 и C_2H_2 и бенз(а)пирен. С повышением α_1 содержание $C_{20}H_{12}$ резко падает и при $\alpha_1 = 1$ количество бенз(а)пирена становится ничтожно мало.

При $\alpha_1 = 0{,}75 \div 0{,}8$ среднее количество бенз(а)пирена увеличивается до $0{,}75 \div 0{,}8$ мкг на 1 м³ газа. Эксперименты подтверждают, что промежуточными соединениями при образовании бенз(а)пирена являются ацетилен и ацетиленовые углеводороды. По мнению авторов образование бенз(а)пирена является одним из начальных этапов процесса сажеобразования.

В настоящее время получили распространение два механизма термического разложения углеводородов — прямая молекулярная перегруппировка и свободнорадикальный механизм, предложенный Райсом ([4]).

Процессы пиролиза приводят не только к разложению молекулы вещества, но и к синтезу новых соединений. Реакция $C_2H_2 \rightarrow C_2 + H_2$ требует для протекания высоких температур и объясняет образование графита.

Процессы сажеобразования протекают при более низких температурах по радикальноцепному механизму

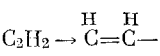
$$H + C_2H_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2, \quad (1)$$

$$C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 + H, \quad (2)$$

$$C_2H + C_4H_2 \rightarrow C_6H_2 + H, \quad (3)$$

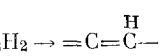
$$\overline{3C_2H_2 \rightarrow C_6H_2 + 2H_2}. \quad (4)$$

Теснер ([5-9]) рассматривает образование сажи при термическом разложении углеводородов как физико-химический процесс возникновения новой твердой фазы, подчиняющийся двум одновременно развивающимся стадиям: стадии зародышей новой фазы и стадии их роста. Независимо от Рея и др. при анализе образования бензола и трех молекул ацетилена, известных из опытов Бертло, мы пришли к заключению, что в процессе реагирования ацетилен превращается в бирадикал, что объясняет его высокую реакционную способность.



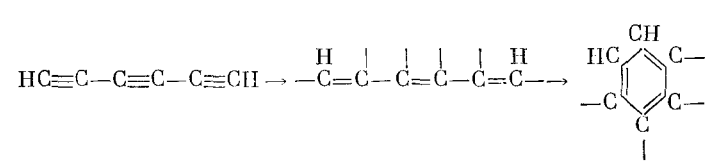
(5)

При этом происходит перестройка углеродных связей с тройной на двойную. Аналогично этому в момент реагирования



(6)

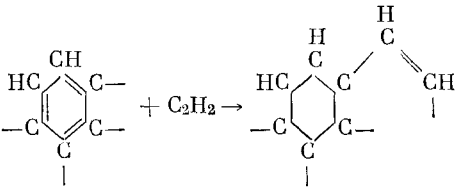
образует сложный радикал с тремя свободными валентностями. Образующиеся соединения $C_{16}H_2$ в процессе дальнейшего реагирования превращаются в зародыш новой фазы, образуя простейший ароматический углеводород



(7)

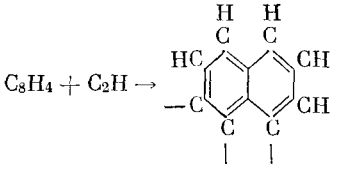
Рост зародыша происходит за счет присоединения углеводородных частиц — C_2H_2 и C_2H. Развивая представления Беджера, рассмотрим одну из возможностей схем образования бенз(а)пирена.

На первом этапе роста к ядру присоединяется молекула ацетилена, которая ограничивает дальнейшее развитие вверх и направо



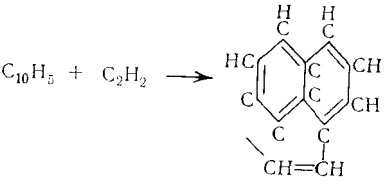
(8)

Затем к соединению C_8H_4 присоединяем радикал ацетилена C_2H, образуя второе ядро



(9)

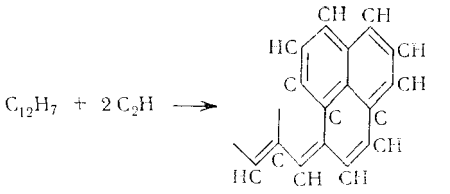
к соединению $C_{10}H_5$ присоединяется вторая молекула ацетилена,



(10)

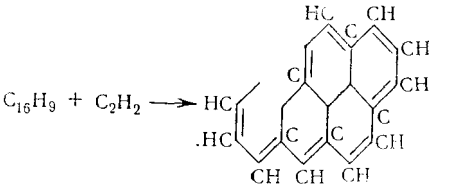
которая ограничивает дальнейшее развитие соединений вниз и направляет его влево. После этого следует присоединение двух радикалов ацетиле-

на и образование третьего ядра



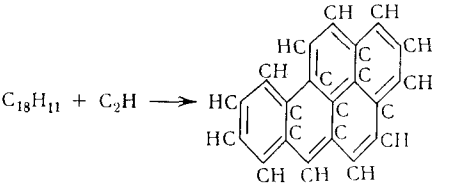
(11)

Третья молекула ацетилена ограничивает развитие соединения влево



(12)

Присоединение радикала ацетилена заканчивает образование бенз(а)пирена



(13)

Суммарное уравнение образования бенз(а)пирена можно написать:

$$C_6H_2 + 3C_2H_2 + 4C_2H \rightarrow C_{20}H_{12}. \quad (14)$$

Балансовое уравнение процесса образования бенз(а)пирена из ацетилена имеет вид:

$$10C_2H_2 \rightarrow C_{20}H_{12} + 4H_2 \quad (15)$$

при пиролизе метана уравнение (15) преобразуется

$$20CH_4 \rightarrow 10C_2H_2 + 30H_2 \rightarrow C_{20}H_{12} + 34H_2. \quad (16)$$

Поступило
18 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. М. Беджер, Химические основы канцерогенной активности, М., 1966. [2] S. K. Ray, R. Long, Combustion and Flame, 8, № 2 (1964). [3] Г. П. Комина, Исследование продуктов сгорания углеводородных газов и снижение в них вредных компонентов, Кандидатская диссертация, Ленингр. инж.-строит. инст., 1971. [4] F. O. Rice, J. Am. Chem. Soc., 53, 1959 (1931). [5] П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, Тр. Всесоюзн. н.-и. инст. природн. газа. в. 3, 30 (1953). [6] И. С. Рафалькес, П. А. Теснер, там же, в. 3 (11), 3 (1968). [7] П. А. Теснер, там же, в. 3 (11), 34 (1958). [8] П. А. Теснер, там же, в. 12 (20), 24 (1961). [9] П. А. Теснер, Е. А. Рабинович, Л. А. Матюшененко, там же, в. 12 (20), 36 (1961).