

УДК 544.558

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА**Очередыко А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С.***ФГБУН «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, e-mail: andrew@ipc.tsc.ru*

Представлены результаты исследования процессов превращения газообразных и жидких олефинов в барьерном разряде в присутствии кислорода в условиях эффективной стабилизации конечных продуктов. Показано, что основными продуктами окисления олефинов являются окиси, также образуются карбонильные и гидроксильные соединения. На основании экспериментальных, расчетных и литературных данных предложен возможный механизм окисления как газообразных, так и жидких олефинов, включающий электронно-молекулярные реакции кислорода и олефинов в условиях плазмы барьерного разряда. Разработана простая модель процесса, связывающая разрядные явления и химическую кинетику превращений олефинов в кислородной плазме барьерного разряда. Модель пригодна для дальнейшей оптимизации процесса получения ценных химических продуктов при окислении олефинов с использованием низкотемпературной плазмы барьерного разряда.

Ключевые слова: олефины, окисление олефинов, барьерный разряд, моделирование**OLEFINS TRANSFORMATIONS IN THE BARRIER DISCHARGE PLASMA****Ocheredko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Schegoleva G.S.***Institute of petroleum chemistry Siberian branch of the Russian academy of sciences, Tomsk, e-mail: andrew@ipc.tsc.ru*

Results of gaseous and liquid olefins transformations in the presence of oxygen in the barrier discharge in conditions of efficient escape of end products are reported. Main products of olefins oxidation are olefin oxides. Also carbonyl and hydroxyl compounds are formed. On the base of experimental, calculated, and literature data the probable mechanism is suggested. The mechanism includes electron-molecular reactions of oxygen and olefins in the barrier discharge plasma and is applicable to both liquid and gaseous olefins. Simple model of plasma chemical olefins oxidation is worked out. It connects discharge phenomena with chemical kinetics of olefins transformations in the presence of oxygen in the barrier discharge. The model is suit for further optimization of valuable chemicals formation process using non-thermal barrier discharge plasma.

Keywords: olefins, olefins oxidation, barrier discharge, modeling

В настоящее время для получения химической продукции, упрочнения поверхности различных материалов, очистки воздуха от вредных примесей и т.д. исследуется возможность применения различных видов газовых разрядов, в том числе и барьерного (БР). Их привлекательность заключается в высокой химической активности неравновесной плазмы, что обусловлено образованием большого количества активных частиц (возбужденных молекул, радикалов) в её объёме. В таких условиях реакции с большой энергией активации могут протекать селективно и с высокой скоростью при более низких температурах, без участия катализаторов.

В литературе достаточно много данных о свойствах неравновесной плазмы, однако совсем немного работ по механизмам реакций в ней, по-видимому, из-за её многокомпонентности и множества протекающих одновременно процессов. Работ, посвященных непосредственно исследованию механизма реакции окисления олефинов кислородом в плазме БР, в литературе не найдено. По-видимому, это обусловлено трудностью диагностики активных частиц в плазме БР. Этот фактор сдерживает практическую реализацию плазмохимических методов обра-

ботки углеводородного сырья с целью получения ценной химической продукции.

В настоящее время основными способами получения окисей олефинов, широко используемых в промышленности и органическом синтезе, являются каталитические. Несмотря на их широкое применение, они имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью подготовки и регенерации катализаторов, использования высоких температур. Получение окисей олефинов плазмохимическим методом весьма перспективно для разработки промышленного процесса, т.к. не требует предварительной подготовки сырья, использования катализаторов и повышенных давлений и температур, осуществляется в одну стадию. При этом не происходит значительного разогрева реакционной среды и не наносится экологический ущерб окружающей среде.

В течение ряда лет в ИХН СО РАН проводили исследования по окислению газообразных и жидких олефинов в плазме БР с целью получения окисей олефинов [1–4, 8] – ценных продуктов, применяемых для синтеза эпоксидных смол, полиуретанов, спиртов др. – в условиях эффективной стабилизации конечных продуктов реакции в присутствии октана. Состав продуктов окисления олефинов приведён в табл. 1.

Таблица 1
Состав продуктов окисления олефинов
в барьерном разряде

Олефин	Продукты окисления	Содержание, % масс.
Этилен	Окись этилена	10,4
	Метанол	37,8
	Ацетальдегид	29,7
	Этанол	11,8
	Неидентифицированные ¹	10,3
Пропилен	Окись пропилена	21,3
	Метанол	10,8
	Ацетальдегид	22,2
	Ацетон	37,2
	Неидентифицированные	8,5
Бутилен	Окись бутилена	14,1
	Метанол	4,7
	Ацетальдегид	12,7
	Этанол	6,3
	Ацетон	16,4
	Бутанон	25,0
	Неидентифицированные	20,9
Гексен-1 [4]	Окись гексена-1	45,2
	Гексанон-2	32,9
	Пентаналь	5,5
	Гексен-1-он-3	3,3
	Гексен-1-ол-3	3,7
	Бигексенил	2,3
	Неидентифицированные	7,1
Циклогексен [1]	Окись циклогексена	65,5
	Циклогексанон	13,4
	Циклогексен-1-он-3	6,0
	Циклогексен-1-ол-3	7,2
	Циклопентилметаналь	4,6
	Бициклогексенил	1,5
	Неидентифицированные	1,8

Примечание. ¹ – суммарное содержание неидентифицированных продуктов.

Из таблицы видно, что окисление как жидких, так и газообразных олефинов приводит к образованию окисей, гидроксильных и карбонильных соединений. Процесс протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре без катализатора. Использование октана позволяет избежать образования полимерных отложений, глубокого окисления и деструкции конечных продуктов.

Зависимость конверсии и селективности образования продуктов окисления олефинов от содержания кислорода в смеси изучали на примере пропилена, результаты представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, основными продуктами являются изомеры с брутто-формулой C₃H₆O – окись пропилена, пропаналь и ацетон, суммарная селективность образования которых составляет ~73% об. Среди газообразных продуктов не обнаружены CO и CO₂, что свидетельствует об отсутствии глубокого окисления пропилена, а на стенках реактора – полимерные отложения. Конверсия пропилена возрастает с увеличением содержания кислорода в исходной смеси, причём в области высоких концентраций кислорода рост конверсии происходит быстрее, чем в области низких концентраций. Селективность образования пропанала практически не зависит от содержания кислорода в исходной смеси и находится на уровне 25% масс. Селективности образования ацетона и окиси пропилена взаимозависимы, что позволяет предположить взаимосвязанное образование окиси пропилена и ацетона в одном реакционном процессе.

Образование акролеина и аллилового спирта – продуктов окисления пропилена со структурой углеродного скелета исходной молекулы (C=C-C) – происходит параллельно образованию окиси пропилена,

Таблица 2
Селективность образования продуктов окисления кислородом
и конверсия пропилена при окислении смесей пропилен-кислород различного состава

Продукт	Содержание кислорода, % об.					
	12	30	36	50	83	91
Метанол	4,2	5,9	7,1	7,5	7,5	8,3
Ацетальдегид	3,1	6,1	6,5	7,0	8,6	9,7
Неидентифицированные	4,1	5,8	3,3	4,5	2,3	2,0
Этанол	8,1	6,0	4,8	4,5	3,0	2,3
Окись пропилена	19,9	20,2	27,7	28,0	37,9	45,0
Пропаналь	25,2	22,0	25,1	19,9	23,2	26,5
Ацетон	27,4	25,8	20,0	22,2	12,3	3,2
Акролеин	5,2	4,0	3,4	3,9	3,0	1,7
Аллиловый спирт	2,8	4,2	2,1	2,5	2,2	1,3
Конверсия пропилена, % масс.	1,2	0,9	1,6	4,0	10,4	12,9

пропаналя и ацетона. Суммарная селективность их образования не превышает 10% масс. Баланс между реакциями образования окиси пропилена и ацетона и акролеина и аллилового спирта, по-видимому, определяется их кинетикой реакций в низкотемпературной неравновесной плазме.

Достаточно высокая селективность образования окисей олефинов и лёгкая реализуемость в техническом оформлении способа окисления олефинов в БР позволяет считать его перспективным в практическом плане и, таким образом, обосновывает моделирование процесса окисления олефинов.

Предложенный нами подход для моделирования процесса окисления олефинов схематически изображён на рис. 1.

БР представляет собой совокупность микроразрядов, равномерно распределённых по поверхности электродов. Поэтому моделирование БР сводится к моделиро-

ванию отдельного микроразряда. Нами использовалась модель микроразряда [5], в которой физические электроразрядные явления и кинетика химических реакций в микроразряде описываются простыми уравнениями. Её применение позволяет использовать для расчёта характеристик плазмы экспериментальные данные.

Моделирование кинетики процесса окисления олефинов в БР проводили на примере пропилена в программном комплексе KINTECUS v4.5 [7]. Основным параметром модели являлась величина конверсии олефина. В качестве начальных условий в каждой точке расчёта служили концентрации компонентов исходной смеси, значения констант скоростей реакций диссоциации молекул кислорода и олефина под действием электронов БР при напряжении горения разряда, а также величина удельной мощности и время контакта смеси газов с разрядной зоной реактора.

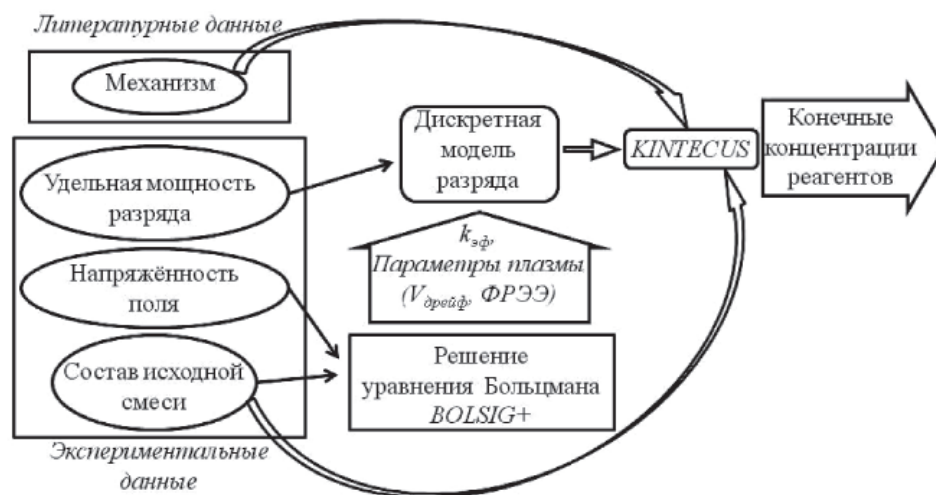


Рис. 1. Схема моделирования процесса окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда

Таблица 3

Элементарные реакции процесса окисления пропилена в БР и константы их скорости

№ п/п	Реакция	Константа
1	$O_2 + e \rightarrow 2O(^3P) + e$	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$
2	$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$	$1,6 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
3	$O(^3P) + C_3H_6 \rightarrow \text{продукты}$	$3,98 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
4	$O_3 + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O_3 \text{ (озонид)}$	$1,3 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
5	$C_3H_6 + e \rightarrow C_3H_5 + H + e$	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$
6	$C_3H_5 + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	$5,9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
7	$C_8H_{18} + O(^3P) \rightarrow C_8H_{17} + OH$	$1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
8	$C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{17} + H$	$1 \cdot 10^{-11} \text{ c}^{-1}$
9	$C_8H_{17} + O_2 \rightarrow C_8H_{17}OO$	$1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
10	$C_8H_{18} + OH \rightarrow C_8H_{17} + H_2O$	$1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
11	$2C_8H_{17}OO \rightarrow \text{продукты}$	$1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$

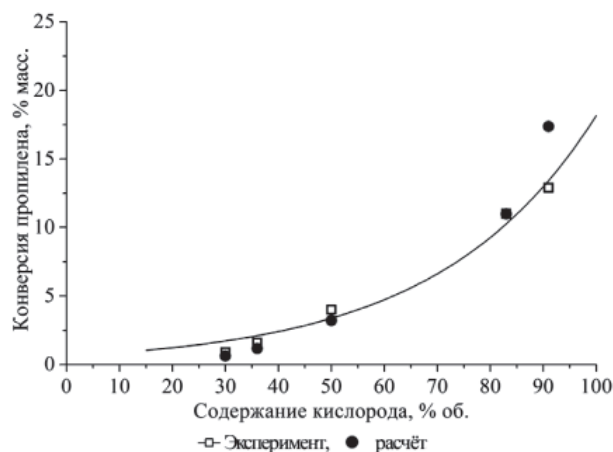


Рис. 2. Конверсия пропилена для смесей с различным содержанием кислорода

При моделировании процесса окисления олефинов в плазме БР нами использовалась упрощённая кинетическая схема (табл. 3, на примере пропилена). Выбор наиболее значимых реакций сделан на основании анализа потерь энергии электронов в исходной смеси (расчётные данные, программа Bolsig+ [6]) и констант скорости элементарных реакций окисления (литературные данные).

Результаты моделирования представлены на рис. 2 в виде графика зависимости конверсии пропилена от концентрации кислорода в смеси. На рисунке сплошной линией обозначена зависимость конверсии пропилена от концентрации кислорода в исходной смеси, наблюдаемая в эксперименте. Видно, что расчётные величины конверсии пропилена находятся довольно близко к экспериментальным значениям. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный возможный механизм окисления олефинов кислородом в БР удовлетворительно описывается указанным набором реакций. Выбор наиболее значимых реакций сделан верно, а модель адекватно описывает экспериментальные результаты.

Полученные данные показывают возможность использования предложенной модели для отработки разнообразных способов управления направлением протекания реакций в плазме БР и оптимизации параметров процесса окисления олефинов при его масштабировании.

Список литературы

1. Кудряшов С.В. Окисление пропилена и изобутилена в реакторе с барьерным разрядом / С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Е.Е. Сироткина, Г.С. Щёголева // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т.77. – Вып. 11. – С. 1922–1924.
2. Очередько А.Н. Окисление газообразных олефинов и гексена-1 в плазме барьерного разряда / А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С. Щёголева, Е.Е. Сироткина // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2009. – Т. 1 URL: http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-04-07_001.pdf (дата обращения 20.02.2015).
3. Очередько А.Н. Окисление пропилена воздухом в барьерном разряде в присутствии октана / С.В. Кудряшов, А. Н. Очередько, Г. С. Щёголева, А.Ю. Рябов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – № 8. – С. 1339–1342.

4. Рябов А.Ю. Окисление циклогексена, гексена-1, пропилена и изобутилена в реакторе с барьерным электрическим разрядом: дис. ... канд. хим. наук по специальности 02.00.13 «Нефтехимия». – Томск, 2002. – 92 с.

5. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 176 с.

6. Bolsig. <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm> (дата обращения 20.02.2015).

7. Kintecus. URL: <http://www.kintecus.com/> (дата обращения 20.02.2015).

8. Ocheredko A. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane / S. Kudryashov, A. Ochered'ko, A. Ryabov, G. Shchogoleva // Plasma chemistry and plasma processing. – 2011. – Vol. 31. – P. 649–661.

References

1. Bolsig. Available at: <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm> (accessed 20 February 2015).

2. Kintecus. Available at: <http://www.kintecus.com/> (accessed 20 February 2015).

3. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Sirotkina E.E., Schegoleva G.S. Okislenie propilena i izobutilena v reaktore s barernym razryadom *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2004, Vol. 77, no 11, pp. 1922–1924.

4. Kudryashov S.V., Ocheredko A.N., Schegoleva G.S., Ryabov A.Yu. Okislenie propilena vozdukhom v barernom razryade *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2011, Vol. 84, no 8, pp. 1339–1342.

5. Kudryashov S.V., Ocheredko A.N., Ryabov A.Yu., Schegoleva G.S. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane *Plasma chemistry and plasma processing*, 2011, Vol. 31, pp. 649–661.

6. Ocheredko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Schegoleva G.S. Okislenie gazoobraznykh olefinov i geksena-1 v plazme barernogo razryada *Fiziko-khimicheskaya kinetika v gazovoy dinamike*, 2009, Vol. 1 Available at: http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-04-07_001.pdf (accessed 20 February 2015).

7. Ryabov A.Yu. Okislenie tsiklogekssena, geksena-1, propilena i izobutilena v reaktore s barernym elektricheskim razryadom *Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata khimicheskikh nauk po spetsialnosti 02.00.13 «Neftekhimiya»*, Tomsk, 2002, 92 p.

8. Samoylovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V. *Fizicheskaya khimiya barernogo razryada (Physical chemistry of barrier discharge)*. Moscow, 1989. 176 p.

Рецензенты:

Савиных Ю.В., д.х.н., профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Восмериков А.В., д.х.н., профессор, ФГБун «Институт химии нефти» Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.