

УДК 544.556.1

## К ВОПРОСУ О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2021 г. А. Ю. Рябов<sup>а</sup>, \* С. В. Кудряшов<sup>а</sup>, А. Н. Очередыко<sup>а</sup>, Г. Мукушева<sup>а</sup><sup>а</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, просп. Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

\*E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 09.03.2021 г.

Принята к публикации 12.03.2021 г.

Работа является продолжением исследований по окислению пропилена в барьерном разряде. На основании расчетных и экспериментальных данных сделан вывод о ведущей роли реакций с участием атомарного кислорода в образовании основных продуктов реакции – окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений.

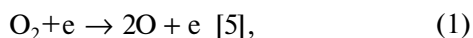
*Ключевые слова:* пропилен, барьерный разряд, окислительная конверсия, механизм реакции

DOI: 10.31857/S0023119321040112

### ВВЕДЕНИЕ

Окись пропилена – это востребованное нефтехимическое сырье. Основными способами ее получения являются гидропероксидные методы, одновременно с ними развиваются каталитические процессы [1–3] и появляются новые альтернативные подходы к ее синтезу.

Ранее нами была показана принципиальная возможность окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии *n*-октана до окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений [4]. Максимальное содержание окиси пропилена в жидких продуктах реакции достигает 45 мас. %. В работе рассмотрен возможный механизм реакции, в котором основная роль отводится процессам с участием атомарного кислорода:



где *e* – электроны БР.

Выбор воздуха в качестве среды окисления пропилена приводит к снижению содержания окиси пропилена в продуктах реакции до ~23 мас. %. Выдвинуто предположение о влиянии на механизм реакции молекул азота, содержащегося в исходной смеси.

В данном исследовании предпринята попытка проверка этого предположения. Основная идея заключается в том, чтобы при прочих равных условиях подобрать такой исходный состав компонентов смесей пропилен–кислород и пропилен–воздух, в

котором потери энергии электронов БР на возбуждение молекул кислорода будут сравнимые. В случае если состав и содержание продуктов реакции будут близкие – влиянием азота на механизм окисления пропилена воздухом можно пренебречь.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на примере окисления смеси пропилена с кислородом и воздухом в присутствии воды, вместо *n*-октана как в работе [4]. Замена *n*-октана на воду вызвана как практическим отсутствием данных по сечениям рассеяния электронов молекулами *n*-октана, которые необходимы при расчете потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной смеси, так и с его нежелательным окислением под действием БР наряду с пропиленом.

Результаты предварительных экспериментов по окислению пропилена кислородом в присутствии воды в БР [8], показали, что замена *n*-октана на воду не приводит к существенному изменению состава продуктов реакции. Наблюдается снижение содержания окиси пропилена в продуктах с 45 до ~30 мас. %. Идентифицированы уксусная и пропионовая кислоты, в остальном состав продуктов окисления практически идентичен составу, полученному в присутствии *n*-октана.

Эксперименты проведены на лабораторной установке, общий вид которой показан в работе [9]. Поток пропилена и воздуха/кислорода смешивается с водой, далее газожидкостная смесь при ком-

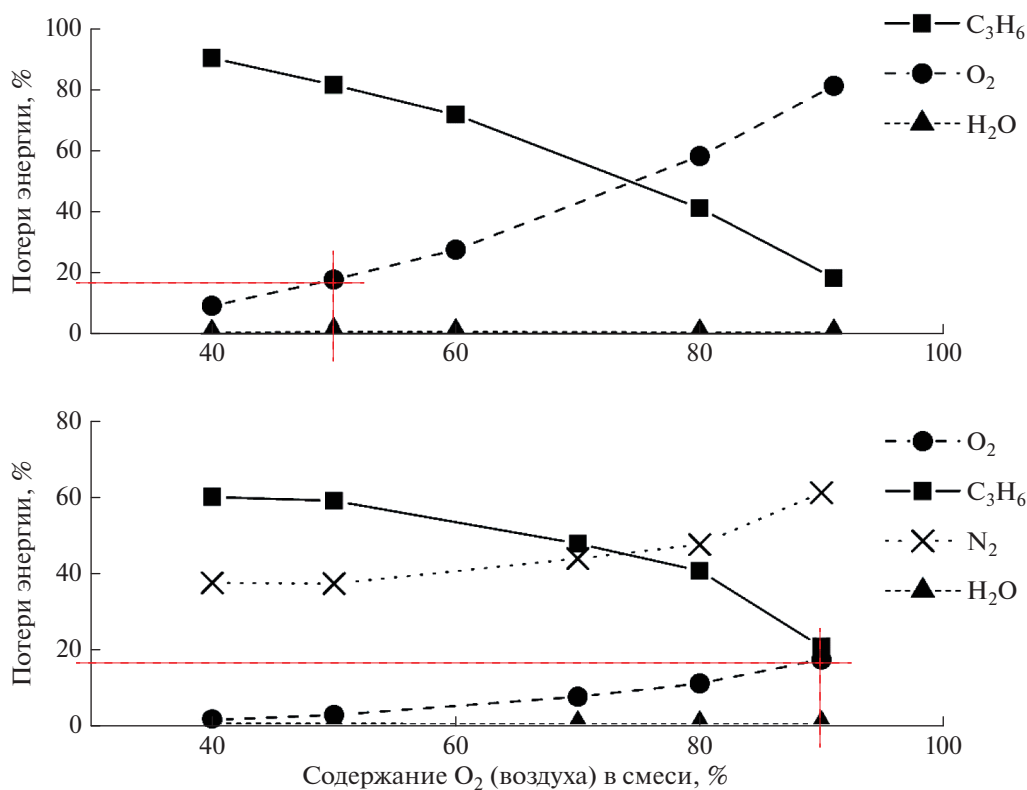


Рис. 1. Суммарные потери энергии электронов БР на возбуждение молекул в смесях пропилен–кислород и пропилен–воздух в присутствии паров воды. Приведенная напряженность электрического поля 110 Td.

натной температуре направляется в плазмохимический реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор является разборной конструкцией, планарного типа с одним диэлектрическим барьером. Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см<sup>2</sup>. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 15 кВ, частота их повторения 400 Гц. Активная мощность разряда составила ~1.7 Вт. Объемный расход реакционной смеси составлял 60 см<sup>3</sup>/мин, расход воды равнялся 0.3 см<sup>3</sup>/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа HP 6890, оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Расчет потерь энергии электронов БР для смесей пропилен–воздух и пропилен–кислород выполнен с помощью программы Bolsig+ [10], сечения рассеяния электронов молекулами взяты из базы данных [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены расчетные значения суммарных потерь энергии электронов БР в смесях пропилен–воздух и пропилен–кислород с парами

воды в зависимости от содержания пропилена в исходной смеси. Содержание молекул воды в газовой смеси составляло ~2%.

На рисунке видно, что в избытке пропилена в обоих случаях основные потери энергии электронов происходят в столкновениях с его молекулами. При этом в случае окисления воздухом существенные потери энергии электронов приходится на возбуждение молекул азота. На долю молекул воды во всех случаях приходится менее 1% потерь энергии электронов. Видно, что сравнимые значения потерь энергии электронов БР на возбуждение молекул кислорода могут быть достигнуты в смесях пропилена с начальным содержанием кислорода и воздуха – 50 и 90% соответственно.

В табл. 1 представлен состав продуктов окисления этих смесей в присутствии воды. Из таблицы видно, что образуются близкие по составу и содержанию компонентов продукты реакции, что свидетельствует о схожем механизме окисления пропилена кислородом и воздухом и подтверждает выдвинутые выше предположения о механизме реакции. Основную роль в образовании продуктов реакции играют атомы кислорода, а молекулы азота не оказывают заметное влияние на механизм ее протекания.

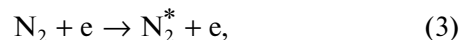
**Таблица 1.** Состав продуктов окисления пропилена кислородом и воздухом в присутствии воды

Соединение	Содержание, % мас.	
	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> (50%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -воздух (90%)
Метан	0.7	0.8
Ацетилен	4.2	3.9
Этилен	6.6	6.2
Этан	0.2	1.0
Метанол	3.7	2.7
Ацетальдегид	4.6	8.7
Окись пропилена	16.4	15.6
Акролеин	13.9	11.9
Пропаналь	14.2	11.1
Ацетон	11.5	10.7
Изопропанол	4.0	4.8
Аллиловый спирт	3.5	5.8
Пропанол	0.6	0.8
Уксусная кислота	0.8	0.8
Пропионовая кислота	0.4	0.4
Другие	15.0	14.7
Энергозатраты, кВт · ч/кг	15.8	14.6

В табл. 2 приведено расчетное распределение суммарных потерь энергии электронов БР для смесей пропилен-кислород и пропилен-воздух с парами воды по внутренним степеням свободы молекул исходной смеси.

На рис. 1 и из табл. 2 видно, что для смеси пропилен-воздух ~60% всех потерь энергии электронов БР приходится на возбуждение молекул азота. Известно, что энергозатраты на получение

озона из воздуха в БР ниже, чем в чистом кислороде, это связывают с образованием дополнительного атомарного кислорода по реакциям:



Сравнение, приведенных в табл. 1 энергозатрат на окисление говорит о том, в этом случае вкладом реакций (3), (4) в образование дополнительного количества атомарного кислорода можно пренебречь. Возможно, присутствие пропилена в исходной смеси способствует диссипации энергии возбужденных состояний молекул азота:



но, судя по составу газообразных продуктов реакции (табл. 1), это не приводит к появлению дополнительных каналов фрагментации пропилена наряду с электронно-молекулярными реакциями [13]



В целом полученные энергозатраты немного ниже, чем при окислении пропилена в присутствии *n*-октана с содержанием кислорода 91% [4] в реакторе коаксиальной конструкции с двумя диэлектрическими барьерами – 17.8 кВт · ч/кг. Возможно, это связано с выбором планарной конструкции реактора с одним диэлектрическим барьером. Кроме этого, положительным моментом является то, что замена *n*-октана на воду позволяет избежать загрязнения продуктов окисления пропилена продуктами превращения *n*-октана и увеличить общую селективность процесса.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании простых теоретических расчетов и экспериментальных данных получено кос-

**Таблица 2.** Распределение суммарных потерь энергии электронов БР по внутренним степеням свободы молекул в смесях пропилен-кислород-вода и пропилен-воздух-вода

Потери энергии, %		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub> (50%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -воздух (90%)
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Колебательные состояния	0.10	0.01
	Электронные состояния	80.74	18.12
	Ионизация	0.64	2.70
O <sub>2</sub>	Колебательные состояния	3.52	0.85
	Электронные состояния	14.27	15.96
	Ионизация	0.03	0.68
N <sub>2</sub>	Колебательные состояния	–	40.08
	Электронные состояния	–	20.03
	Ионизация	–	1.03

венное подтверждение выводов о возможном механизме реакции окисления пропилена в БР:

Основной вклад в образование продуктов реакции принадлежит процессам с участием атомарного кислорода, образующегося под действием электронов БР на молекулы кислорода;

В случае окисления воздухом наличие азота в исходной смеси не оказывает заметное влияние на состав и механизм образования продуктов реакции.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2025 годы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Terzan J., Hus M., Likožar B., Djinovic P.* // ACS Catal. 2020. V. 10. P. 13415.
2. *Van-Huy Nguyen, Ba-Son Nguyen, Hieu-Thao Vo, Chinh Chien Nguyen, Sa-Rang Bae, Soo Young Kim, Quyet Van Le* // Catalysts. 2020. V. 10. P. 87.
3. *Nijhuis T.A., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 10. P. 3447.
4. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
5. *Самойлович В.Г. Гибалов В.И. Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
6. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 221.
7. *Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16.
8. *Mukusheva G., Dankovtsev G.Yu., Ryabov A.Yu., Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V.* // AIP Conference Proceedings. 2020. V. 2310. P. 020214.
9. *Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
10. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
11. Viehland database. <http://www.lxcat.net>.
12. *Herron. J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1453.
13. *Janev R.K., Reiter D.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.