

УДК 544.556.1

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2022 г. А. Ю. Рябов^а, *, С. В. Кудряшов^а, А. Н. Очерedyкo^а

^аФедеральное 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 09.12.2021 г.

После доработки 10.01.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2022 г.

Исследование продолжает цикл работ по окислению пропилена в плазме барьерного разряда до окиси пропилена и соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений. Сравнение экспериментальных данных по превращению пропилена в воздухе и углекислом газе позволило выявить особенности протекания процесса.

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

DOI: 10.31857/S0023119322030093

ВВЕДЕНИЕ

Ранее показано, что окисление пропилена кислородом или воздухом в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии воды, приводит к образованию окиси пропилена, гидроксильных и карбонильных соединений [1]. На основании экспериментальных данных и теоретических расчетов установлено, что наличие молекул азота в исходной смеси не оказывает заметное влияние на состав и механизм образования продуктов реакции. Основной вклад в образование окиси пропилена вносят процессы с участием атомарного кислорода. Молекулы кислорода так же принимают участие в окислении пропилена, приводя к образованию гидроксильных и карбонильных соединений.

Известно, что диссоциация молекул кислорода [2] и углекислого газа [3] в БР приводит к образованию атомов кислорода, но в случае с углекислым газом в реакционной смеси отсутствует молекулярный кислород. Сравнение экспериментальных и расчетных данных по окислению пропилена в воздухе и углекислом газе позволит уточнить возможный механизм образования кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO : окись пропилена, пропаналь, ацетон, аллиловый спирт, акролеин, изопропанол, пропанол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на экспериментальной установке, представленной ранее в работе [4]. Поток пропилена и воздуха или углекислого газа при комнатной температуре смешивается с во-

дой, далее газожидкостная смесь направляется в реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор выполнен из дюралюминия и представляет собой планарную конструкцию с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит, толщиной 1 мм). Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см². Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 9 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц. Активная мощность разряда составляла 1.9 и 2.5 Вт, соответственно для смесей пропилена с воздухом и углекислым газом. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см³/мин, воды – 0.3 см³/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Расчет содержания основных химически-активных частиц в реакционной смеси, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции выполнен с применением программного пакета Kintecus [5], согласно представленной ранее методике [4]. Необходимые для этого данные о потерях энергии электронов БР в смесях пропилен–воздух и пропилен–кислород, а также значения констант скорости электронно-молекулярных реакций и дрейфовой скорости электронов получены с использованием программного пакета Bolsig+ [6], сечения рассеяния электронов молекулами взяты из базы данных [7]. Расчет значе-

Таблица 1. Состав продуктов окисления пропилена в БР различными газами. Состав реакционной смеси: $[C_3H_6] = 9\%$, $[H_2O] = 2\%$, $[Воздух/CO_2] = 89\%$

Соединение	Содержание, мас. %	
	C_3H_6 -воздух [1]	C_3H_6 - CO_2
Газообразные углеводороды	11.9	5.1
Метанол	2.7	–
Ацетальдегид	8.7	13.5
Окись пропилена	15.6	16.9
Акролеин	11.9	–
Пропаналь	11.1	18.7
Ацетон	10.7	6.8
Изопропанол	4.8	4.7
Аллиловый спирт	5.8	3.2
Пропанол	0.8	2.9
Уксусная кислота	0.8	–
Пропионовая кислота	0.4	–
Другие	14.7	27.9
Конверсия, %	16.9	23.6
Энергозатраты, эВ · молекула ⁻¹	24.9	21.4

“–” продукты с содержанием в смеси менее 0.001%.

ний констант скорости электронно-молекулярных реакций выполнен с учетом данных [3, 8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены продукты превращения пропилена в среде углекислого газа в сравнении с воздухом [1]. Видно, что состав и содержание продуктов заметно отличаются. Не образуются метанол, акролеин, уксусная и пропионовая кислоты. Доля газообразных углеводородов (метан, этан, этилен, ацетилен) уменьшилась ~ в 2 раза, а содержание продуктов, представленных в основном непредельными углеводородами C_4 – C_6 (строка “другие”, табл. 1), увеличилось ~ в 2 раза.

Энергозатраты на превращение пропилена в обоих случаях сравнимы, но конверсия с CO_2 выше за счет большей активной мощности разряда. На рис. 1 представлена вольт-кулоновская характеристика (ВКХ) разряда для смесей пропилена с воздухом и CO_2 . Расчет электрических характеристик БР по ВКХ осуществляли графическим способом [4]. Напряжение горения разряда (U_{dis}) определяли по выражению:

$$U_i = C_b \times U_{min} \div C_b + (C_b \times C_g \div (C_b - C_g)), \quad (1)$$

где C_b и C_g – емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка соответственно.

Полученные значения U_{dis} равны ~3300 и 2500 В, соответственно для экспериментов с воздухом и

CO_2 . Видно, что в случае с CO_2 появление микро-разрядов в реакторе происходит при меньшем внешнем напряжении, а переносимый в импульсе заряд больше, и соответствует значениям 1.8 и 2.4×10^{-6} Кл (рис. 1).

На рис. 2 приведено содержание кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO в зависимости от начальной концентрации воздуха или CO_2 в исходной смеси. Видно, что для обеих смесей наблюдается общий тренд в образовании продуктов реакции с уменьшением концентрации пропилена в исходной смеси – увеличивается содержание окиси пропилена и пропаналя, снижается количество – ацетона и изопропанола. Общие закономерности свидетельствует о схожем механизме образования веществ при разном составе исходной смеси.

На рис. 3 представлен расчетный состав основных химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, пропилен–воздух–вода и пропилен– CO_2 –вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения.

Оценка верхних границ выхода атомов и радикалов в результате электронно-возбужденной диссоциации молекул определялась на основании пороговых энергий диссоциации, имеющие значения для пропилена ~3.6 эВ, CO_2 ~ 7.0 эВ, O_2 ~ 4.5 эВ, N_2 ~ 8.9 эВ, H_2O ~ 7.0 эВ.

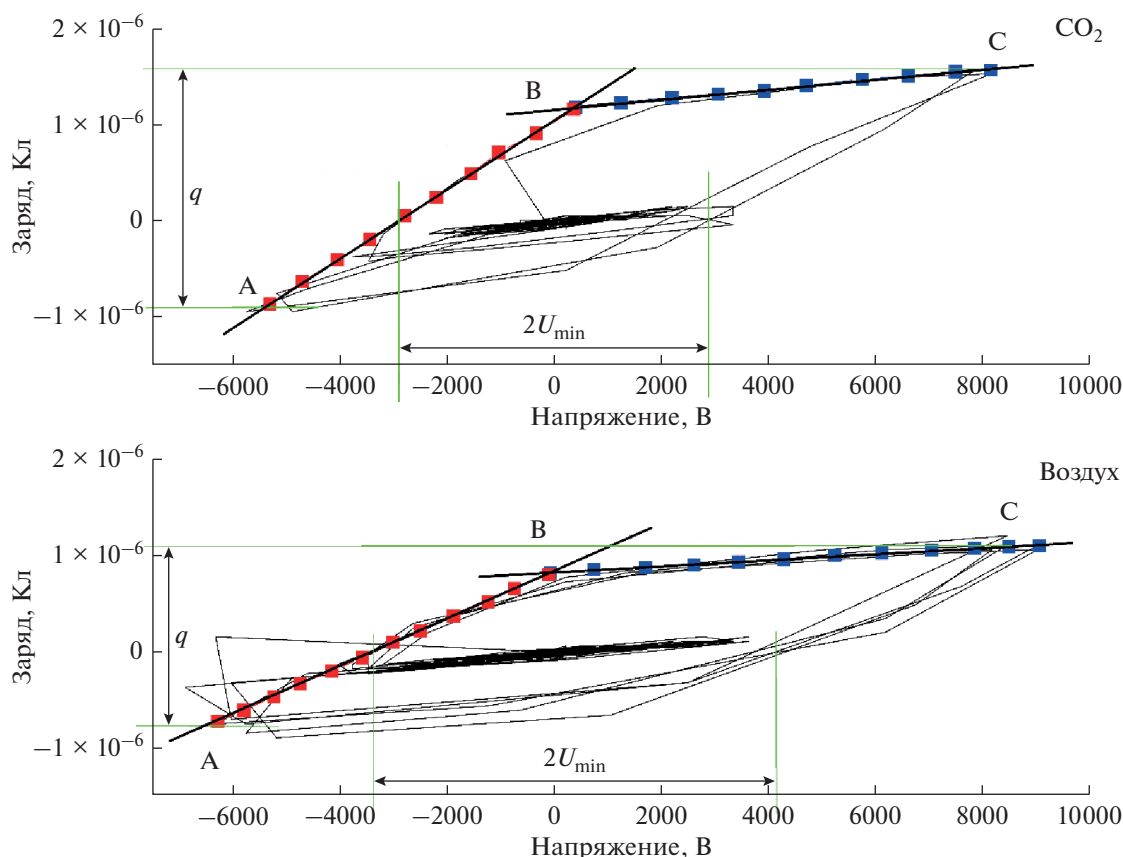
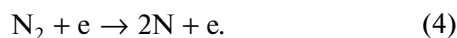
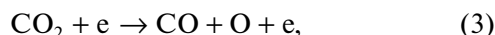
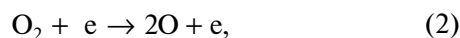


Рис. 1. Вольт-кулоновская характеристика БР в смеси пропилен углекислый газ и воздух в присутствии воды. U_{\min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микрозаряды в разрядном промежутке, линии АВ и ВС – соответствуют емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка, q – величина переносимого заряда за один импульс.

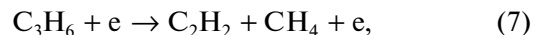
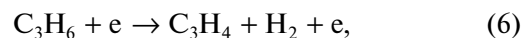
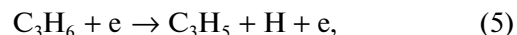
Под действием БР на исходную смесь образуются преимущественно атомы кислорода и углеводородные радикалы – продукты распада пропилена. Видно, что в следствии более низкой энергии диссоциации молекулярного кислорода атомов кислорода в смеси пропилен–воздух образуется больше, чем при использовании CO_2 . В случае воздействия на смесь пропилен–воздух появляется атомарный азот.

Образование атомов кислорода и азота происходит по реакциям [2, 3, 10, 11]:



Как показано ранее [1], наличие молекул азота в исходной смеси не оказывает заметного влияния на образование кислородсодержащих продуктов при окислении пропилена. Наиболее вероятно атомы азота взаимодействуют с молекулярным кислородом и в дальнейшем это приводит к образованию различных оксидов азота [2, 12].

Согласно данным [8, 9], электронно-возбужденные молекулы пропилена диссоциируют с образованием газообразных углеводородов и различных радикалов по реакциям:



Необходимо отметить, что содержание углеводородных радикалов и водорода для обеих смесей составляет сравнимое количество (рис. 3). Таким образом можно предположить, что механизм окисления пропилена воздухом или CO_2 включает в себя два канала появления основных радикалов – образование атомарного кислорода и деструкция олефина. Существенным отличием является участие молекулярного кислорода в образовании продуктов реакции при окислении пропилена воздухом.

Известно, что атомы кислорода взаимодействуют с двойной связью олефина образуя аддукт, который перегруппировывается в конечные продукты

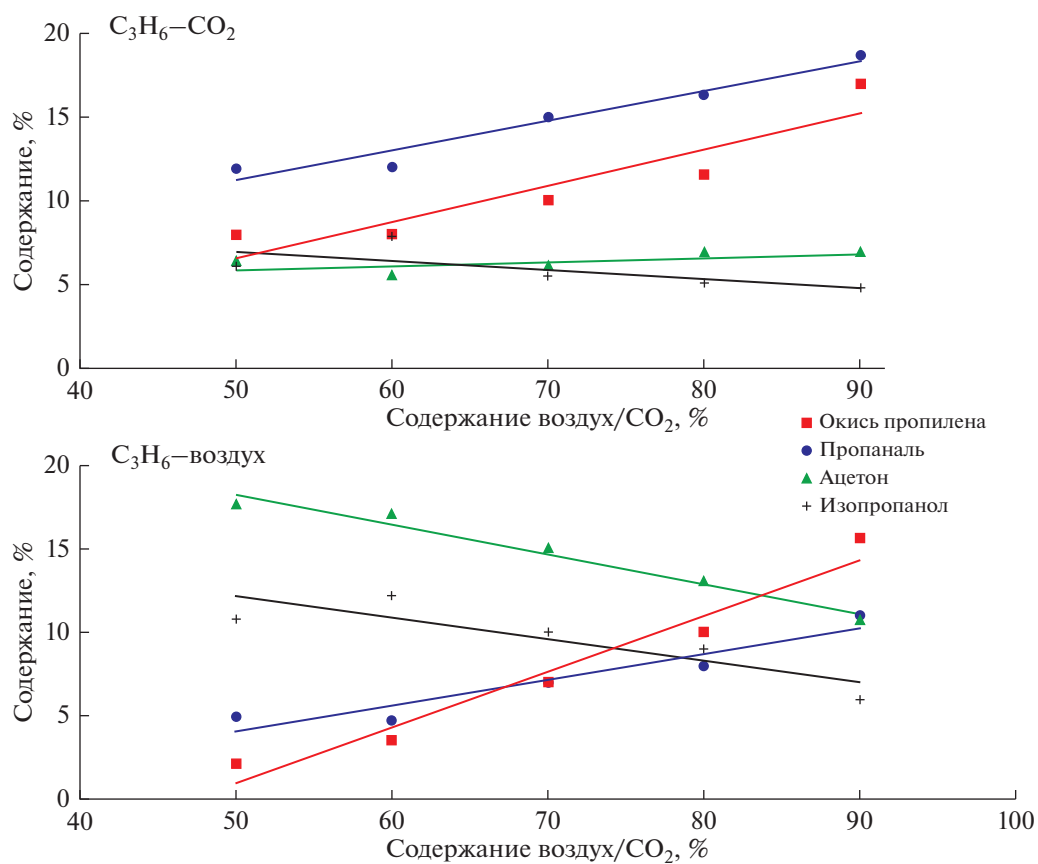


Рис. 2. Содержание кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO в зависимости от содержания воздуха/ CO_2 в исходной смеси.

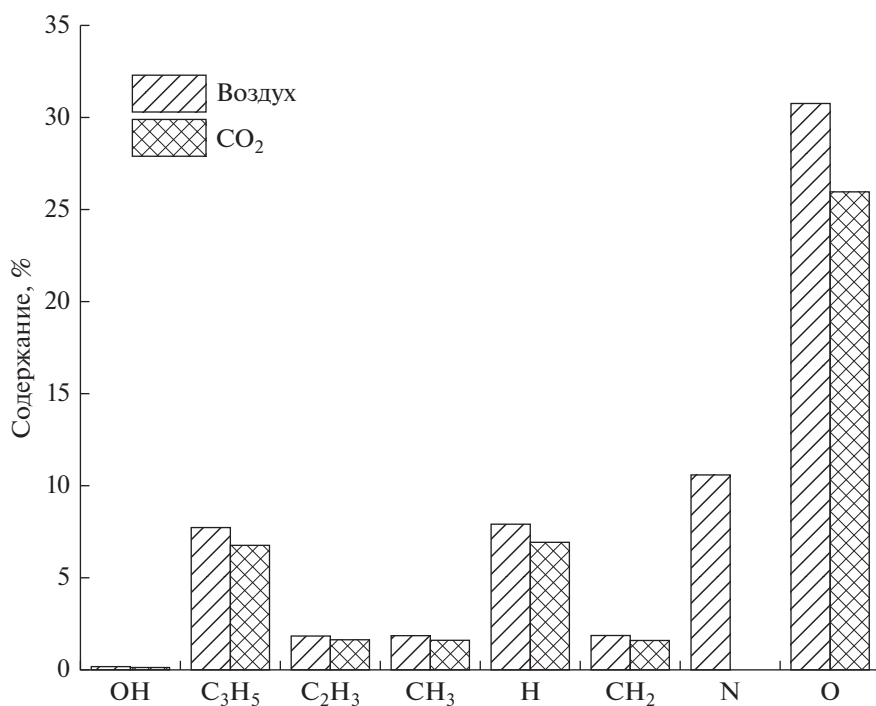


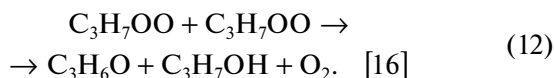
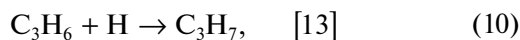
Рис. 3. Расчетный состав химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции для смесей, пропилен-воздух-вода и пропилен- CO_2 -вода в БР за один высоковольтный импульс напряжения.

путем замыкания кольца (образуется окись) или миграцией атома водорода или алкильной группы от атома углерода, при котором находится атом кислорода, к другому атому углерода исходной двойной связи (образуются карбонильные соединения). Основными продуктами реакции пропиленала с атомом О являются окись пропиленала, пропаналь и ацетон, с общей формулой C_3H_6O :

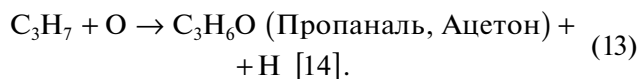


Из табл. 1 видно, что содержание в продуктах реакции окиси пропиленала в обоих случаях имеет близкие значения, соответственно 15.6 и 16.9% для экспериментов с воздухом и CO_2 . Для пропанала и ацетона значения различаются и могут объясняться дополнительными реакциями их образования в механизме окисления пропиленала.

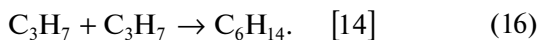
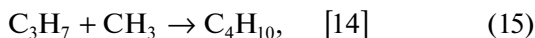
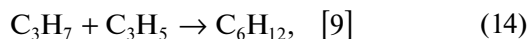
При окислении пропиленала воздухом, взаимодействие пропиленального радикала с молекулой кислорода приводит к появлению ацетона и спирта (изопропанола или пропанола) в составе продуктов реакции. А образование пропиленального радикала возможно в результате гидрирования молекул пропиленала атомами водорода:



В случае превращения пропиленала в атмосфере CO_2 образование ацетона или пропанала возможно в результате взаимодействия атома кислорода с пропиленальным радикалом:

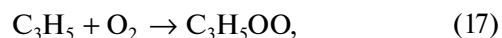


Следовательно, в экспериментах с воздухом пропиленальные радикалы преимущественно взаимодействуют с молекулами кислорода по реакциям (11) и (12), увеличивая содержание ацетона в продуктах реакции. В углекислой среде пропиленальные радикалы могут взаимодействовать с атомами кислорода по реакции (13), увеличивая содержание пропанала в смеси, либо взаимодействуя с другими углеводородными радикалами и повышая содержание непредельных углеводородов C_4-C_6 в продуктах реакции (строка "Другие", табл. 1):



Данные табл. 1 показывают, что образование акролеина, уксусной и пропионовой кислот происходит только при наличии молекулярного кислорода в исходной смеси.

Из данных расчета состава химически-активных частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакции (рис. 2) следует, что содержание пропиленальных радикалов в экспериментах с воздухом и углекислым газом сравнимо, следовательно их взаимодействие с молекулярным кислородом, образует соответствующие перекисные радикалы, аналогично реакциям (11) и (12), дальнейшее превращение которых приводит к появлению непредельных спирта и альдегида (аллилового спирта и акролеина):



Подробное исследование механизма образования продуктов окисления пропиленала возможно при изучении кинетической модели окисления пропиленала, что является отдельной и трудоемкой задачей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнение экспериментальных данных по превращению пропиленала в углекислом газе и воздухе [1] позволило выявить особенности протекания процесса:

1. появление разряда в экспериментах с участием CO_2 происходит при меньшем внешнем напряжении, а переносимый в импульсе заряд имеет большее значение в сравнении с теми же параметрами с воздухом;
2. энергозатраты на превращение пропиленала близкие, но выше конверсия за проход;
3. общая селективность процесса в CO_2 выше — образуется меньше продуктов реакции;
4. наблюдаются общие тренды в образовании кислородсодержащих продуктов с общей формулой C_3H_nO . Выход окиси пропиленала и пропанала зависит от количества атомов кислорода в реакционной смеси, а образование углеводородов C_2-C_6 , ацетона, спиртов связано с активацией молекулы пропиленала в БР;
5. для образования метанола, акролеина, уксусной и пропионовой кислот необходимо наличие молекулярного кислорода в исходной смеси.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2021–2023 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередыко А.Н. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 22. № 3. С. 237.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.

3. *Itikawa Y.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. № 3. P. 749.
4. *Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
5. *Ianni J.C.* Kintecus V5.5. 2015. <http://www.kintecus.com>
6. *Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
7. Viehland database. <http://www.lxcat.net>
8. *Janev R.K., Reiter D.* // Phys. Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
9. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. V. 20. P. 221.
10. *Ponduri S., Becker M.M., Welzel S. et al.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. 093301.
11. *Cosby P.C.* // J. Chern. Phys. 1993. V. 98. P. 9544.
12. *Herron J.T.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. P. 1453.
13. *Kurylo M.J.* // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 14.
14. *Tsang W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. P. 1.
15. *Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. V. 26. P. 521.
16. *Wallington T.J., Dagaut P., Kurylo M.J.* // Chem. Ref. 1998. V. 92. P. 667.