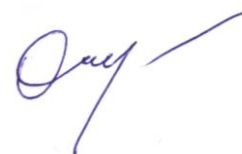


*На правах рукописи*



Очередько Андрей Николаевич

ОКИСЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ОЛЕФИНОВ  
В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

02.00.13 – «Нефтехимия»

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Томск – 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск.

Научный руководитель: кандидат химических наук, старший научный сотрудник Кудряшов Сергей Владимирович

Официальные оппоненты: Пушкарев Александр Иванович доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Институт физики высоких технологий, кафедра техники и электрофизики высоких напряжений, профессор

Галанов Сергей Иванович кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», лаборатория каталитических исследований, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Защита состоится «17» февраля 2016 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу 634055, г.Томск, пр-т Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии нефти СО РАН и на сайте <http://www.ipc.tsc.ru>.

Автореферат разослан «    »                    2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

### **Общая характеристика работы**

Актуальность. Окиси газообразных олефинов, в частности, окись пропилена, являются ценнейшим химическим сырьем основного органического синтеза, которое широко используется в промышленности. Для их синтеза применяют в основном каталитические методы. Например, важнейшим способом получения окиси пропилена является гидропероксидный с выходом окиси до 99%. Однако одним из недостатков данного метода (и вообще каталитических методов) является использование катализаторов и, соответственно, необходимость их подготовки и регенерации. В связи с этим поиск альтернативных способов получения окисей газообразных олефинов остаётся весьма актуальным.

В последнее время всё большее внимание привлекают плазмохимические способы получения различных веществ. Их преимущество заключается в получении сверхравновесной концентрации активных частиц (возбуждённых молекул, радикалов, ионов) в объёме плазмы, благодаря чему появляется возможность проведения реакций с высокой энергией активации при комнатной температуре и атмосферном давлении без участия катализаторов.

Среди различных типов разряда следует отметить барьерный, который формируется между электродами, хотя бы один из которых покрыт диэлектриком. Барьерный разряд хорошо изучен и позволяет обрабатывать разнообразное сырьё при атмосферном давлении и комнатной температуре.

Однако, несмотря на очевидность перспективы применения плазмохимии в научных исследованиях и промышленности, разработка новых процессов получения ценного химического сырья с использованием неравновесной плазмы различных электрических разрядов сдерживается недостатком данных по механизмам и кинетике превращений органических соединений. Тем не менее, интерес исследователей к использованию различных разрядов, в частности, барьерного, для переработки органического сырья не ослабевает, и поиск способов управления реакциями в неравновесной плазме весьма актуален.

Данная работа посвящена исследованию процесса окисления газообразных олефинов в неравновесной плазме барьерного разряда на примере этилена, пропилена и бутилена в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда.

Целью работы было исследование процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда, определение оптимальных условий получения окиси пропилена. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение физико-химических закономерностей окисления пропилена, а также этилена и бутилена в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда.

2. Обоснование возможного механизма окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда.

Научная новизна:

1. Впервые изучены закономерности окисления газообразных олефинов (этилена, пропилена, бутилена) кислородом в барьерном разряде в присутствии октана. Основными продуктами являются окиси (этилена – 10,4, пропилена – 45,0, бутилена – 40,8 % об.), карбонильные и гидроксильные соединения. Продукты глубокого окисления и осмоления не образуются.

2. Показана принципиальная возможность управления селективностью образования продуктов реакции за счет изменения условий проведения экспериментов (геометрия реактора, состав исходной смеси и величина её объемного расхода, параметры высоковольтных импульсов напряжения).

3. На основании результатов экспериментов по окислению пропилена в барьерном разряде, а также данных теоретических расчетов предложен возможный механизм реакции. Механизм включает образование атомарного кислорода под действием электронов барьерного разряда, его присоединение по двойной связи олефина с формированием промежуточного соединения, из которого получают конечные продукты. Использование расчётных параметров плазмы барьерного разряда при анализе экспериментальных данных позволило объяснить основные закономерности процесса окисления пропилена.

4. Предложен подход к моделированию процесса окисления газообразных углеводородов в барьерном разряде, который включает дискретную модель разряда, описывающую взаимосвязь активной мощности разряда и параметров плазмы, позволяющую оценить эффективную константу скорости диссоциации молекул исходной смеси под действием электронного удара, и модель химической кинетики для случая реактора идеального вытеснения.

Практическая значимость. Полученные данные будут полезны при создании новых методов переработки органического сырья с использованием неравновесной низкотемпературной плазмы, в частности, для получения окиси пропилена. Кроме того, в фундаментальном плане они представляют интерес для понимания механизмов плазмохимических процессов с участием углеводородов, в том числе для процессов горения, получения углеродных материалов, в астрохимии и т.п.

### Положения, выносимые на защиту:

1. Способ окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в условиях эффективного вывода продуктов из разрядной зоны реактора, исключающих повторное воздействие барьерного разряда.
2. Закономерности окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда.
3. Механизм окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда.
4. Подход к моделированию процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда на примере пропилена.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке в 2006, 2009, 2011, 2012 гг., на V Всероссийской конференции молодых учёных «Физика и химия высокоэнергетических систем» в 2009 г., на международных конференциях «Химия нефти и газа» в 2009, 2012, 2015 гг., на Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» в 2012 г., на V Всероссийской конференции молодых учёных «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» в 2012 г., на Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» в 2012 г., Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» в 2013 г.

Объём и структура работы. Диссертационная работа представлена введением, 4 главами, выводами и списком литературы из 113 наименований на 89 страницах и содержит 18 таблиц и 25 рисунков.

Личный вклад автора. Диссертантом лично выполнен весь объём работ по подготовке и проведению экспериментов на установке с высоковольтным оборудованием; проведён анализ продуктов окисления газообразных олефинов в присутствии октана методом газовой хроматографии; обобщены и интерпретированы экспериментальные данные, сформулированы основные положения работы.

### **Основное содержание работы**

Во *введении* показана перспективность применения плазмохимических методов в нефтехимии, в частности для получения окиси пропилена. Актуальность работы основана на преимуществах использования плазмы барьерного разряда для преодоления ограничений традиционных (каталитических) методов.

В *первой главе* приведён обзор литературных данных, посвящённых механизму взаимодействия атомарного кислорода с двойной связью олефинов. Дан критический анализ имеющихся в литературе данных по окислению олефинов в условиях низкотемпературной

неравновесной плазмы, в частности плазмы барьерного разряда. Показано, что получение окисей газообразных олефинов с использованием плазмохимии может составить альтернативу традиционным термokatалитическим способам.

Во *второй главе* дано описание экспериментальной установки, представлены методики проведения экспериментов и анализа смесей продуктов, характеристики исходных веществ и используемого оборудования.

Эксперименты по окислению газообразных олефинов в барьерном разряде

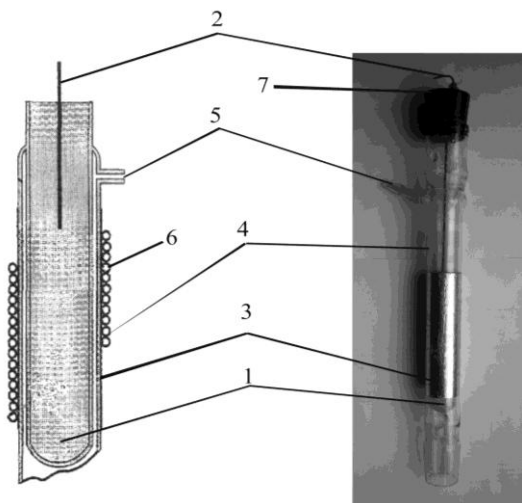


Рисунок 1 – Схема и внешний вид плазмохимического реактора с барьерным разрядом.

(1) высоковольтный электрод (насыщенный при комнатной температуре раствор NaCl), (2) медный электрод, (3) заземленный электрод, (4) разрядный промежуток, (5) – входной штуцер, (6) – охлаждающий змеевик (на фото не показан), (7) – изолирующая пробка (на схеме не показана).

проводились в плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции (рисунок 1). Конструкция реактора позволяла эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда путём их растворения в плёнке октана, стекающей в охлаждаемый приёмник. Плёнка образуется из подаваемых одновременно с газовой смесью в реактор паров октана, конденсирующихся на охлаждаемых стенках реактора.

В *третьей главе* описаны и обсуждены результаты экспериментов по окислению этилена, пропилена и бутилена в плазме барьерного разряда. Влияние различных экспериментальных факторов исследовано преимущественно на примере пропилена (характеристики высоковольтного импульса напряжения, геометрия реактора, концентрация

кислорода в исходной смеси, окисление воздухом, добавки азота, гелия, аргона). Изучено влияние величины объемного расхода октана на процесс окисления пропилена. Исследовано превращение ацетальдегида, окиси пропилена, ацетона – основных продуктов окисления пропилена – под действием плазмы барьерного разряда.

Окисление этилена, пропилена, бутилена в барьерном разряде (исходная смесь газов содержала 9 % об. олефина и 91 % об. кислорода), показало, что основными продуктами их окисления являются соответствующие окиси, карбонильные и гидроксильные соединения (таблица 1). Продукты глубокого окисления и отложения на стенках реактора не обнаружены. Селективность образования окисей в ряду этилен – бутилен имеет тенденцию к росту.

Таблица 1 – Состав продуктов окисления олефинов в барьерном разряде

Олефин	Продукты окисления	Селективность образования, % мас.
Этилен	Окись этилена	10,4
	Метанол	37,8
	Ацетальдегид	29,7
	Этанол	11,8
	Неидентифицированные	10,3
Пропилен	Окись пропилена	45,0
	Метанол	8,3
	Ацетальдегид	9,7
	Ацетон	3,2
	Этанол	2,3
	Пропаналь	26,5
	Акролеин	1,7
	Аллиловый спирт	1,3
Неидентифицированные	2,0	
Бутилен	Окись бутилена	40,8
	Метанол	7,2
	Ацетальдегид	7,3
	Этанол	2,8
	Ацетон	15,0
	Бутанон	22,8
Неидентифицированные	4,1	

Результаты экспериментов по изучению влияния параметров высоковольтных импульсов напряжения и величины разрядного промежутка на состав продуктов окисления и конверсию пропилена, изученных на примере смеси 83 % об. кислорода и 17 % об. пропилена, представлены в таблицах 2, 3.

Из таблиц 2 и 3 видно, что набор продуктов окисления пропилена постоянен и не зависит от параметров импульса, активной мощности разряда и разрядного промежутка реактора. Однако их влияние на конверсию пропилена и селективность образования продуктов окисления позволяет обоснованно подойти к выбору параметров генераторов, питающих разряд, и режимов их работы. Для дальнейших экспериментов использовался наиболее эффективный в данных условиях генератор 3, характеризующийся стабильной работой и наименьшими энергозатратами, и реактор, в котором образуются продукты в достаточном для их достоверного анализа количестве.

Противоположные формы зависимостей суммарной селективности образования  $C_1$  –  $C_2$ -продуктов и окиси пропилена, а также корреляция селективностей образования  $C_1$ ,  $C_2$ -продуктов позволяют предположить, что их образование протекает через общее промежуточное соединение.

Таблица 2 – Селективность образования продуктов окисления пропилена кислородом (% мас.), конверсия и энергозатраты на его окисление при использовании различных генераторов

Продукты окисления	Генератор		
	1	2	3
	Активная мощность разряда, Вт		
	14,1	4,5	3,0
Метанол	6,7	11,8	7,5
Ацетальдегид	11,7	18,4	8,6
Неидентифицир.	не обн.	не обн.	2,3
Этанол	1,4	4,7	3,0
Окись пропилена	15,9	19,5	37,9
Ацетон+пропаналь	59,5	21,1	35,5
Акролеин	не обн.	не обн.	3,0
Аллиловый спирт	4,8	24,5	2,2
Конверсия, % мас.	2,2	10,4	10,4
Энергозатраты, кВт·ч/кг	440,0	38,0	20,9

Таблица 3 – Селективность образования (% мас.) продуктов окисления пропилена кислородом и его конверсия в реакторах с разной величиной разрядного промежутка

Продукты окисления	Зазор, мм		
	0,7	1	1,7
	Напряжённость поля, Тд		
	166	116	68
Метанол	17,2	7,5	5,3
Ацетальдегид	16,1	8,6	10,6
Неидентифицир.	11,4	2,3	0,0
Этанол	3,3	3,0	2,0
Окись пропилена	11,9	37,9	26,6
Пропаналь+ацетон	26,7	35,5	55,4
Акролеин	7,9	3,0	0,0
Аллиловый спирт	5,5	2,2	0,0
C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub> *	36,9	19,1	17,9
Конверсия, % мас.	10,1	10,4	9,8

\* – суммарная селективность образования продуктов с одним (метанол) и двумя (ацетальдегид и этанол) атомами углерода в молекуле.



Изучение зависимости конверсии пропилена и селективности образования продуктов реакции от содержания кислорода в исходной смеси показало, что с ростом доли кислорода в смеси с пропиленом конверсия последнего возрастает.

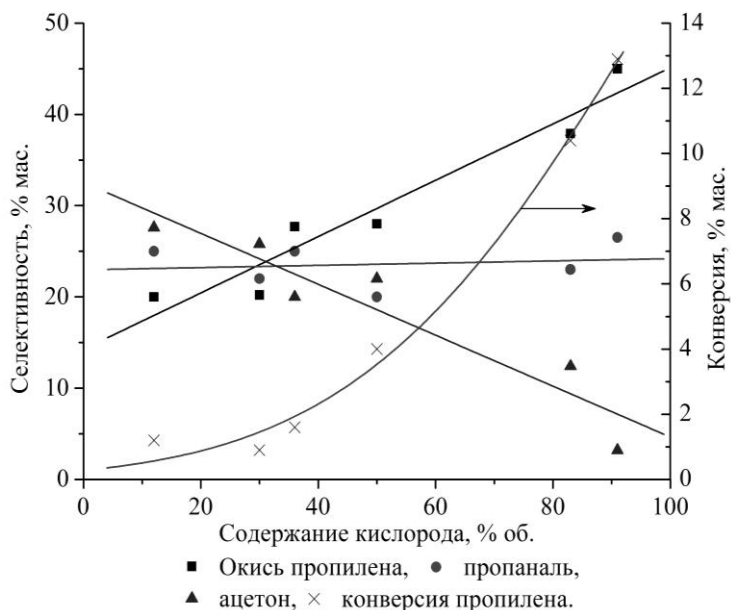


Рисунок 2 – Зависимость конверсии пропилена и селективности образования окиси пропилена, пропаналь и ацетона от содержания кислорода в исходной смеси

7,5 % мас.

Согласно существующим представлениям о поведении кислорода и пропилена в барьерном разряде молекулярный кислород диссоциирует на атомы в основном состоянии  $O(^3P)$ :



присоединяющиеся по двойной связи пропилена с образованием бирадикала, в результате перегруппировки которого образуются основные продукты окисления:



В соответствии с реакциями 1, 2, изменение величины конверсии пропилена должно коррелировать со снижением содержания кислорода в исходной смеси при использовании воздуха. Если это предположение верно, конверсия пропилена должна снизиться до 2,5 – 3 % мас., т.к. содержание кислорода в исходной смеси уменьшается в 4,8 раза. Однако конверсия пропилена снижается с 12,9 до 7,5 % мас. – всего в 1,7 раза. Эксперименты по окислению пропилена кислородом с добавками азота показали, что уменьшение конверсии пропилена с ростом содержания азота в исходной смеси также непропорционально снижению концентрации кислорода: начальная концентрация кислорода снижается в 4,5 раза, а конверсия пропилена – всего в 1,6 раза. Полученные результаты объясняются

Селективность образования окиси пропилена увеличивается, селективность образования ацетона снижается, а пропаналь – практически не меняется (рисунок 2).

При окислении пропилена воздухом набор продуктов окисления пропилена не изменяется. Селективность образования окиси пропилена снижается с 45 до 22,7 % мас., ацетона – увеличивается с 3,2 до 21,8 % об. Конверсия пропилена также снижается с 12,9 до

наличием дополнительного канала образования атомарного кислорода, обусловленного участием молекул азота, которые под действием электронов разряда переходят в возбуждённое состояние и затем при столкновении с молекулярным кислородом приводят к его диссоциации дополнительно к реакции (1):



Такое объяснение подтверждается и результатами расчётов параметров плазмы (для расчётов использовалась программа Bolsig+). В смеси пропилена и кислорода без добавок азота энергия электронов барьерного разряда в основном расходуется на возбуждение электронных состояний молекул пропилена и кислорода. В присутствии добавок азота ~67 % энергии электронов расходуется на возбуждение колебательных и электронных состояний молекул азота (таблица 4).

Таблица 4 – Потери энергии электронов на возбуждение колебательных и электронных состояний молекул в % и средняя энергия электронов в смесях пропилена и кислорода с добавками газов (расчет,  $E/n=116$  Тд)

Состояния молекул	Без добавок	Азот	Гелий	Аргон
$\epsilon_{\text{ср.}}$ , эВ	4,3	3,0	5,4	5,0
Колебательные (пропилен)	7,2	11,4	19,4	26,6
Электронные (пропилен)	12,1	6,5	28,6	22,5
Электронные (кислород)	77,4	14,7	38,5	37,8
Электронные (добавленный газ)	–	21,6	0,7	6,8
Колебательные (добавленный газ)	–	45,4	–	–

Участие колебательно-возбуждённых молекул в реакциях в условиях неравновесной плазмы может увеличивать их скорость, изменять селективность или обеспечивать высокую энергетическую эффективность процесса. Учитывая низкую скорость колебательно-поступательной релаксации, концентрация колебательно-возбуждённых молекул в плазме барьерного разряда может многократно превышать их равновесную концентрацию при данной температуре и оказывать существенное влияние на механизм протекания плазмохимических реакций. По-видимому, участие колебательно-возбуждённых молекул пропилена, образованных за счёт взаимодействий как с электронами, так и с возбуждёнными молекулами азота, в реакциях с атомарным кислородом оказывает влияние на направление превращения промежуточного соединения и селективность образования основных

продуктов. Селективность образования пропаналя с ростом содержания азота в исходной смеси изменяется незначительно, при этом зависимости селективности образования окиси пропилена и ацетона взаимнообратны (рисунок 3).

Таким образом, азот способствует дополнительному образованию атомарного кислорода, не изменяя набора продуктов окисления. Полученные данные свидетельствуют о

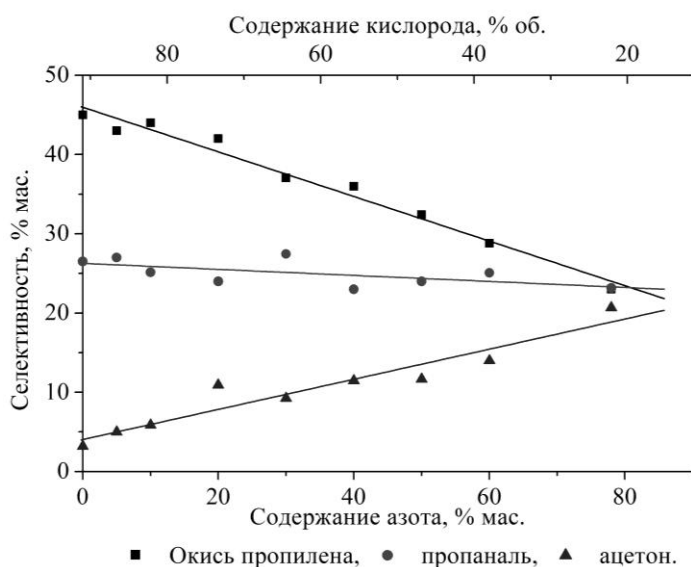


Рисунок 3 – Зависимость селективности образования окиси пропилена, пропаналя и ацетона от содержания азота в исходной смеси

перспективности замены дорогого кислорода дешёвым воздухом при окислении пропилена.

В отличие от смесей с добавками азота, в смесях с добавками аргона и гелия потери энергии электронов на возбуждение их электронных состояний не превышают 7 % (см. таблицу 4). Поэтому в таких условиях колебательно-возбуждённые молекулы пропилена могут образоваться преимущественно за счёт столкновений с электронами барьерного разряда.

В результате экспериментов с добавками инертных газов на примере смесей пропилена (9 % об.) и кислорода с He, Ar (91 % об., инертного газа в смеси с кислородом 78 % об.) было установлено (таблица 5), что в обоих случаях селективность образования окиси пропилена снижается, а ацетона – возрастает. Конверсия пропилена остаётся практически на том же уровне, что и при окислении пропилена кислородом без добавок инертных газов.

Наблюдаемые результаты можно объяснить, принимая во внимание данные расчётов параметров плазмы (см. таблицу 4). Высокая средняя энергия электронов барьерного разряда в смесях с аргоном и гелием приводит к увеличению заселённости колебательных и электронных состояний молекулы пропилена, что сопровождается снижением селективности образования окиси пропилена благодаря увеличению вероятности протекания реакций образования метанола, ацетальдегида, этанола. Кроме того, такое значение средней энергии электронов способствует сохранению высокой конверсии пропилена за счёт увеличения скорости диссоциации молекулярного кислорода. Влияние средней энергии электронов на баланс реакций образования окиси пропилена и её изомеров и остальных продуктов косвенно подтверждает выдвинутое предположение о влиянии колебательного возбуждения пропилена на направление реакций процесса окисления пропилена в барьерном разряде.

Таблица 5 – Селективность образования продуктов окисления пропилена в % мас. и его конверсия для смесей кислорода и пропилена с добавками газов

Продукты окисления	Добавляемый газ			
	He	Ar	N <sub>2</sub>	Без добавок
Метанол	15,5	12,1	7,9	8,3
Ацетальдегид	12,2	9,5	9,0	9,7
Неидентифицированные	0,9	1,4	0,9	2,0
Этанол	8,9	2,8	2,4	2,3
Окись пропилена	15,4	26,3	23,0	45,0
Пропаналь	10,3	12,2	23,2	26,5
Ацетон	20,3	18,8	20,7	3,2
Акролеин	13,0	14,9	10,3	1,7
Аллиловый спирт	3,5	2,0	2,7	1,3
Конверсия пропилена, % мас.	12,2	11,6	7,9	12,9

Эксперименты по превращению окиси пропилена, ацетона и ацетальдегида были проведены в кислороде и аргоне для исследования их устойчивости в условиях возможного вторичного воздействия барьерного разряда. Кислород использовался для изучения влияния атомарного кислорода, а аргона – электронов барьерного разряда на окись пропилена, ацетон и ацетальдегид. Выбор аргона обусловлен результатами расчетов параметров плазмы барьерного разряда, которые показали близкие значения средней энергии электронов со смесями пропилен-кислород (см. таблицу 4) и низкую интенсивность процессов с участием возбужденных атомов аргона. Устойчивость исследованных соединений в кислороде убывает в ряду окись пропилена – ацетон – ацетальдегид, в аргоне – в ряду окись пропилена – ацетальдегид – ацетон. Конверсия окиси пропилена, ацетона и ацетальдегида в кислороде равна 1,9, 4,7, 10,1 % мас., в аргоне – 0,4, 1,7, 0,7 % мас. Таким образом, невысокие значения конверсии указанных соединений и селективности их образования при окислении пропилена кислородом позволяют пренебречь воздействием плазмы барьерного разряда на образующиеся при окислении пропилена продукты и не учитывать реакции возможных вторичных процессов в механизме окисления пропилена.

Расход октана оказывает незначительное влияние на процесс окисления пропилена в плазме барьерного разряда (таблица 6). Увеличение объемного расхода октана с 0,1 до 0,27 мл/мин приводит к росту селективности образования окиси пропилена с 29,1 до 33,7 % мас., конверсия пропилена при этом уменьшается с 10,4 до 6,8 % мас.

Таблица 6 – Селективность образования продуктов окисления пропилена и его конверсия при окислении кислородом в плазме барьерного разряда при различном расходе октана

Продукт	Расход октана, мл/мин			
	0,10	0,13	0,17	0,27
Метанол	13,0	8,0	7,3	6,6
Ацетальдегид	14,7	12,7	13,1	11,1
Неидентиф.	2,3	2,0	не обн.	не обн.
Этанол	1,8	2,8	3,0	2,2
Окись пропилена	29,1	31,7	32,9	33,7
Пропаналь+ацетон	31,3	39,0	43,8	46,4
Акролеин	5,6	3,1	не обн.	не обн.
Аллиловый спирт	2,3	0,7	не обн.	не обн.
Конверсия пропилена, % мас.	10,4	8,1	7,6	6,8

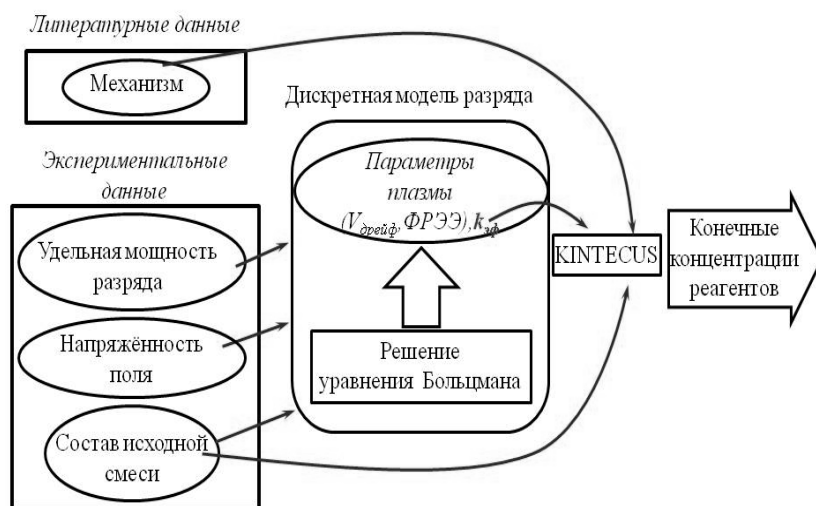


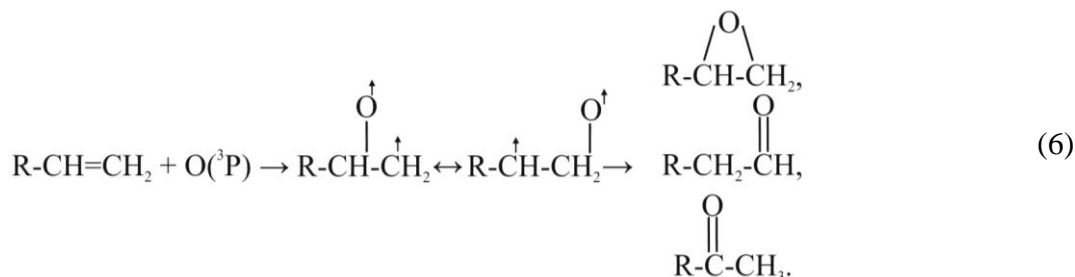
Рисунок 4 – Схема моделирования процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда

В четвёртой главе описан возможный механизм окисления олефинов в барьерном разряде на примере пропилена, а также представлен подход к моделированию окисления газообразных олефинов на примере окисления пропилена (рисунок 4), включающий кинетическую модель процесса окисления пропилена и

дискретную модель барьерного разряда. В качестве исходных параметров используются литературные, экспериментальные и расчётные данные, приведённые в главе 3.

Согласно литературным данным о превращениях в низкотемпературной плазме молекулярного кислорода, углеводородов, а также о поведении атомарного кислорода в присутствии углеводородов, можно предположить, что процесс окисления и жидких, и газообразных олефинов происходит по общему механизму. Первичным актом является диссоциация молекул кислорода из электронных состояний по реакции (1). Далее в присутствии молекул олефинов происходит взаимодействие атомарного кислорода с их

двойной связью с образованием бирадикала, который затем перегруппировывается в основные продукты окисления – окиси и карбонильные соединения:



Полный механизм окисления олефинов в плазме барьерного разряда включает реакции всех молекул в основном и возбуждённом состояниях, ионов и радикалов, а также электронно-молекулярные реакции. Однако учёт всех взаимодействий невозможен, поэтому при моделировании окисления олефинов на примере пропилена принимаются во внимание только диссоциация кислорода и пропилена под действием электронного удара, реакции образования основных продуктов окисления пропилена, а также реакции превращений октана, поскольку в экспериментах наблюдалась его незначительная конверсия (менее 1 % мас.).

В плазмохимии традиционным подходом при выборе ключевых электронно-молекулярных реакций, приводящих к возбуждению, ионизации или диссоциации молекул, является оценка потерь энергии электронов в столкновениях с молекулами исходной смеси. Наиболее значимые реакции выбирались на основании анализа потерь энергии электронов на возбуждение электронных и колебательных состояний молекул пропилена и кислорода (расчетные данные), а также на основании анализа констант скоростей элементарных реакций (таблица 7).

Таблица 7 – Основные реакции механизма окисления пропилена в барьерном разряде

№ п/п	Реакция	Константа
1	$\text{O}_2 + e \rightarrow 2\text{O}(\text{}^3\text{P}) + e$	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$
3	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{продукты}$	$4,0 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
5	$\text{C}_3\text{H}_6 + e \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5 + \text{H} + e$	$7,5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$
6	$\text{C}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{продукты}$	$1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
7	$\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{O}(\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{OH}$	$1,2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
8	$\text{C}_8\text{H}_{18} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}$	$1,0 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
9	$\text{C}_8\text{H}_{18} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17} + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
10	$\text{C}_8\text{H}_{17} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OO}$	$1,0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
11	$2\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OO} \rightarrow \text{продукты}$	$1,0 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$

Физика электро-разрядного процесса представлена в модели с использованием следующих приближений: электрическое поле принимается однородным и стационарным, а распределение электронов по скоростям – бoльцмановским. Это позволяет рассчитать параметры плазмы (константы скоростей электронно-молекулярных реакций, функции распределения электронов по энергии) и использовать полученные данные для кинетических расчётов. Модель процесса окисления пропилена в барьерном разряде состояла из двух частей, одна из которых описывает разрядные явления (дискретная модель разряда), а другая – кинетику реакций, происходящих в плазме разряда. Дискретная модель разряда учитывает взаимосвязь параметров плазмы разряда (дрейфовая скорость электронов, расчёт) с экспериментальной измеряемой характеристикой процесса окисления пропилена (удельная мощность разряда). В результате применения дискретной модели разряда удалось избежать непосредственного использования величин констант скоростей электронно-молекулярных реакций и концентрации электронов, необходимых для моделирования кинетики окисления пропилена в барьерном разряде.

Вместо констант скоростей электронно-молекулярных реакций в кинетической модели применяется эффективные константы скоростей диссоциации молекул кислорода и пропилена  $k_{эф}$ , которые учитывают взаимосвязь параметров плазмы барьерного разряда (дрейфовая скорость электронов, ФРЭЭ, сечения электронно-молекулярных реакций) с экспериментальной измеряемой характеристикой процесса окисления пропилена (удельная мощность разряда) и позволяет не использовать величину концентрации электронов в кинетических расчётах. Эффективные константы скоростей рассчитывали с использованием выражения для энергетической эффективности образования атомарного кислорода, пропенильных радикалов и величины удельной энергии, определяемой из экспериментальных данных. Например, для кислорода формула для расчёта эффективной константы диссоциации имеет вид:

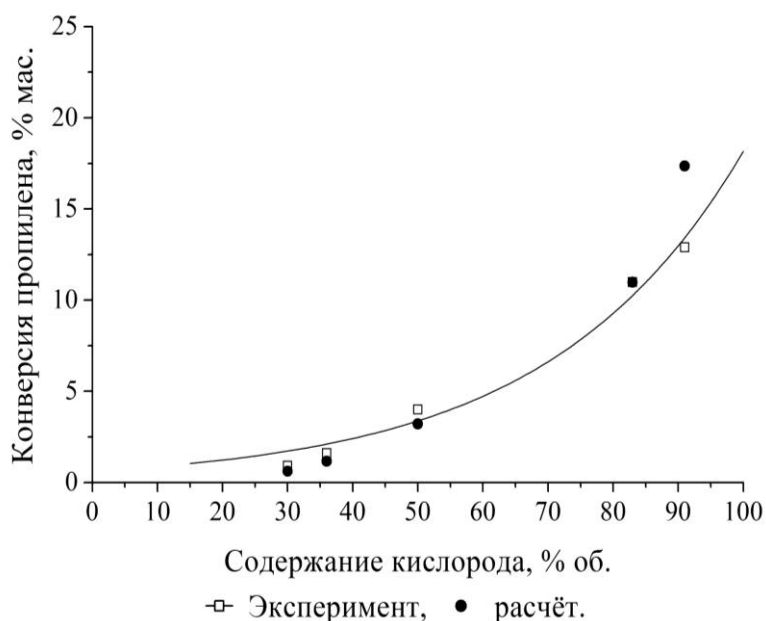
$$k_{эф} = 2k \cdot \frac{W_{yд}}{e_0 \cdot v_{дрейф} \cdot (E/n) \cdot N_L},$$

где  $k$  – константа скорости электронно-молекулярной реакции (расчёт),  $e_0$  – элементарный заряд электрона,  $v_{дрейф}$  – дрейфовая скорость электронов,  $E/n$  – приведенная напряженность электрического поля,  $N_L$  – число Лошмидта,  $W_{yд}$  – удельная мощность барьерного разряда.

Для решения системы кинетических уравнений использовали программный комплекс KINTECUS. Основным параметром модели являлась величина конверсии пропилена, наблюдаемая в экспериментах. Начальными условиями в каждой точке расчёта являлись концентрации кислорода и пропилена, значения эффективных констант скоростей

диссоциации молекул кислорода и пропилена, а также величина удельной мощности и время контакта исходной газовой смеси с разрядной зоной реактора.

Результаты моделирования проиллюстрированы на рисунке 5, где представлен график зависимости величины конверсии пропилена от концентрации кислорода в смеси. Из рисунка видно, что расчётные величины конверсии пропилена хорошо согласуются с экспериментальной зависимостью. Это позволяет сделать вывод о том, что механизм процесса окисления пропилена кислородом в барьерном разряде удовлетворительно описывается предложенным набором реакций. Выбор наиболее значимых реакций выполнен верно, а модель адекватно описывает экспериментальные результаты.



Предложенный подход может применяться при моделировании процессов окисления различных газообразных олефинов в плазме барьерного разряда с учётом проведения реакций в потоке, а также может быть полезен при разработке способов управления направлением реакций в низкотемпературной неравновесной плазме различных разрядов.

Рисунок 5 – Конверсия пропилена для смесей с различным содержанием кислорода

### Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда с добавкой октана, который обеспечивает условия для эффективного вывода продуктов из разрядной зоны реактора, предотвращая протекание характерных для плазмы процессов глубокого окисления и осмоления. Основными продуктами окисления олефинов являются соответствующие окиси, а также карбонильные и гидроксильные соединения.
2. На примере пропилена продемонстрирована возможность управления селективностью образования продуктов окисления олефинов. За счет изменения условий проведения эксперимента (состав исходной смеси, зазор реактора, параметры высоковольтных импульсов напряжения) можно в широком диапазоне варьировать направление протекания



процесса окисления. Определены условия получения окиси пропилена, обеспечивающие сравнимые с современными термokatалитическими методами характеристики процесса.

3. Впервые исследовано превращение окиси пропилена, ацетона и ацетальдегида под действием барьерного разряда в кислороде и аргоне. Установлено, что устойчивость исследованных соединений в кислороде убывает в ряду окись – ацетон – ацетальдегид, а в аргоне – в ряду окись – ацетальдегид – ацетон.

4. На основании экспериментальных результатов, литературных данных и теоретических расчетов предложен общий для газообразных и жидких олефинов механизм окисления в условиях барьерного разряда. Механизм включает диссоциацию кислорода под действием электронного удара, присоединение образующегося атомарного кислорода к двойной связи олефина с образованием бирадикала, который превращается в зависимости от параметров плазмы в конечные продукты, а также диссоциацию олефина под действием электронного удара с образованием алкенильного радикала.

5. Разработана простая модель процесса окисления пропилена в плазме барьерного разряда, основанная на совместном использовании дискретной модели разряда и кинетической модели процесса окисления пропилена, которая учитывает взаимосвязь его кинетики и физико-химических параметров плазмы в разрядных условиях, и адекватно описывает экспериментальные результаты.

Основные результаты работ по теме диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Очередько, А.Н. Окисление газообразных олефинов и гексена – 1 в плазме барьерного разряда / А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С. Щеголева, Е. Е. Сироткина // Физико – химическая кинетика в газовой динамике. – 2009. – Том 8. URL: <http://chemphys.edu.ru/issues/2009-8/articles/198/> (дата обращения 13.10.2015).

2. Очередько, А.Н. Окисление пропилена воздухом в барьерном разряде в присутствии октана / С.В. Кудряшов, А.Н. Очередько, Г. С. Щеголева, А. Ю. Рябов // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т.84. – №8. – С. 1339-1342.

3. Ochered'ko, 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. – V. 31. – P. 649-661.

4. Очередько, А.Н. Превращения олефинов в плазме барьерного разряда / А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С. Щеголева // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2. – Ч. 24. – С. 5382 – 5385.

5. Очередько, А.Н. К вопросу о механизме окисления олефинов в плазме барьерного разряда / А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Г. С. Щеголева, Е. Е. Сироткина //

Материалы VII международной конференции «Химия нефти и газа». 21 – 26 сентября 2009. – Томск, 2009. – С. 563-566.

6. Очередыко, А.Н. Окисление пропилена в плазме барьерного разряда в присутствии азота, гелия, аргона / А.Н Очередыко, С.В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Г. С. Щеголева, Е. Е. Сироткина // Материалы VII международной конференции «Химия нефти и газа». 21 – 26 сентября 2009. – Томск, 2009. – С. 653-656.

7. Очередыко, А.Н. Окисление пропилена воздухом в барьерном разряде / А.Н Очередыко, С.В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Г. С. Щеголева, Е. Е. Сироткина // Материалы XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». 11 – 13 мая 2011. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – Т 1. – С. 180-182.

8. Очередыко, А.Н. Использование диэлектрического барьерного разряда для получения окиси пропилена / А.Н Очередыко // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 110-летию со дня основания горно-геологического образования в Сибири. 2 – 7 апреля 2012. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – Т. 2 – С. 184-185.

9. Очередыко, А.Н. Моделирование процесса окисления пропилена в барьерном разряде / А.Н Очередыко, С.В. Кудряшов // Материалы XIII всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». 14 –17 мая 2012. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С. 83-84.

10. Очередыко, А.Н. Исследование и моделирование процесса окисления пропилена в диэлектрическом барьерном разряде / А.Н Очередыко, С.В. Кудряшов, Г. С. Щеголева // Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья: Материалы Всероссийской научно-практической конференции, посвященной 75-летию со дня рождения заслуженного деятеля науки РФ, профессора А.В. Кравцова, г. Томск, 1 – 3 октября 2013 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С.102-103.

11. Очередыко, А.Н. Окисление олефинов в плазме барьерного разряда / А.Н. Очередыко, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, Г.С. Щеголева // Химия нефти и газа: Материалы IX Международной конференции [Электронный ресурс]. – Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2015. – С. 725 – 729.

**Благодарности.** Автор выражает глубокую признательность научному руководителю канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Кудряшову С.В. за всестороннее внимание и содействие,

оказанные при работе над диссертацией, канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Щёголевой Г.С. и канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Рябову А.Ю. за важные замечания и предложения. Автор выражает большую благодарность инж. Савиных В.Ю. за помощь и ценные рекомендации по электрофизической части экспериментальной работы, а также всему коллективу Института химии нефти СО РАН за доброжелательность и поддержку.