ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ НЕФТИ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Очередько Андрей Николаевич

Окисление газообразных олефинов в плазме барьерного разряда

02.00.13 – «Нефтехимия»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
канд. хим. наук, ст. науч. сотр.
Кудряшов С. В.

Томск – 2015

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 4
ГЛАВА 1. Литературный обзор 7
ГЛАВА 2. Экспериментальная часть 20
2.1. Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов 20
2.2. Генераторы высоковольтных импульсов напряжения 22
2.3. Измерение электрических характеристик разряда 26
2.4. Анализ продуктов окисления газообразных олефинов, расчёт конверсии олефинов 28
2.5. Характеристика исходных компонентов 29
2.5.1. Получение олефинов 29
2.5.2. Получение окиси пропилена 29
2.6. Прочее оборудование 31
2.7. Программное обеспечение 31
2.8. Метрологическое обеспечение 32
ГЛАВА 3. Окисление пропилена и других газообразных олефинов в плазме барьерного разряда 33
3.1. Влияние параметров импульса напряжения и величины разрядного промежутка между электродами реактора на процесс окисления пропилена 33
3.2. Влияние кислорода в составе исходной смеси на процесс окисления пропилена 39
3.3. Определение колебательной температуры молекулярной составляющей плазмы в процессе окисления пропилена 44
3.4. Окисление пропилена воздухом 48
3.5. Влияние добавок азота на процесс окисления пропилена 49
3.6. Влияние добавок гелия и аргона на процесс окисления пропилена 53
3.7. Превращение окиси пропилена, ацетона и ацетальдегида в барьерном разряде в кислороде и аргоне 56
3.8. Влияние расхода октана на процесс окисления пропилена 58
3.9. Сравнительный анализ процесса окисления различных олефинов в барьерном разряде 61
3.10. Заключение 64
Глава 4. Моделирование процесса окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда 66
4.1. Возможный механизм окисления пропилена в барьерном разряде 66

4.2. Моделирование процесса окисления пропилена в барьерном разряде 71
4.3. Заключение 79
Выводы 80
ЛИТЕРАТУРА 81

Введение

Окиси газообразных олефинов, в частности, окись пропилена, являются ценнейшим химическим сырьем основного органического синтеза, которое используется для производства этиленгликоля, ПАВ, детергентов, растворителей, антифризов, полиуретановой пены, фумигантов для сельского хозяйства, стерилизаторов для медицинского оборудования и приборов, а также косметики [1, 2]. Для их синтеза используются в основном каталитические методы. Например, основным способом получения окиси пропилена является гидропероксидный с выходом окиси до 99% [3]. Однако существенными недостатками данного метода являются сложности регенерации гомогенного катализатора. В связи с этим поиск альтернативных способов получения окисей газообразных олефинов остаётся весьма актуальным.

В последнее время всё большее внимание привлекают способы получения различных веществ с использованием плазмохимии. Их преимущество заключается в получении сверхравновесной концентрации активных частиц (возбуждённых молекул, радикалов, ионов) в объёме плазмы, что позволяет проводить реакции 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 позволяет обрабатывать сырьё при атмосферном давлении и комнатной температуре в установках проточного типа.

Барьерный разряд хорошо изучен и его широко используют для создания низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении [1, 4, 5]: реализован промышленный способ получения озона из молекулярного кислорода в барьерном разряде [6, 8]; серьезные результаты получены при использовании плазмы барьерного разряда для очистки отходящих газов, водных сред от органических загрязнителей; с его помощью получают полимерные пленки и модифицируют поверхности различных материалов [1– 31] и т.д.

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 из-за недостатка данных по механизмам и кинетике превращений органических соединений. Это, как правило, связано с низкой селективностью протекающих реакций, осмолением и глубокой деструкцией молекул [29 – 31]. Однако интерес исследователей к использованию различных разрядов, в частности, барьерного, для

переработки органического сырья не ослабевает, и поиск способов управления реакциями в неравновесной плазме не теряет своей актуальности.

Данная работа посвящена исследованию процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда преимущественно на примере пропилена.

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 работы:

1. Впервые изучены закономерности окисления газообразных олефинов (этилена, пропилена, бутилена) кислородом в барьерном разряде в присутствии октана. Основными продуктами являются окиси (этилен – 10,4, пропилен – 45,0, бутилен – 40,8 % об.), карбонильные и гидроксильные соединения. Продукты глубокого окисления и осмоления не обнаружены.
2. Показана возможность управления селективностью образования продуктов реакции за счет изменения условий проведения экспериментов (геометрия реактора, состав исходной смеси, расход октана, 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 присоединении по двойной связи олефина с образованием промежуточного соединения и далее его превращение в основные продукты. Использование расчётных параметров плазмы при анализе экспериментальных данных позволило объяснить основные закономерности процесса окисления пропилена в плазме барьерного разряда.
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 и позволяющую оценить эффективную константу скорости диссоциации молекул исходной смеси под действием электронного удара, а также модель химической кинетики для случая реактора идеального вытеснения.

Защищаемые положения:

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.

Практическая значимость: Полученные данные необходимы 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.

Апробация результатов: 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. (г. Томск), на V Всероссийской конференции молодых учёных «Физика и химия высокоэнергетических систем» в 2009 г. (г. Томск), на международных конференциях «Химия нефти и газа» в 2009, 2012 и 2015 гг. (г. Томск), на Международном симпозиуме имени академика М.А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» в 2012 г. (г. Томск), на V Всероссийской конференции молодых учёных «Материаловедение, технологии и экология в 3-м тысячелетии» в 2012 г. (г. Томск), на Всероссийской научной школе-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» в 2012 г. (г. Томск), Всероссийской научно-практической конференции «Современные технологии и моделирование процессов переработки углеводородного сырья» в 2013 г. (г. Томск).

Публикации: По результатам исследования опубликовано 4 статьи, в том числе три в журналах перечня ВАК и одна в зарубежном издании, а также материалы 14 и тезисы 1 доклада на конференциях и симпозиумах Международного, Всероссийского и регионального уровней.

Структура и объём работы: диссертационная работа представлена введением, 4 главами, выводами и списком литературы из 113 наименований на 89 страницах и содержит 18 таблиц и 25 рисунков.

Глава 1. Литературный обзор

Окисление олефинов в низкотемпературной плазме

В данной главе приведён обзор литературных данных, касающихся плазмохимических процессов окисления олефинов в различных разрядах, в частности, в барьерном электрическом разряде.

Традиционные способы окисления органического сырья требуют, как правило, использования достаточно высоких температур, катализаторов и давления. Возможности существующих технологий, основанных на таких процессах, в значительной мере исчерпаны, что заставляет искать новые нестандартные решения. В этом аспекте большое внимание исследователей привлекает плазмохимия. В отличие от традиционных химических процессов плазмохимические реакции имеют специфические особенности, обусловленные тем, что для получения плазмы и инициирования химических процессов необходимы источники нетепловой энергии, носителями которой являются ускоренные электроны.

Можно выделить три основных этапа в инициировании и протекании плазмохимических реакций. На начальном этапе энергия от внешнего источника передается в газ через электронную компоненту плазмы. Далее электронный газ передает полученную энергию тяжелым частицам в процессах нагрева, возбуждения внутренних степеней свободы атомов и молекул, ионизации, диссоциации. Таким путём происходит перераспределение энергии внешнего источника между электронами и тяжелыми частицами и создаются химически активные частицы (атомы, радикалы и т.д.). Обычно доля энергии, расходуемая на нагрев газа (особенно в неравновесных условиях), мала и в основном тратится на возбуждение внутренних степеней свободы атомов и молекул. На третьем этапе происходит взаимодействие образованных активных частиц между собой или с нейтральными молекулами.

Таким образом, процессы в химически активной плазме обусловлены присутствием трех групп частиц: заряженных, возбужденных и нейтральных (исходные вещества, атомы, радикалы, продукты промежуточных реакций). Роль электронной компоненты плазмы в инициировании реакций является определяющей.

Наличие набора реакционно-способных частиц и большая плотность энергии приводят к многоканальности плазмохимических процессов. Т.е. в зависимости от параметров плазмы могут реализовываться те или иные направления протекания химических процессов. Применительно к задачам прикладной плазмохимии интерес представляют и реакции, протекающие с большей селективностью в мягких условиях. Для выбора таких реакций необходимы знания по механизмам их протекания.

Однако, несмотря на большой интерес к плазмохимическим процессам во всём мире, работ, посвящённых изучению механизмов плазмохимических реакций, в особенности с участием органических соединений, крайне мало. Это связано, по-видимому, с тем, что плазмохимические реакции протекают с очень большой скоростью, и обнаружение и фиксация промежуточных продуктов весьма затруднительны. В литературном обзоре проанализированы работы авторов, которые уделяют внимание этому вопросу.

При обсуждении механизма окисления углеводородов кислородом в барьерном разряде использованы накопленные знания о превращениях молекулярного кислорода в барьерном разряде [8] и его взаимодействии с молекулами предельных и непредельных углеводородов.

Работы [32 – 37] посвящены окислению предельных углеводородов в плазме барьерного разряда. Согласно приведённым в них данным, реакция окисления предельных углеводородов имеет радикальный характер. Её инициирование связано с образованием атомарного кислорода в основном $O(^3P)$ или возбуждённом $O(^1D)$ состояниях под действием электронного удара [8]:

$$\begin{aligned} &O_2 + e \rightarrow 2O(^3P) + e \\ &O_2 + e \rightarrow O(^3P) + O(^1D) + e \end{aligned} \qquad (1)$$

Под действием электронного удара также возможно возбуждение молекулы алкана с образованием алкильного радикала и атомарного водорода [35, 36]:

$$RH + e \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet} + e \qquad (2)$$

Рост цепи в основном обусловлен взаимодействием атомарного кислорода и молекулы алкана с образованием алкильного и гидроксильного радикалов [37 – 39]:

$$O(^3P) + RH \rightarrow R^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad (3)$$

Основной реакцией обрыва цепи является реакция диспропорционирования образующихся алкилперекисных радикалов с образованием соответствующих карбонильных и гидроксильных соединений [40]:

$$\begin{aligned} &R^{\bullet} + O_2 \rightarrow RO_2^{\bullet} \\ &2RO_2^{\bullet} \rightarrow RO + ROH + O_2 \end{aligned} \qquad (4)$$

Представленный механизм окисления предельных углеводородов в барьерном разряде относится как к жидкой, так и к газовой фазам.

Окисление олефинов в барьерном разряде из-за наличия двойной связи в молекуле носит более сложный характер по сравнению с предельными углеводородами.

Как мы отмечали ранее, работ по окислению олефинов в барьерном и других разрядах, где авторы уделяли бы внимание механизму процесса окисления, очень мало. Однако, работы по изучению реакции присоединения атомарного кислорода к олефинам в последнее десятилетие

публикуются постоянно. Результаты этих исследований представляют интерес для понимания механизма окисления олефинов в плазме барьерного разряда. Нами сделан анализ таких работ.

Важные исследования механизма присоединения атомарного кислорода по двойной связи молекулы олефина выполнены группой канадских учёных во главе с Р. Цветановичем [41 – 49]. Авторы отмечают, что при синтезе атомарного кислорода разрядным методом возникают сложности интерпретации результатов экспериментов за счёт взаимодействия молекулярного кислорода с различными радикалами, образующимися в ходе экспериментов. Поэтому для получения атомарного кислорода они использовали метод фоторазложения диоксида азота или закиси азота в присутствии паров ртути.

В работе [41] исследовали реакцию присоединения атомарного кислорода в основном состоянии по двойной связи этилена. Изучена кинетика реакции и приведено брутто-уравнение процесса присоединения атомарного кислорода к этилену:

$$\begin{aligned}&1{,}38C_2H_4 + O \rightarrow 0{,}50CO + 0{,}15CH_3CHO + 0{,}20C_2H_5CHO + 0{,}05C_3H_7CHO + \\ &+ 0{,}03C_2H_4O + 0{,}04CH_2CO + 0{,}09H_2 + 0{,}11CH_4 + 0{,}17C_2H_6 + 0{,}17C_3H_8\end{aligned} \quad (5)$$

В продуктах реакции обнаружены альдегиды (уксусный, пропионовый, следовое количество муравьиного), а также окись углерода, метан, этан, пропан, бутан, водород.

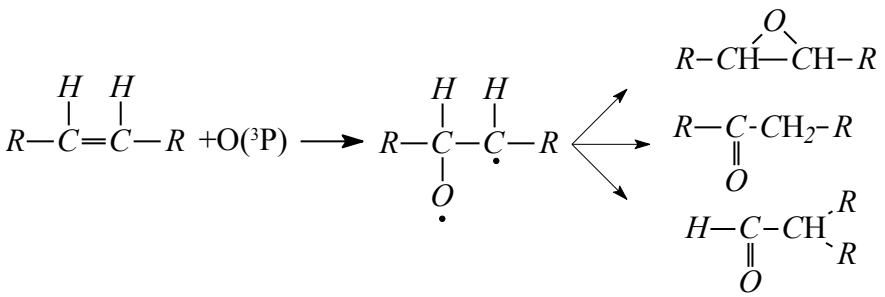
На основании полученных экспериментальных результатов предложен механизм присоединения атомарного кислорода к двойной связи этилена. Атомарный кислород присоединяется к этилену с образованием промежуточного соединения, имеющего избыточную энергию, которое далее превращается в конечные продукты:

$$C_2H_4 + O \rightarrow C_2H_4O^* \rightarrow \text{продукты} \quad (6)$$

Авторы отмечают, что образование ацетальдегида и этиленоксида свидетельствует о присоединении атомарного кислорода напрямую по двойной связи этилена. Наличие в продуктах CO, CH_4, H_2 показывает, что наряду с присоединением атомарного кислорода по двойной C=C связи существует и фрагментация энергетически обогащённой молекулы промежуточного соединения.

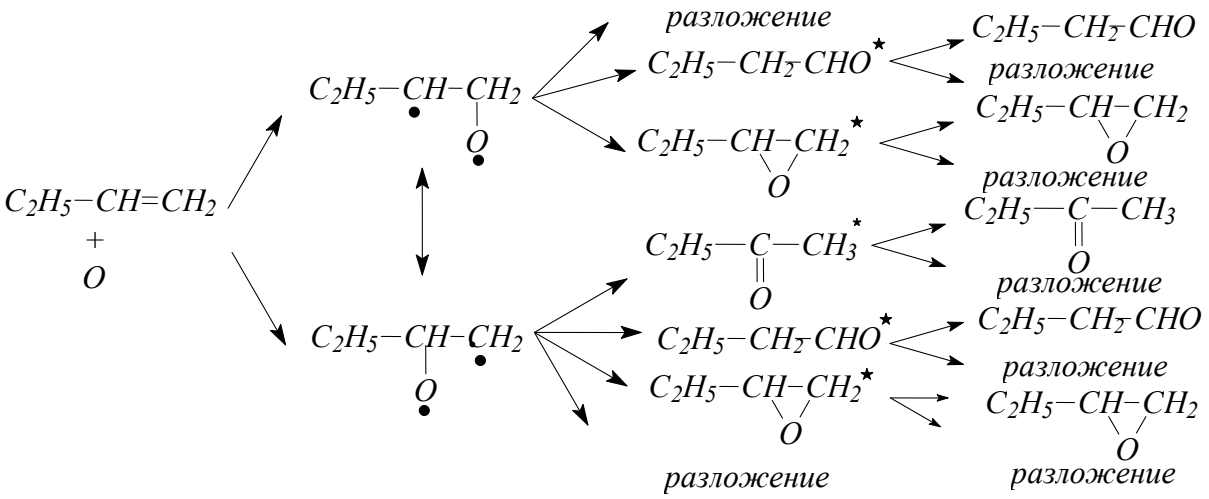
Аналогичный подход к пониманию механизма реакции предложен в работах [42, 43].

На основании полученных результатов, приведённых в работах [41 – 43], авторами предложен механизм окисления олефинов атомарным кислородом. Согласно этому механизму, атомарный кислород в основном состоянии (^3P) преимущественно присоединяется к менее замещённому (с меньшей электронной плотностью) атому углерода при двойной связи с образованием триплетного радикала, из которого затем образуются соответствующие окиси и карбонильные соединения:



Возможные каналы дезактивации триплетного радикала теоретически оценивались в работах [44, 45]. Авторы полагают, что триплетный радикал может дезактивироваться в стабильные соединение двумя путями: 1) с образованием соответствующего эпоксида без внутренней молекулярной перегруппировки за исключением частично ограниченного вращения вокруг первоначальной двойной связи C=C; 2) с образованием карбонильных соединений в результате миграции атома водорода или радикала от атома углерода, несущего атом кислорода, к другому атому углерода первоначальной двойной связи. Отмечается, что молекулы образующихся продуктов (окисей и карбонильных соединений) являются энергетически обогащёнными и могут стабилизироваться с деструкцией или без неё.

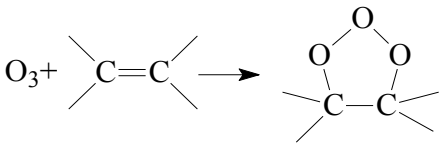
Механизм, включающий триплетный бирадикал, обсуждается этими авторами и в более поздних публикациях [46 – 48]. Так, в работах [46, 47] авторы установили, что при фотоокислении бутена, изо-бутена и пентена-1 образуются соответствующие окиси и карбонильные соединения, соответствующие присоединению атомарного кислорода в основном состоянии по двойной связи олефинов (на примере бутена-1):



В работе [46] в отличие от ранее упомянутых работ, где вводили «чистый» атомарный кислород в реакционный сосуд, окисление бутена-1 проводили молекулярным кислородом, активированным микроволновым электрическим разрядом. Авторы [45] обращают внимание на сложность интерпретации полученных результатов. В отличие от окисления атомарным кислородом, при использовании молекулярного происходит образование продуктов глубокой

фрагментации исходной молекулы бутена-1 – этанола, ацетальдегида и метанола. Кроме того, среди продуктов обнаружено небольшое количество озонида, что указывает на образование и участие в процессе окисления озона:

$$O_2+O(^3P)+M \rightarrow O_3+M$$



(9)

озонид

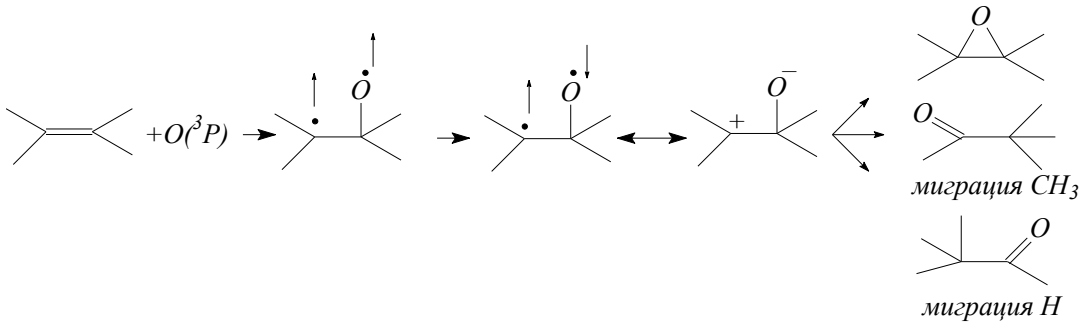
Однако в более поздних работах по исследованияю процесса окисления олефинов молекулярным кислородом в низкотемпературной плазме об образовании озона или озонидов не сообщается [1, 2, 50 – 55].

С целью уменьшения до минимума возможности протекания реакций стабилизации триплетного кислородсодержащего бирадикала путём деструкции исходной молекулы в работах [48, 49] авторами изучался процесс окисления олефинов атомарным кислородом при температуре жидкого азота (77 К). Показано, что основными продуктами также являются соответствующие окиси олефинов и карбонильные соединения (альдегиды), обнаружены незначительные количества кетонов (для пропилена, бутилена и изобутилена) и следовые количества муравьиного альдегида для случая окисления этилена. Полученные результаты полностью объясняются предложенным выше механизмом реакции окисления. Данный механизм по мнению авторов применим равно для реакций присоединения O (^{3}P) к олефинам в газовой, жидкой и твердой фазах.

На основании полученных результатов авторы работы [50] внесли некоторые уточнения общепринятого механизма окисления олефинов атомарным кислородом. Объектами их исследования были циклогексен, октен, 2,3-диметил-2-бутен, норборнен, норборнадиен. Все эксперименты были проведены в интервале температур -42 – -78 ºС и давлений 2 – 4 Торр. Атомарный кислород получали микроволновым облучением смеси кислорода и гелия. В составе продуктов обнаружены соответствующие окиси, карбонильные и гидроксильные соединения. Кроме того, отмечено, что для реакций окисления атомарным кислородом, протекающих в газовой фазе, характерна глубокая фрагментация и перегруппировка исходной структуры олефинов. По мнению авторов это указывает на то, что промежуточные соединения, образующиеся в ходе реакции, обогащены энергией.

На основании анализа продуктов окисления авторы предполагают, что триплетный радикал, образующийся в результате присоединения атомарного кислорода по двойной связи олефина в соответствии с ранее предложенным механизмом, претерпевает

интеркомбинационную конверсию с образованием синглетного радикала, который может перегруппироваться в интермедиат цвиттер-ионного характера:



(10)

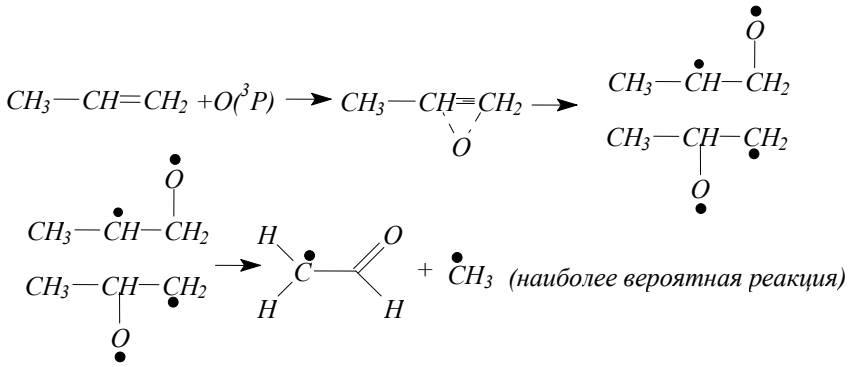
Авторы обращают внимание на то, что озон, неизбежно загрязняющий полученный в микроволновой O_2/He плазме атомарный кислород, не участвует в образовании окисей олефинов, что было показано в дополнительных контрольных экспериментах по озонолизу октена.

В последние годы благодаря быстрому развитию квантовой химии и прогрессу вычислительной техники стали возможны теоретические исследования механизмов многих реакций, в частности, окисления предельных и непредельных углеводородов. Существует достаточное количество подходов и прикладных программ для квантово-химических расчётов. Например, с помощью программного пакета для квантово-химических расчётов Gaussian [56] реализуются различные методы молекулярной механики, полу- и неэмперические методы, методы теории функционала плотности. для установления структуры и свойств молекулярных систем.

Реакции присоединения атомарного кислорода к этилену, пропилену, изобутилену изучались квантово-химическими методами в работах [57 – 59]. В работе [57] авторы изучали реакцию взаимодействия атомарного кислорода O (^{3}P) с молекулой этилена. Установлено, что начальной стадией процесса окисления этилена является присоединение атомарного кислорода O(^{3}P) по двойной связи молекулы олефина с последующим образованием радикалов $CH_3^{\bullet} + {}^{\bullet}CHO$ и $H^{\bullet} + {}^{\bullet}CH_2CHO$. Эти результаты хорошо согласуются с литературными данными [41, 42].

Реакции атомарного кислорода с пропиленом и изобутиленом теоретически исследовались в работах [58, 59] с помощью неограниченного метода Мёллера-Плессета с учётом поправок второго порядка (UMP2). Данный метод широко используется в квантово-химических расчётах и позволяет рассчитывать и оптимизировать равновесную геометрию исходных молекул, интермедиатов, переходных комплексов. Применяя набор базисных функций 6-311G**, авторы [58] показали, что атомарный кислород присоединяется к обоим

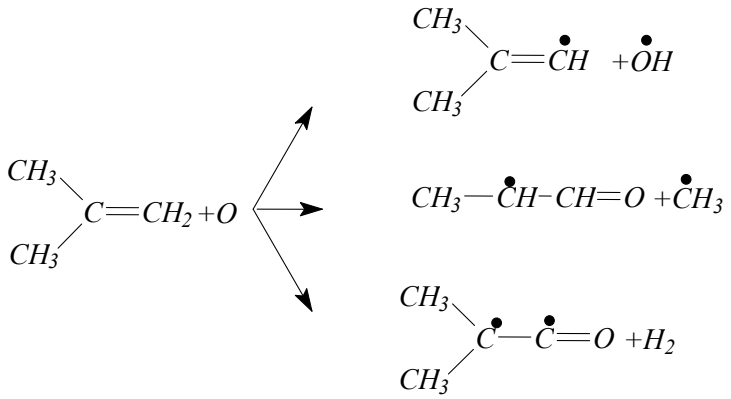
атомам углерода при двойной связи с равной вероятностью с образованием триплетного бирадикала:



(11)

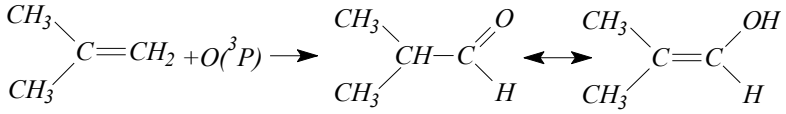
Далее наиболее вероятно идет отщепление метильного радикала от триплетного радикала с образованием интермедиата с общей формулой $^{\bullet}CH_2C(O)H$, что согласуется с данными работы [57], где сообщается о взаимодействии атомарного кислорода с этиленом, в основном сопровождаемое образованием радикала с карбонильной группой.

Согласно расчётам, проведенным в работе [59], атомарный кислород предпочтительнее присоединяется к менее замещённому атому углерода двойной связи. При этом основными предшественниками продуктов являются радикалы $(CH_3)_2C={}^{\bullet}CH$, $CH_3{}^{\bullet}CHCHO$, $(CH_3)_2{}^{\bullet}C{}^{\bullet}CO$:



(12)

Авторами обсуждается возможный механизм образования бутенолов в пламени изобутена, который также не противоречит уже описанному нами механизму присоединения атомарного кислорода к двойной связи. Отмечается, что бутенолы могут образовываться по трём каналам. Канал с наиболее низким энергетическим барьером – это кето-енольная таутомерия изобутаналя в изобутенол:



(13)

Таким образом, из рассмотренных литературных данных видно, что предложенный авторами в значительном числе экспериментальных и теоретических работ механизм

присоединения атомарного кислорода по двойной связи олефинов позволяет хорошо объяснить образование продуктов окисления и считается общепринятым.

Далее проанализируем работы по окислению олефинов в плазме различных разрядов, в частности, барьерного. Но прежде приведём общую информацию, касающуюся барьерного разряда.

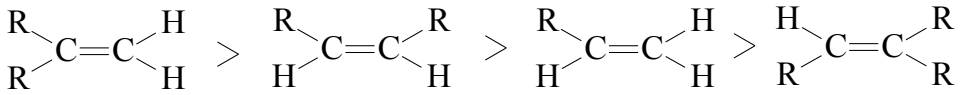
Под барьерным разрядом понимают разряд, возникающий в газе под действием приложенного к электродам напряжения, при этом хотя бы один из электродов должен быть покрыт слоем диэлектрика. Современное понимание природы барьерного разряда достаточно полно отражено в работах [6, 60 – 63]. Барьерный разряд состоит из большого числа микроразрядов, распределенных по всей площади электродов, в них происходит перенос заряда. Время жизни микроразряда имеет величину порядка 10^{-8} с. В каналах микроразрядов возникает неравновесная плазма, свойства которой определяются сильным различием поступательной температуры (кинетической энергии) электронов и остальных частиц. Наличие диэлектрика на поверхности электродов ограничивает величину протекающего между ними тока, что приводит к расходу энергии электронов в основном на возбуждение внутренних состояний молекул (вращательных, колебательных, электронных). Кроме того, низкая скорость колебательно-поступательной релаксации колебательно-возбуждённых частиц [63] способствует их накоплению до сверхравновесных для данной температуры концентраций, а также сохранению низкой температуры газа. Энергия электронов в плазме барьерного разряда в среднем находится в диапазоне 1-10 эВ [6]. Эта энергетическая область идеальна для «мягкого» разрушения химических связей молекул. Приведённые свойства плазмы барьерного разряда обеспечивают уникальную возможность осуществления реакций с высокой энергией активации при атмосферном давлении и температуре окружающей среды в одну стадию. Кроме того, не требуется предварительной подготовки сырья, использования специальных реагентов, катализаторов. Реакции протекают без разогрева реакционной смеси, не нанося экологического урона окружающей среде.

Рассмотрим примеры использования неравновесной плазмы различных разрядов для обработки углеводородов.

Авторы работы [51] изучали влияние температуры и расхода кислорода на реакцию окисления жидких олефинов C_8 – C_{14} атомарным кислородом в условиях плазмы радиочастотного и высоковольтного тлеющего разряда. Максимальная величина конверсии для различных олефинов лежит в пределах от 27 % мас. (2,4,4-триметилпентен-1) до 99 % мас. (2-метилнонен-1). Показано, что с увеличением расхода кислорода и температуры наблюдается снижение конверсии олефинов, однако высокая селективность образования окисей олефинов и карбонильных соединений (альдегидов и кетонов) сохраняется. Карбоксильные соединения и

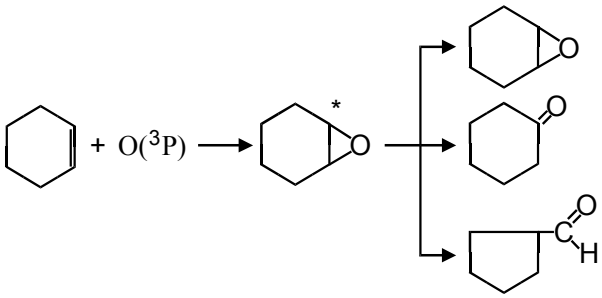
продукты фрагментации молекул исследуемых олефинов обнаружены в следовых количествах, образования смолистых отложений не наблюдается.

При исследовании скорости реакции окисления олефинов различного строения в жидкой фазе авторы обнаружили её зависимость от размера и расположения алкильных заместителей у олефиновых атомов углерода. Исходя из общепринятого механизма (см. выше), наличие алкильных групп у атомов углерода двойной связи должно улучшать стабилизацию образующегося бирадикала. Однако с ростом размеров алкильной группы при двойной связи происходит снижение скорости реакции окисления из-за стерических затруднений атаки двойной C=C связи атомарным кислородом, а исследованные олефины по скорости окисления располагаются в ряд:



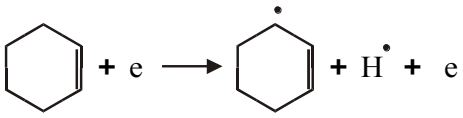
В работах [40, 52, 53] авторы изучали окисление циклогексена молекулярным кислородом в смесях с различными алканами в барьерном разряде. Данные работы интересны тем, что на основании анализа экспериментальных результатов авторами предложен возможный механизм образования продуктов окисления жидких олефинов.

Основными продуктами реакции окисления являются окись циклогексена и циклогексанон, в незначительных количествах бициклогексенил, непредельные спирты и кетоны. Окисление смесей циклогексена с алканами приводит к образованию тех же продуктов, что и при окислении индивидуальных олефинов [52]. Установлено, что снижение парциального давления циклогексена практически не влияет на выход циклогексанона, но приводит к увеличению выхода окиси циклогексена (до 75 % мас.) и уменьшению суммарного выхода циклогексенона, циклогексенола и бициклогексенила [53]. На основании полученных результатов авторами предложен возможный механизм окисления циклогексена, который позволяет объяснить образование всех идентифицированных продуктов. Механизм включает два направления протекания реакции, первое из которых приводит к образованию, в основном, окиси циклогексена, а второе – циклогексенона, циклогексенола и бициклогексенила. По первому направлению атомарный кислорода в основном состоянии (^3P), образующийся по реакции (1) под действием электронного удара в барьерном разряде, присоединяется по двойной связи олефина с образованием колебательно-возбуждённой молекулы эпоксида, которая далее либо стабилизируется, либо изомеризуется в циклогексанон и циклопентилметаналь по схеме:



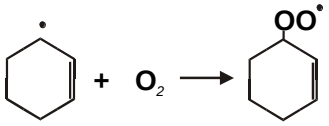
(14)

Окисление циклогексена по второму направлению, происходит по радикально-цепному механизму. Основным первичным актом, инициирующим реакцию окисления циклогексена, является образование циклогексенильного радикала по реакции:

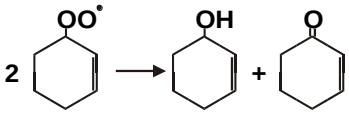


(15)

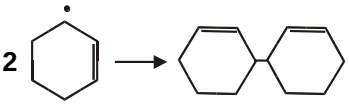
По аналогии с реакцией окисления алканов в плазме барьерного разряда [40] образование циклогексенона, циклогексенола происходит по типу реакций (3, 4):



(16)



(17)



(18)

Бициклогексенил образуется путём рекомбинации циклогексенильных радикалов.

Окислению газообразных олефинов в плазме барьерного разряда посвящены работы [1, 2, 54, 55]. Целью работы [1] было установление оптимальных параметров процесса окисления этилена, при которых наблюдается максимальный выход окиси. Изучалось влияние молярного соотношения кислород – этилен и параметров эксперимента (расход смеси газов, характеристики импульса напряжения, величина зазора в реакторе) на процесс окисления этилена. В продуктах обнаружены этиленоксид (основной продукт), а также CO, CO_2, водород, метан, этан, ацетилен и следы пропана. Видно, что наблюдается высокая деструкция исходной молекулы этилена. Максимальный выход окиси этилена 5,6 % получен при обработке смеси этилена и кислорода в молярном соотношении 1 : 1 и расходе 50 $см^3$/мин в реакторе с зазором между электродами 10 мм. Частота повторения импульсов напряжения составила 500 Гц, амплитуда – 19 кВ. Реактор имел плоскопараллельное расположение покрытых диэлектриком (акрил) электродов. Энергозатраты на образование одной молекулы этиленоксида составили

$6{,}07 \cdot 10^{-16}$ (Вт·с)/молек. или 2306,6 кВт·ч/кг. Возможно, значительная величина энергозатрат связана с зазором в реакторе и затратами энергии, которые необходимы для формирования и поддержания барьерного разряда в указанных условиях. При уменьшении величины зазора с 14 до 10 мм происходит увеличение выхода этиленоксида с 2,5 до 5,3 %. К сожалению, в работе нет обсуждения результатов по энергетическим затратам.

В работе [2] изучалась реакция окисления пропилена в газовой фазе в условиях барьерного разряда с целью получения максимального выхода окиси пропилена. Исследовалось влияние амплитуды импульсов напряжения и величины зазора в реакторе на конверсию пропилена и селективность образования продуктов. Эксперименты проводили в реакторе с коаксиальным расположением покрытых стеклом электродов с величиной зазора между ними от 0,6 до 3 мм. Условия экспериментов: молярное соотношение кислорода и пропилена 200 : 1, расход смеси газов 160,8 мл/мин, частота повторения импульсов напряжения 1380 Гц. В качестве основных продуктов были идентифицированы окись пропилена, ацетальдегид и пропионовый альдегид, а также в незначительных количествах ацетон, метанол, углекислый газ, акролеин и этанол. Установлено, что с увеличением амплитуды импульса напряжения конверсия пропилена возрастает, а селективность образования окиси пропилена проходит через максимум в 34,8 % (таблица 1).

Таблица 1 – Конверсия пропилена и селективность образования некоторых продуктов его окисления [2]

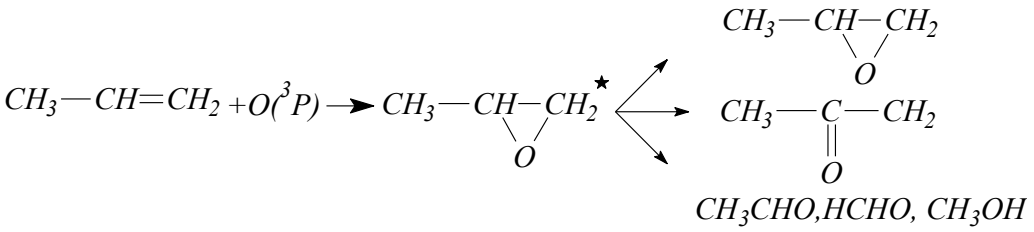
Напряжение, кВ	Конверсия пропилена, % мас.	Селективность образования некоторых продуктов, % мас.			
		Окись пропилена	Ацетон	Метанол	CO_2
15,8	0,60	27,7	0,0	3,7	0,0
17,2	3,91	33,7	1,6	2,9	0,0
18,5	18,9	34,8	1,7	2,2	6,2
20,0	57,8	30,5	1,9	3,1	12,8
21,0	81,6	30,6	1,9	3,9	25,4
21,5	81,7	30,3	2,1	4,0	36,0
22,3	85,0	23,8	1,9	5,5	60,0
22,6	87,3	19,8	2,0	4,0	65,3
22,9	92,51	11,0	1,5	3,2	78,8

Следует отметить, что при высоких амплитудах импульса напряжения наблюдается значительное образование CO_2 за счёт глубокого окисления пропилена в избытке кислорода.

Селективность образования метанола и ацетона практически не зависит от амплитуды импульса напряжения и не превышает 5,5 и 2,1 %.

При изменении зазора в реакторе с 0,6 до 3 мм конверсия пропилена снижается с 80 до 5 %, но такое резкое снижение конверсии авторы не объясняют. Из работы не ясно, почему был использован значительный избыток кислорода – 1:200. Возможно, это связано с тем, что авторы разрабатывали методику утилизации пропилена из отходящих газов каких-то производств. Следует отметить, что авторы обеих работ [1, 2] не касаются механизма процесса.

В работах [54, 55] при исследовании процесса окисления пропилена и изобутилена кислородом в барьерном разряде основными продуктами окисления олефинов также являются соответствующие окиси, карбонильные и гидроксильные соединения. Образование идентифицированных продуктов, по мнению авторов, также можно объяснить механизмом, который включает по аналогии с предложенным в [52, 53] стадию присоединения атомарного кислорода по двойной связи с образованием колебательно-возбуждённой молекулы эпоксида и дальнейшей её стабилизации или деструкции:



(19)

Авторы отмечают, что в отличие от реакции окисления циклогексена [53] в процессе окисления пропилена и изобутилена происходит заметная деструкция молекулы олефина, что приводит к образованию ацетона, метанола и формальдегида. Вместе с тем, в продуктах реакции не были обнаружены CO, CO_2, кислоты и смолистые вещества. В данной работе, к сожалению, не изучена зависимость реакции окисления олефинов в барьерном разряде от параметров эксперимента, что позволило бы разработать подходы к оптимизации процесса и определить наилучшие условия образования окисей олефинов.

Рассмотрим традиционные способы получения окиси пропилена.

В настоящее время окись пропилена в промышленных масштабах получают каталитическими методами, в основном с помощью Халкон-процесса (с использованием органических перекисей) и гидропероксидным (с помощью перекиси водорода). В гидропероксидном методе селективность образования окиси пропилена достигает 90 – 99 %, а конверсия пропилена поддерживается в пределах 15 – 20 % [3]. Высокий выход окиси достигается селективной реакцией перекиси водорода с двойной связью олефина в присутствии катализатора. Однако высокая стоимость перекиси водорода и её взрывоопасность являются

недостатками данного метода и до сих пор делают поиски дешёвых способов получения окиси пропилена актуальными.

Наибольшее внимание привлекают газофазные каталитические процессы, т. к. технологически являются более удобными. Например, использование кислорода и серебросодержащего катализатора, модифицированного различными добавками, позволяет достигать 14 % мас. конверсии пропилена и 34–53 % мас. селективности образования окиси пропилена [64, 65]. Использование воздуха в качестве окислителя, серебро- или золотосодержащих катализаторов приводит к образованию окиси пропилена с селективностью 18–30 % мас. при конверсии пропилена 1.5 – 12 % мас. [66–68]. Наряду с окисью пропилена образуются ацетальдегид, пропаналь, ацетон, акролеин, метанол, этанол.

Сравнивая приведённые примеры каталитических способов получения окиси пропилена и способы получения окисей олефинов в плазме различных разрядов в работах [1, 2, 52 – 55], следует отметить, что основным продуктом окисления во всех случаях являются окиси олефинов. Однако все перечисленные каталитические методы имеют ряд недостатков, связанных с необходимостью подготовки и регенерации катализаторов, использования высоких температур (150–400°C).

Таким образом, из рассмотренных литературных данных видно, что реакции окисления олефинов являются предметом изучения значительного числа исследователей. Процесс получения окиси пропилена плазмохимическим методом весьма перспективен для разработки промышленного процесса, т.к. не требует предварительной подготовки сырья, использования катализаторов и повышенных давлений и температур, осуществляется в одну стадию. При этом практически отсутствует разогрев реакционной среды. Тем не менее, несмотря на большой интерес исследователей к плазмохимическим процессам, до сих пор нельзя говорить о разработке приемлемого метода получения окиси пропилена с использованием плазмы, т.к. полученные результаты невозможно осмыслить с единых позиций, в связи с тем, что они получены в разных экспериментальных условиях. В связи с этим целью данной работы явилось изучение закономерностей процесса окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда, определение оптимальных условий получения окиси пропилена, обоснование возможного механизма реакции, а также разработка подхода к моделированию процесса окисления газообразных и жидких олефинов в плазме барьерного разряда.

Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе представлены методики проведения экспериментов и анализа смесей продуктов, характеристики исходных веществ и используемого оборудования, экспериментальная установка, а также программные продукты, которые использовались для расчётов.

2.1. Экспериментальная установка и методика проведения экспериментов

Эксперименты по окислению газообразных олефинов в барьерном разряде проводились в плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции. Конструкция реактора позволяла эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда и подробно описана в [40]. В работе использовались газы: гелий (чистота 99,995%, ТУ 0271-135-31323949-2005), аргон (чистота 99,998%, ТУ 2114-005-05798345-2009), кислород (чистота 99,7%, ГОСТ 5583-78), азот (чистота 99,6%, ГОСТ 9293-74)

На рисунке 1 показаны схема и внешний вид плазмохимического газоразрядного реактора. Реактор представляет собой две коаксиально расположенные трубки, изготовленные из стекла пирекс, с зазором между ними 1 мм. Внутренняя трубка, которая служит высоковольтным электродом (1), запаяна снизу и заполнена насыщенным при комнатной температуре раствором NaCl. В раствор помещён медный электрод (2) диаметром 3 мм, на который подаются высоковольтные импульсы, формируемые генератором. Внешний заземленный электрод (3) изготовлен из алюминиевой фольги (толщина 0,120 – 0,180 мм, ГОСТ 745-2003), охлаждается водопроводной водой через змеевик. Смесь паров жидкого углеводорода (октан марки Ч (ТУ 6-09-3748-74)) и газов (газообразный олефин и кислород) подаётся в разрядный промежуток (4) через входной штуцер (5). В разрядном промежутке между электродами формируется барьерный разряд, под воздействием которого происходят химические превращения газов и паров жидкого углеводорода.

На рисунке 2 представлена схема экспериментальной установки для окисления газообразных олефинов. Установка разработана на основе использованной в работе [40] установки путём её модификации для работы с газообразными олефинами.

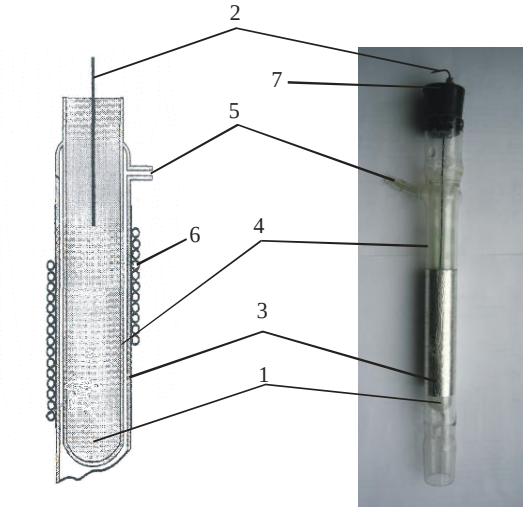


Рисунок 1 – Схема и внешний вид плазмохимического реактора с барьерным разрядом. 1 – высоковольтный электрод (насыщенный при комнатной температуре раствор NaCl), 2 – медный проводник, 3 – заземленный электрод, 4 – разрядный промежуток, 5 – входной штуцер, 6 – охлаждающий змеевик (на фото не показан), 7 – изолирующая пробка (на схеме не показан).

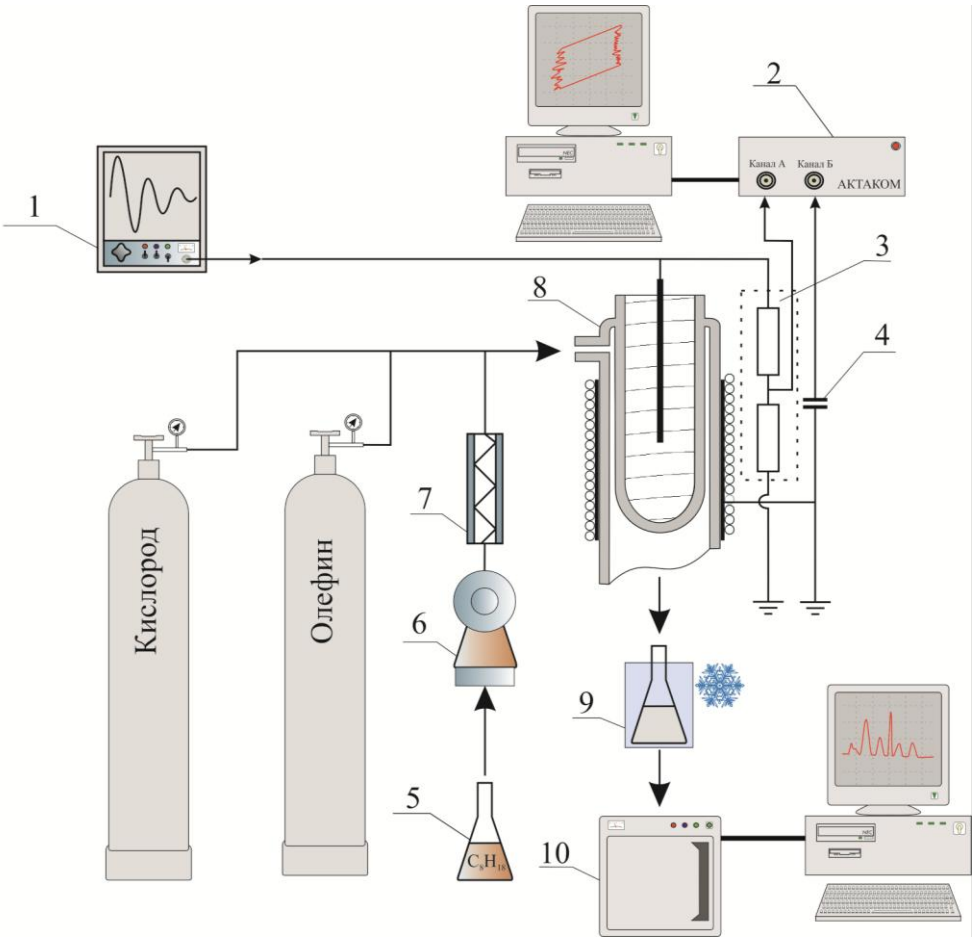


Рисунок 2 – Схема установки для окисления олефинов. 1 – генератор высоковольтных импульсов напряжения; 2 – осциллограф; 3 – высоковольтный делитель; 4 – конденсатор для регистрации перенесённого заряда; 5 – склянка с октаном; 6 – насос; 7– испаритель; 8 – реактор; 9 – охлаждаемый приемник продуктов; 10 – хроматограф.

Смесь осушенного в колонке с прокалённым хлоридом кальция олефина, кислорода (или воздуха) и паров октана подаётся через боковой штуцер в реактор (8). Пары октана образуются в испарителе (7) из октана, подаваемого туда с помощью перистальтического насоса (6). В реакторе они конденсируются на охлаждаемой стенке реактора, образуя тонкую плёнку жидкости, в которой растворяются продукты. Плёнка постоянно стекает по внутренним стенкам реактора и выводит продукты из зоны действия разряда. Таким образом, создаются условия эффективного вывода продуктов из активной зоны реактора. Данный способ хорошо зарекомендовал себя при окислении углеводородов в реакторе с барьерным разрядом [40, 52, 55] и поэтому был использован и в процессе окисления пропилена и других олефинов. Октан с растворёнными в нём продуктами, собирается в приёмнике (9). Для улавливания легколетучих продуктов газообразную часть смеси пропускали через поглотительную склянку, охлаждаемую смесью льда и хлорида натрия. Часть газовой смеси уходит в атмосферу. Продукты из приёмника и поглотительной склянки анализировались методом газо-жидкостной хроматографии (10).

2.2. Генераторы высоковольтных импульсов напряжения

Формирование импульса высокого напряжения между электродами в разрядном промежутке реактора осуществлялось генераторами высоковольтных импульсов напряжения, их характеристики приведены в таблице 2. Генераторы 1 и 2 изготовлены совместно с ИСЭ СО РАН, генератор 3 собран в ИХН СО РАН Савиных В. Ю.

Таблица 2 – Параметры высоковольтных импульсов напряжения используемых генераторов

Генератор	1	2	3
Длительность импульса, мкс	53,8	15,3	289
Характеристика импульсов	Разнополярные	Синусоидальные затухающие	
Амплитуда импульсов напряжения, кВ	До 20	До 14	До 15
Частота повторения импульсов, Гц	До 3000	До 1000	До 1000
Активная мощность разряда, Вт	14,1	4,5	3

Принципиальные схемы генераторов и осциллограммы импульсов напряжения приведены на рисунках 4 – 6.

На рисунке 4 показана общая схема генератора 1. Импульсы переменного напряжения поступают на управляющие входы тиристоров VT_1 и VT_2. Когда они закрыты, напряжение от

блока питания, заряжает обкладки конденсаторов C_1 и C_2. В момент открытия тиристоров VT_1 и VT_2 под действием импульсов задающего генератора в первичной цепи трансформатора K_t возникает ток. В результате в его вторичной цепи появляются высоковольтные импульсы напряжения, которые подаются на высоковольтный электрод плазмохимического реактора. Импульсы разной полярности в цепи получаются путём попеременного открытия тиристоров VT_1 и VT_2. Контур L_1 используется для согласования нагрузки в цепи.

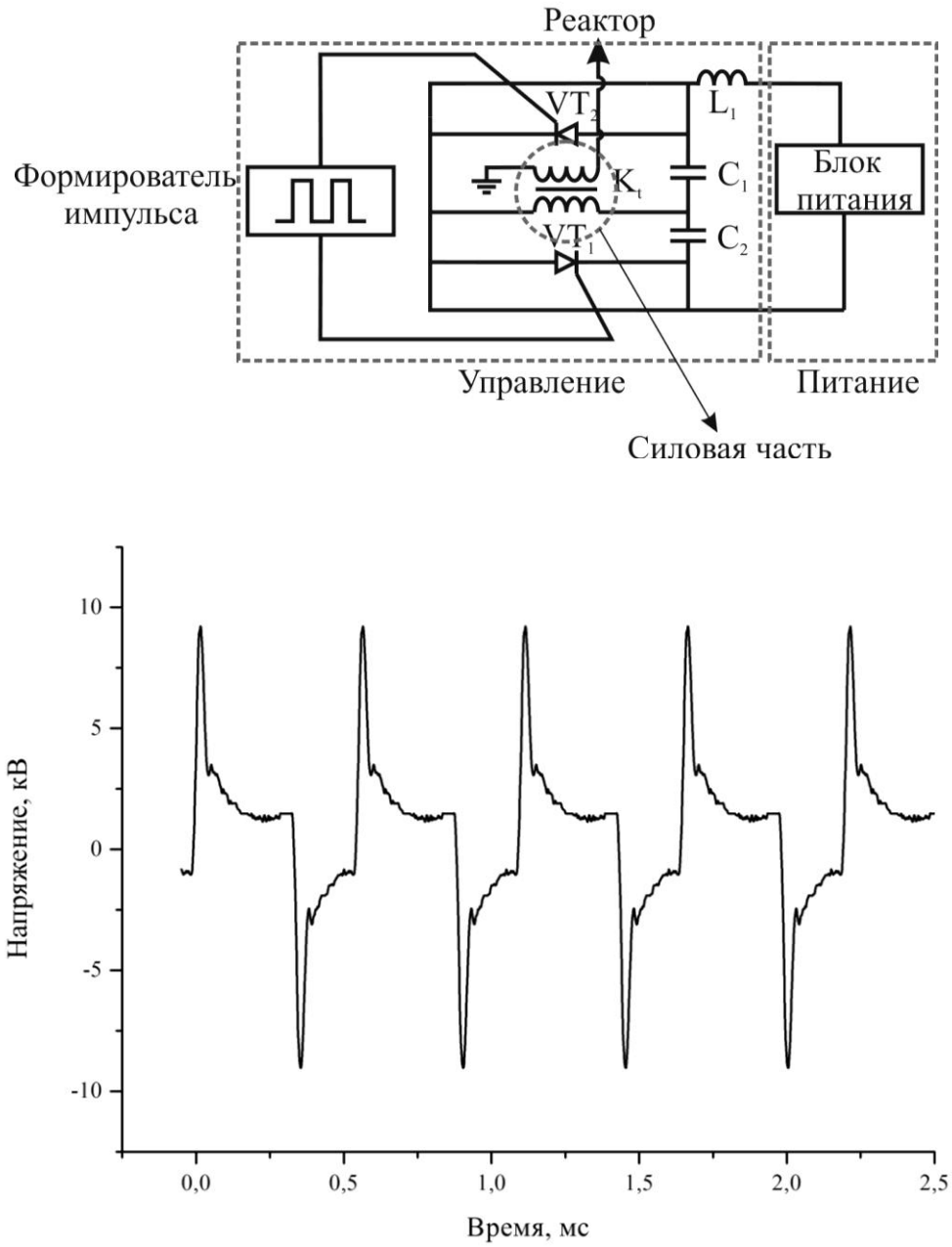


Рисунок 4 – Принципиальная схема и осциллограмма импульса напряжения генератора 1

На рисунке 5 представлена общая схема генератора 2. На управляющий вход тиристора VT поступают импульсы напряжения от задающего генератора. Когда тиристор закрыт, конденсатор колебательного контура C_1 заряжается. В момент открытия тиристора в первичной цепи трансформатора K_t возникает ток, при этом во вторичной цепи трансформатора генерируются высоковольтные импульсы, которые подаются на высоковольтный электрод плазмохимического реактора.

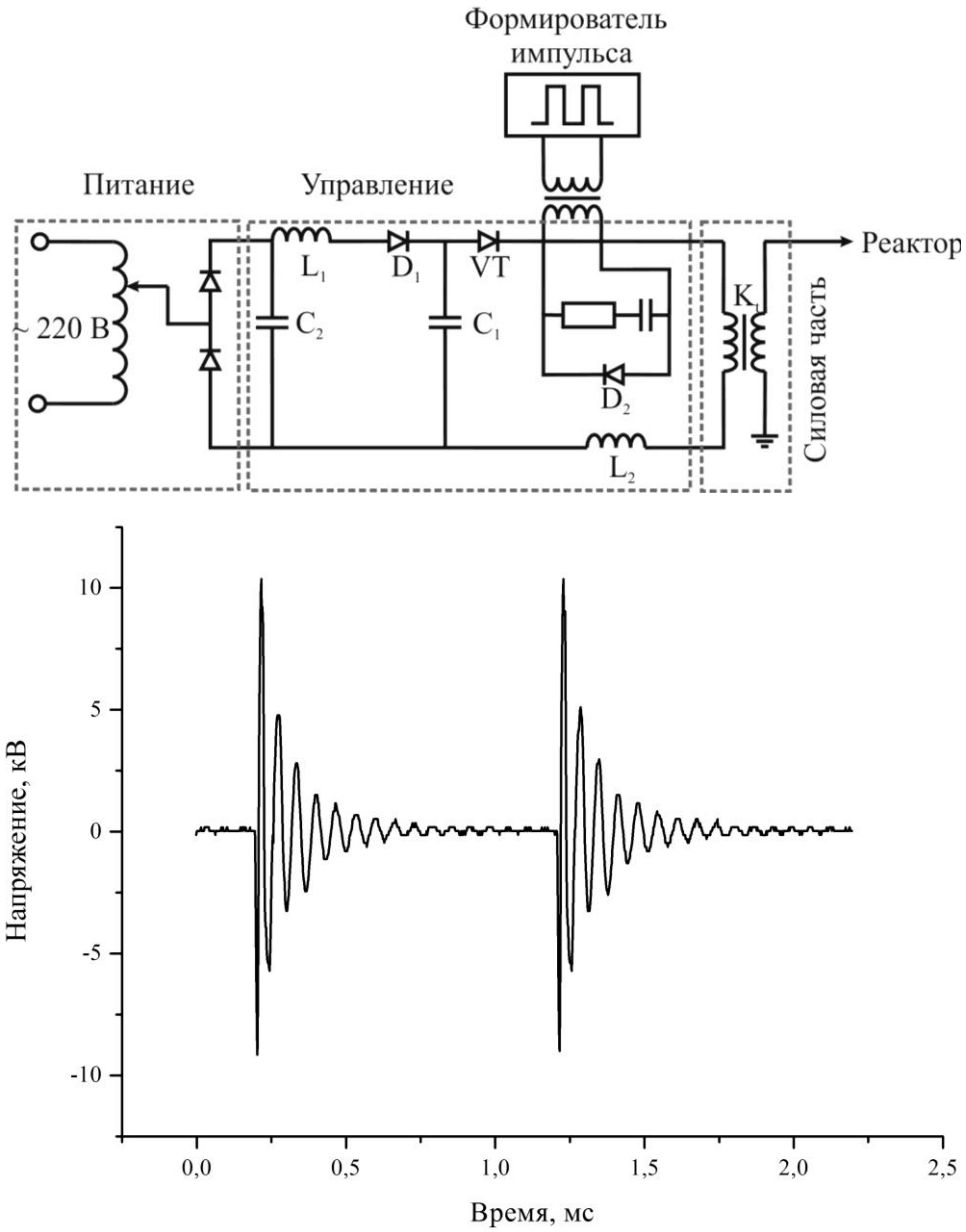


Рисунок 5 – Принципиальная схема и осциллограмма импульса напряжения генератора 2. L_1 – катушка колебательного контура, C_1 – конденсатор колебательного контура, C_2 – подстроечный конденсатор, L_2 – подстроечная катушка, D_1, D_2 (снаббер) – элементы защиты от высокочастотных помех, VT – управляющий тиристор, K_t – катушка высоковольтного трансформатора.

Источником питания является сеть переменного тока, который в выпрямителе преобразуется в однонаправленный пульсирующий. Для защиты от импульсных помех трансформатора K_t служит элементы цепи D_1, D_2. Контур L_2 используется для согласования нагрузки в цепи.

На рисунке 6 представлена общая схема генератора 3. На вход ключевого каскада VT, выполненного на мощном транзисторе, подаются прямоугольные импульсы положительной полярности от задающего генератора.

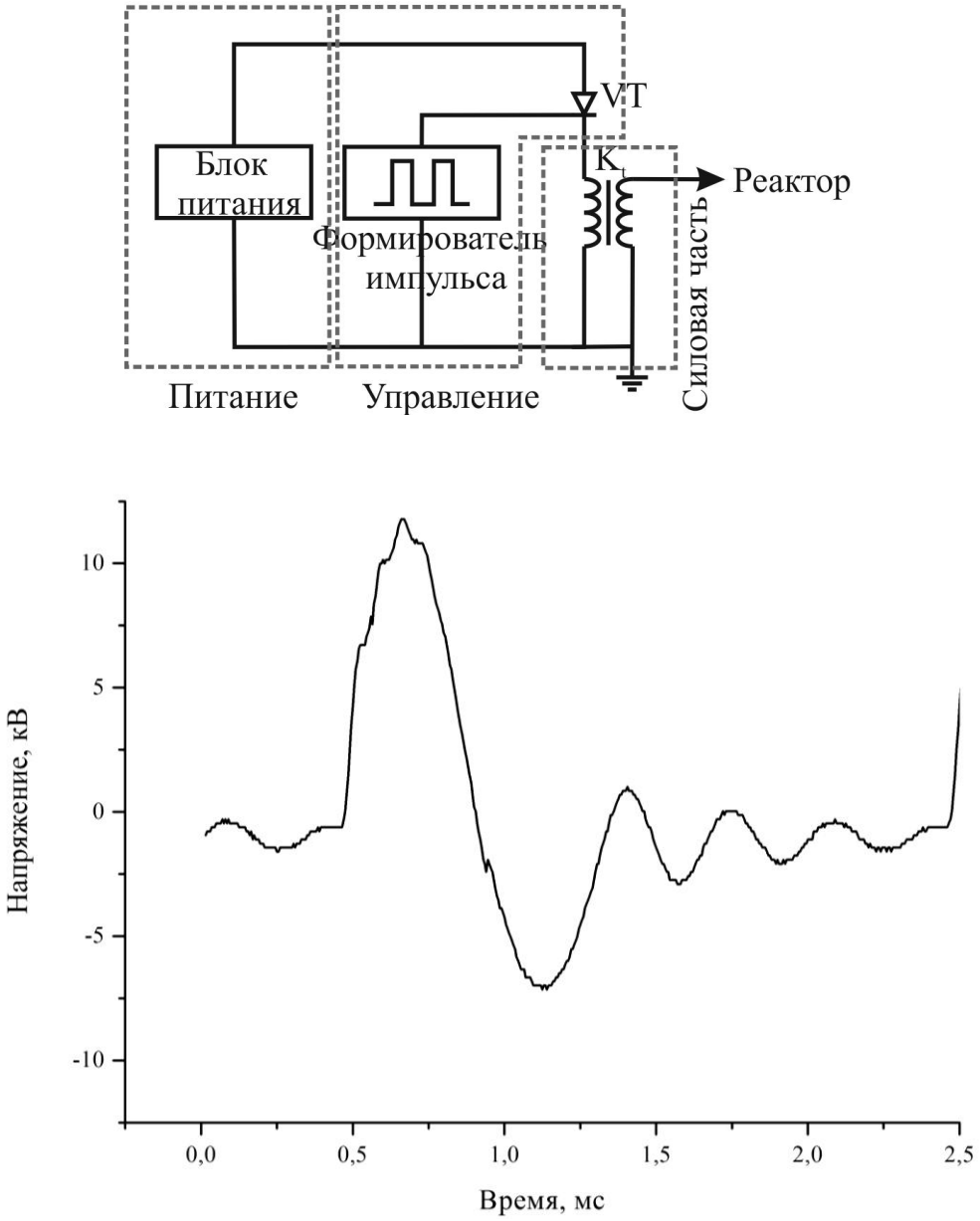


Рисунок 6 – Принципиальная схема и осциллограмма импульса напряжения генератора 3

При открытии транзистора напряжение поступает на первичную обмотку высоковольтного трансформатора K_t. В момент закрытия транзистора на вторичной обмотке

трансформатора генерируются высоковольтные импульсы, которые подаются на высоковольтный электрод плазмохимического реактора.

2.3. Измерение электрических характеристик разряда

Электрическая схема питания высоковольтного электрода и схема регистрации осциллограмм импульсов напряжения представлена на рис. 7.

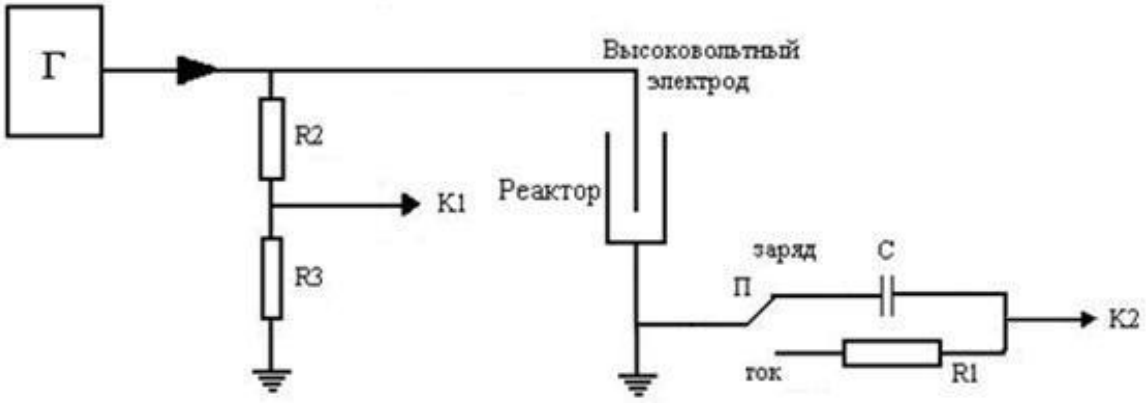


Рисунок 7 – Электрическая схема питания высоковольтного электрода и регистрации осциллограмм. Г – генератор высоковольтных импульсов; $К_1$, $К_2$ – записывающие каналы осциллографа соответственно; П – ключ переключения между токовым («ток») и ёмкостным («заряд») шунтами; R_1, R_2, R_3 – сопротивления (5,2 Ом, 1 МОм, 1кОм), С – конденсатор.

Контроль напряжения на высоковольтном электроде, а также регистрация тока разряда и переносимого заряда осуществляются с помощью цифрового запоминающего осциллографа АКТАКОМ АСК 3106 (Россия). Осциллограмма импульса напряжения на высоковольтном электроде записывается на канале осциллографа К1 через резистивный делитель напряжения R2 – R3 (коэффициент деления 1 : 1040).

Использование токового шунта (сопротивление R1 на рисунке 7) позволяет получать осциллограммы тока через канал осциллографа К2, которые используются для визуального наблюдения за поведением разряда (момент зажигания, характер горения).

Ёмкостной шунт (конденсатор С на рисунке 7) служит для измерения переносимого в разрядном промежутке заряда в виде накопленного интегрального заряда, который стекает с обкладок конденсатора С и регистрируется также через канал осциллографа К2. При этом ёмкость используемого конденсатора С должна быть сравнима с ёмкостью реактора. Ёмкость реактора была определена с помощью LC-метра MASTECH MY6243 (США) и составила ~500 пФ.

С использованием данных, полученных с помощью цифрового осциллографа, строились вольт-кулоновские характеристики разряда, из которых графическим способом определялись напряжение горения и переносимый заряд (рисунок 8) [6].

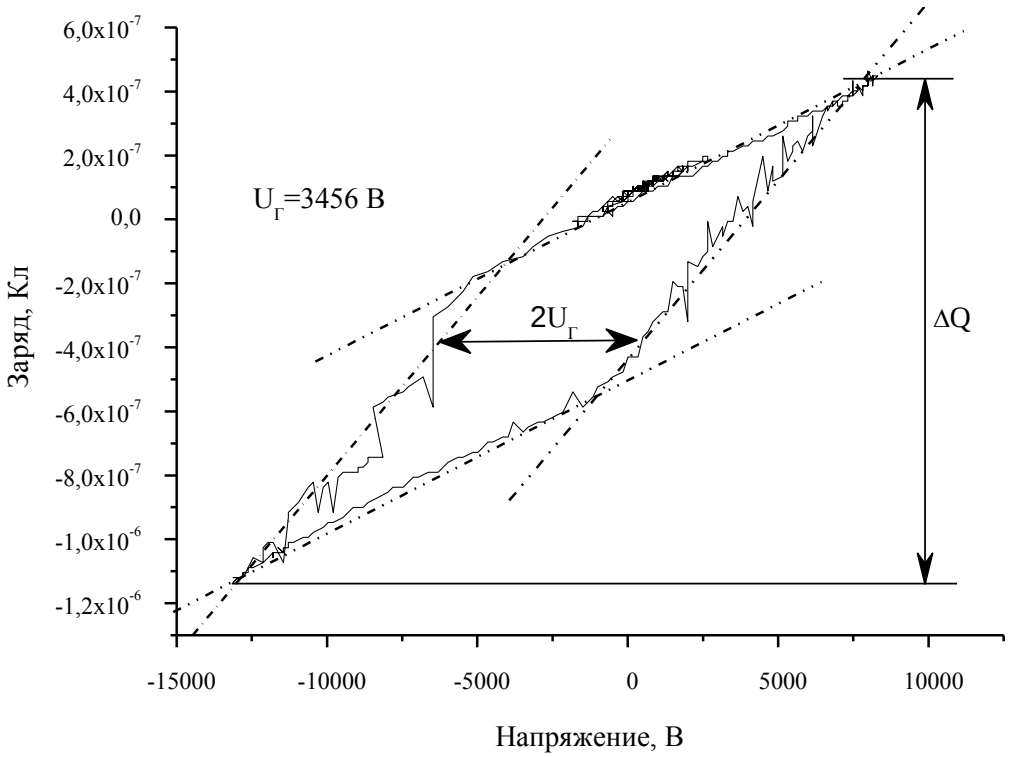


Рисунок 8 – Типичная вольт-кулоновская характеристика барьерного разряда

Активную мощность разряда в Вт рассчитывали по формуле [6, 40]:

$$W = f \cdot U_{\Gamma} \cdot \Delta Q, \qquad (1)$$

где f – частота повторения импульсов напряжения, задаваемая генератором, U_{Γ} и ΔQ – напряжение горения разряда и переносимый заряд, определяемые графическим способом.

Кроме того, активную мощность вычисляли с использованием произведения величин частоты повторения импульсов импульсов напряжения и энергии разряда, полученной путём интегрирования вольт-кулоновской характеристики разряда. Значения активной мощности в обоих случаях совпали.

Энергозатраты на окисление пропилена в кВт·ч/кг вычислены по формуле:

$$E_C = \frac{W \cdot t_p}{M_{prod}}, \qquad (2)$$

где W – активная мощность разряда (формула (1)), t_p – время действия разряда, M_{prod} – масса продуктов окисления пропилена.

2.4 Анализ продуктов окисления газообразных олефинов, расчёт конверсии олефинов

Анализ продуктов окисления олефинов проводился на хроматографах ELWRO 504M (Польша) и Hewlett Packard 6990, оборудованных детектором по теплопроводности. Использовались набивные колонки длиной 2,3 м, диаметром 3 мм, сорбенты – полисорб-1, Porapak QS в изотермическом режиме (температура колонки 120°С), газ-носитель – гелий. Продукты окисления октана анализировались на тех же хроматографах с пламенно-ионизационным детектором в условиях программирования температуры (нагрев с 70 до 180ºС, скорость нагрева 5 ºС/мин, задержка 10 мин.). Использовалась металлизированная кварцевая колонка ПЕГ 20М с неподвижной фазой длиной 100 м, газ-носитель – гелий.

Запись и обработка хроматограмм производились с помощью системы регистрации, обработки и хранения спектрометрической информации ЮНИХРОМ-97 компании ООО «Новые аналитические системы» (Беларусь) [69]. Качественный анализ смеси продуктов окисления проводился методом сравнения времён удерживания индивидуальных веществ и компонент из смесей продуктов [70]. Количественный анализ смеси продуктов окисления проводился методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта во всех случаях использовался пропанол-1.

Расчёт конверсии олефинов в барьерном разряде обычным методом по убыли их концентрации затруднён, т.к. олефины могут растворяться в октане (до 15 % пропилена растворяется в октане [71]). Поэтому расчёт конверсии олефинов проводился по продуктам окисления по формуле:

$$X = \frac{M_{prod}}{M_{olef}} \cdot 100\%, \qquad (3)$$

где M_{prod} – масса образовавшихся продуктов реакции, M_{olef} – масса пропилена прошедшего через реактор.

Селективность образования продуктов реакции рассчитывали по формуле:

$$S = \frac{M_i}{M_{prod}} \cdot 100\% \qquad (4)$$

где M_i – масса продукта реакции, M_{prod} – масса продуктов реакции.

2.5 Характеристика исходных компонентов

2.5.1 Получение олефинов

Газообразные олефины для экспериментов получены в лабораторных условиях методом дегидратации соответствующих спиртов на нагретой окиси алюминия по методике [72], схема установки показана на рисунке 9.

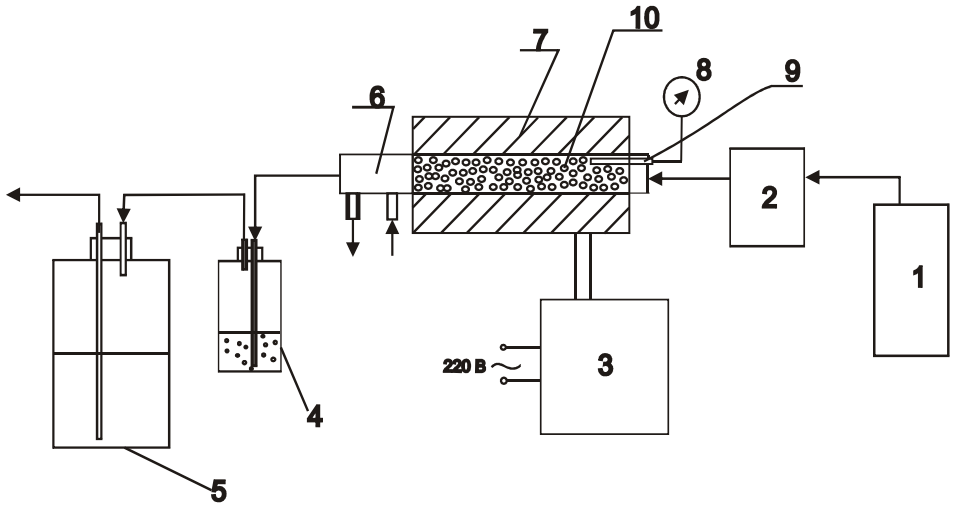


Рисунок 9 – Схема установки получения олефинов методом дегидратации спиртов на нагретой окиси алюминия. 1- сосуд со спиртом; 2- перистальтический насос; 3- трансформатор (ЛАТР); 4- поглотительная склянка с водой; 5- газометр; 6- реактор с холодильником; 7- трубчатая печь; 8- милливольтметр; 9- термопара; 10- окись алюминия

Чистота олефинов контролировалась хроматографически на хроматографе ELWRO 504M (Польша), оборудованном катарометром, с использованием набивной колонки длиной 2,3 м, диаметром 3 мм, сорбент полисорб – 1, температура колонки 60°С, газ-носитель – гелий, и составила для этилена, пропилена и бутилена 97, 98, 90 % об.

2.5.2. Получение окиси пропилена

Синтез окиси пропилена проводился по методике [73]. Чистота синтезированной окиси пропилена контролировалась хроматографически. Состав полученных продуктов: 97,6 % мас. окиси пропилена и 2,4 % мас. воды.

Идентификацию окиси пропилена проводили методами инфракрасной и ПМР-спектроскопии.

Инфракрасный спектр окиси пропилена представлен на рис. 10. Спектр содержит полосу поглощения средней интенсивности в области 1400 см$^{-1}$, отвечающую за валентные колебания связи С–О (1379 см$^{-1}$), интенсивные полосы поглощения в области 3000 см$^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи С–Н, а полоса средней интенсивности вблизи 1470 см$^{-1}$ – деформационным колебаниям связи С–Н [74, 75]. ИК-спектр получен на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700 FT-IR (США).

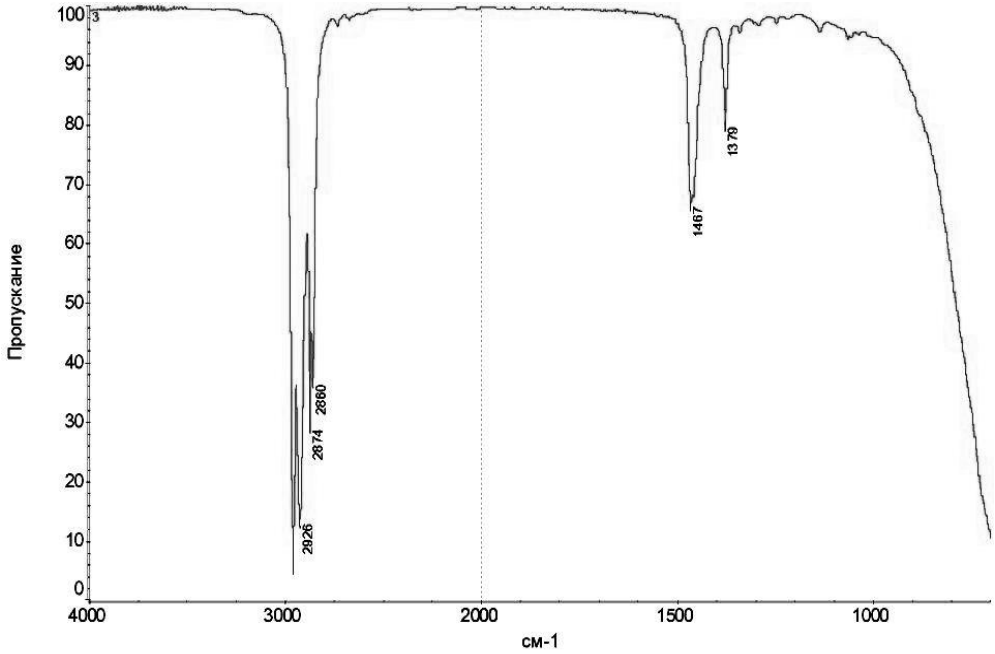


Рисунок 10 – ИК-спектр синтезированной окиси пропилена

ПМР-спектр (рисунок 11) содержит пики трёх видов протонов. Соотношение их интенсивностей 3:1:2 подтверждает, что синтезированное вещество – окись пропилена. Спектр получен на ЯМР-Фурье спектрометре AVANCE AV300 (Bruker, Германия).

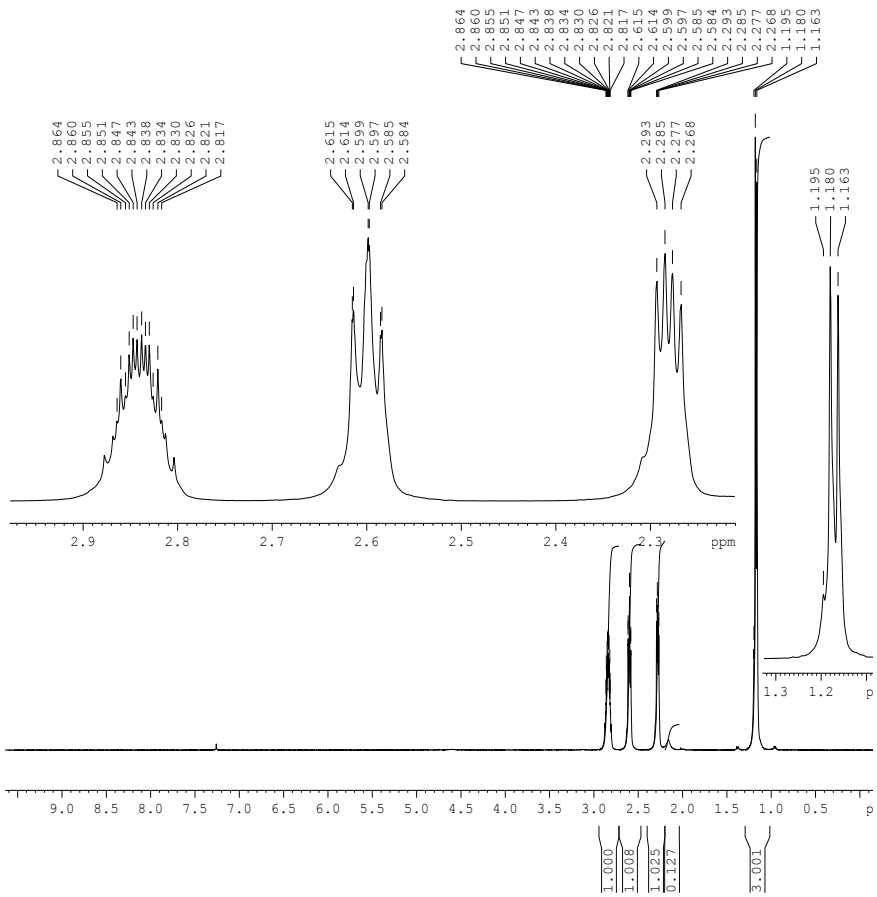


Рисунок 11 – ПМР-спектр синтезированной окиси пропилена

2.6 Прочее оборудование

Для получения паров жидкого углеводорода использовалась трубчатая аналитическая печь. Углеводород в испаритель подавался с помощью перистальтического насоса ZALIMP (Польша). Температуру в испарителе определяли с помощью хромель-копелевой термопары. ЭДС термопары измеряли с помощью мультиметра DT 838 (Китай).

Для записи и обработки спектра излучения барьерного разряда использовался высокочувствительный оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-2048 (Нидерланды).

2.7 Программное обеспечение

Для расчёта дрейфовой скорости электронов, потерь их энергии на возбуждение внутренних степеней свободы молекул и других микроскопических параметров плазмы барьерного разряда, а также функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) использовалась программа Bolsig+ [76]. В качестве исходных данных использвались величины сечений электрон-молекулярных реакций, найденные в базе данных программы [77] и литературе [78 – 80]. Работа программы основана на решении уравнения Больцмана для

электронов при допущении стационарности электрического поля. В этом случае решениями уравнения Больцмана являются ФРЭЭ, скорости движения электронов и другие параметры плазмы.

Для моделирования кинетики процесса окисления пропилена в барьерном разряде использовали программный комплекс KINTECUS v4.5 [81]. Данное программное обеспечение разработано на основе кинетической схемы горения природного газа GRI-MECH 3.0 [82] и применяется при моделировании кинетики различных процессов, в том числе, процессов горения, процессов в растворах, а также процессов с участием ферментов.

2.8 Метрологическое обеспечение

Достоверность результатов обеспечивалась использованием сертифицированного оборудования и методик, соответствующих существующим ГОСТам, а также государственных стандартных образцов и современных методик сбора и обработки исходной информации. Показатели точности измерений находились в пределах установленных нормативов. Погрешность измерений электрических параметров не превышала 2 %, хроматографического анализа – 5 %.

Глава 3

Окисление пропилена и других газообразных олефинов в плазме барьерного разряда

В главе обсуждаются результаты экспериментов по изучению процесса окисления пропилена и других газообразных олефинов (этилен, бутилен-1) в плазме барьерного разряда. Изучено влияние параметров высоковольтных импульсов напряжения, геометрии реактора, добавок гелия, аргона, азота на процесс окисления пропилена, а также его окисление воздухом. Исследовано превращение основных продуктов окисления пропилена (ацетальдегид, окись пропилена, ацетон) в плазме барьерного разряда. Сделана оценка колебательной температуры молекулярной составляющей плазмы барьерного разряда в смеси пропилен-кислород-азот.

Эксперименты проводились в газоразрядном плазмохимическом реакторе с зазорами 0,7, 1 и 1,7 мм на установке, представленной в главе 2. Условия экспериментов, если не оговариваются отдельно, были следующие: температура стенок реактора 10 ºС, давление атмосферное, частота повторения импульсов напряжения 400 Гц, амплитуда 12 – 14 кВ, продолжительность эксперимента 30 мин. Суммарный расход газовой смеси 60 мл/мин. Расход октана – 0,1 мл/мин. Следует отметить, что во время экспериментов октан также подвергался окислению с образованием гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода, что и в исходной молекуле, состав продуктов соответствует данным работы [40, 53]. Реакции окисления октана не рассматривались при обсуждении возможного механизма окисления пропилена, т.к. его конверсия в экспериментах была менее 1 % мас.

3.1. Влияние параметров импульса напряжения и величины разрядного промежутка между электродами реактора на процесс окисления пропилена

Из техники газового разряда известно, что параметры импульса напряжения (амплитуда, частота, форма импульса, скорость нарастания напряжения) и геометрия реактора, оказывают значительное влияние на его характеристики (число микроразрядов в разрядной серии, переносимый заряд, мощность разряда), определяя напряжённость между электродами и энергию электронов, участвующих в столкновениях с молекулами на первичной стадии плазмохимических реакций. В зависимости от величины напряжённости поля и, следовательно, величины энергии электронов образуется тот или иной набор возбуждённых частиц, радикалов ионов. Таким образом, состав продуктов обработки газовой смеси, а также энергетические и экономические показатели всего процесса, будут зависеть от условий генерирования разряда. Поэтому целью следующей серии экспериментов было исследование влияния параметров

импульса напряжения и величины разрядного промежутка на процесс окисления пропилена кислородом в смеси, содержащей 17 % об. пропилена и 83 % об. кислорода для выбора оптимальных условий получения окиси пропилена. Параметры импульса варьировали изменением его формы (разные генераторы), частоты повторения и амплитуды. Для генератора Г1 частота повторения импульсов напряжения составила 3000 Гц, для генератора Г2 – 1500 Гц, для генератора Г3 – 400 Гц. Амплитуда импульсов напряжения для всех генераторов находилась в пределах 12–14 кВ. При исследовании влияния величины разрядного промежутка между электродами реактора на процесс окисления пропилена кислородом амплитуда импульсов напряжения оставалась постоянной и равнялась 12 кВ. Результаты представлены в таблицах 3, 4 и на рисунках 12, 13.

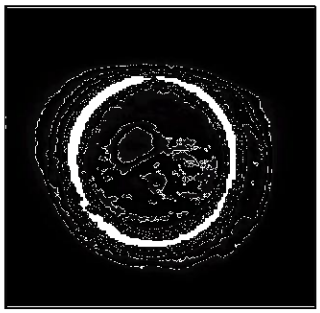
Влияние импульса напряжения на превращение газовых смесей в различных видах разряда удобно описывать в виде зависимости различных показателей процесса от активной мощности разряда. Её величина характеризует энергию, вкладываемую в разрядный промежуток, и рассчитывалась по экспериментальным данным (глава 2, раздел 2.3). Поэтому в таблице 3 дополнительно приведены величины активной мощности разряда для разных генераторов, а также представлены суммарные энергозатраты на образование продуктов окисления пропилена.

Из таблицы 3 видно, что набор продуктов окисления пропилена при использовании различных генераторов остаётся одинаковым. В экспериментах с генератором 1 достигается максимальная активная мощность, селективность образования продуктов с тремя атомами углерода (без деструкции исходной молекулы пропилена) составляет в сумме 80,2 % мас., однако энергозатраты на окисление пропилена имеют самые высокие значения. Этот факт, вероятно, можно объяснить несогласованностью режима работы выходного каскада силовой части генератора и нагрузки (реактора), что выражается в потерях энергии, передаваемой электронной составляющей плазмы барьерного разряда. Обеспечивая высокую скорость нарастания максимальной амплитуды импульса (большую, чем для генераторов 2 и 3, см. гл. 2), данный генератор формирует объёмный разряд (равномерное свечение на рисунке 12а).

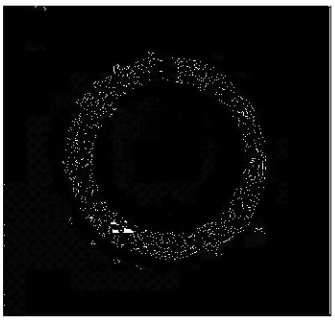
В этом случае большая часть энергии, вкладываемой в разряд, затрачивается на поддержание его горения по всему объёму реактора – по-видимому, весьма энергозатратного процесса. Энергия расходуется неэффективно, вследствие чего не обеспечивается высокая скорость окисления пропилена, и его конверсия имеет низкую величину.

Таблица 3 – Селективность образования продуктов окисления пропилена кислородом в % мас. и конверсия пропилена и энергозатраты на его окисление при использовании различных генераторов на примере смеси 17 % об. пропилена и 83 % об кислорода.

Продукт[1]	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
Неидентифицированные[2]	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 пропилена, % мас.	2,2	10,4	10,4
Энергозатраты на окисление пропилена, кВт·ч/кг	440,0	38,0	20,9



а



б

Рисунок 12 – Фотографии разряда, зажигаемого с помощью разных генераторов (а – объёмная форма разряда, б – дискретная форма разряда

При использовании генераторов 2 и 3 формируется дискретный разряд, характеризующийся менее яркой формой свечения (рисунок 12б). В экспериментах с генераторами 2 и 3 достигается меньшая активная мощность разряда, чем для генератора 1, благодаря более эффективному

[1] Здесь и далее продукты окисления олефинов приведены в порядке их выхода из набивной колонки при анализе на хроматографе с детектором по теплопроводности.
[2] Здесь и далее «неидентифицированные» означает неидентифицированные продукты с низкой интенсивностью хроматографических пиков.

вложению энергии в разрядный промежуток наблюдаются большие величины конверсии пропилена и меньшие энергозатраты на его окисление. Общая селективность образования соединений с тремя атомами углерода (без деструкции исходной молекулы пропилена) снижается до 65,1 и 78,4 % мас., селективность образования окиси пропилена возрастает до 19,5 и 37,9 % мас.

Для дальнейшей работы был выбран генератор 3, при использовании которого окисление пропилена происходит с минимальными энергозатратами и максимальной селективностью образования окиси пропилена.

Таблица 4 – Селективность образования продуктов окисления пропилена кислородом в % мас., конверсия и энергозатраты на его окисление в реакторах с разным зазором смеси 17 % об. пропилена и 83 % об кислорода.

Продукт	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
Неидентифицированные	11,4	2,3	0,0
Этанол	3,3	3,0	2,0
Окись пропилена	11,9	37,9	26,6
Пропаналь	26,7	35,5	55,4
Ацетон			
Акролеин	7,9	3,0	0,0
Аллиловый спирт	5,5	2,2	0,0
Конверсия пропилена, % мас.	10,1	10,4	9,8
Энергозатраты на окисление пропилена, кВт·ч/кг	26,4	20,9	27,2

* – Также были проведены эксперименты в реакторе с зазором 3 мм (напряжённость поля 39 Тд). Однако в этих условиях продукты окисления пропилена не были обнаружены.

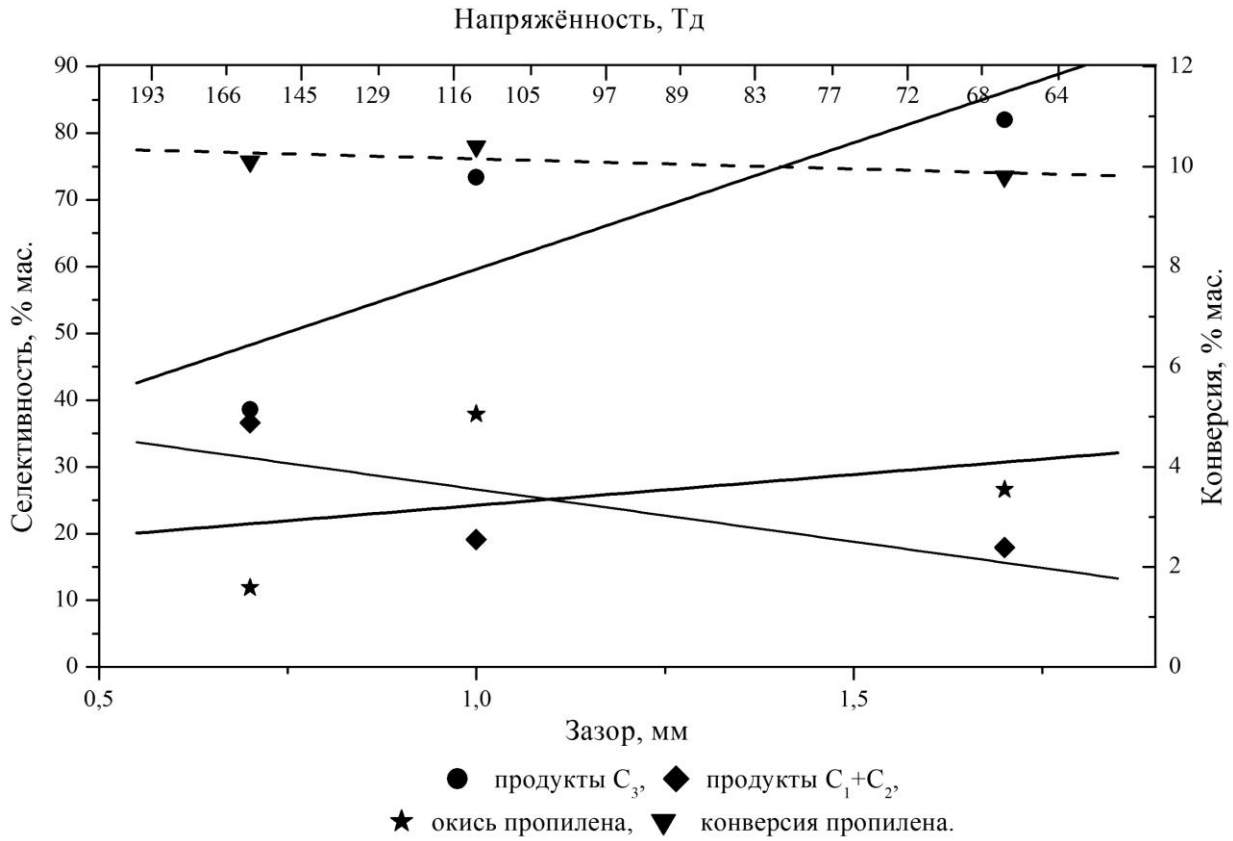


Рисунок 13 – Зависимость суммарной селективности образования продуктов окисления пропилена с одним и двумя и тремя атомами углерода в молекуле от величины разрядного промежутка в реакторе

Из таблицы 4 и рисунка 13 видно, что при снижении напряжённости электрического поля в зазоре между электродами селективность образования [3] окиси пропилена возрастает. Суммарная селективность образования продуктов с тремя атомами углерода (кроме акролеина и аллилового спирта, образующихся при участии аллильного радикала, получаемого в результате диссоциации молекулы пропилена, см. гл. 4) в молекуле также возрастает, при этом суммарная селективность образования C_1 + C_2-продуктов снижается, а их зависимости от напряжённости поля (величины зазора) имеют взаимообратный вид. Однако в реакторе с зазором 3 мм процесс окисления не происходит, вероятно, из-за низкой энергии электронов, которой недостаточно для устойчивого горения разряда. В реакторе с минимальным зазором между электродами, где напряжённость электрического поля самая большая, суммарное количество продуктов C_1 и C_2, связанных с деструкцией исходной структуры молекулы пропилена, максимально, продукты глубокого окисления (кислоты) не обнаружены.

[3] Здесь и далее при обсуждении графиков зависимостей имеются в виду аппроксимирующие экспериментальные результаты функции.

Из экспериментов по окислению циклогексена в барьерном разряде [52, 53] известно, что получение продуктов окисления олефинов происходит одновременно по двум направлениям – образование окиси или изомерных ей соединений (циклогексанон, циклопентилметаналь) и образование циклогексенона, циклогексенола и бициклогексена. Баланс между направлениями зависит от соотношения концентраций паров олефина и кислорода в разрядной зоне реактора. В случае пропилена также было предположено, что реакция окисления идёт по двум направлениям: изомеризация колебательно возбуждённого промежуточного соединения (см. гл. 1) с образованием окиси, пропаналя и ацетона и его деструкция с образованием метанола, ацетальдегида, этанола (образование аллилового спирта и акролеина рассматривается отдельно). Тогда селективности образования метанола и ацетальдегида с этанолом должны коррелировать между собой: одновременно снижаться, если вероятность деструкции промежуточного соединения снижается, и, наоборот, – одновременно возрастать, если вероятность его деструкции возрастает. Действительно, для метанола (продукты C_1) и ацетальдегида с этанолом (продукты C_2) такая корреляция наблюдается.

Колебательное возбуждение молекул неравновесной плазмы широко известно и в значительной степени определяет её свойства [36]. По-видимому, оно может влиять на пути превращения промежуточного соединения. «Смягчение» условий в реакторе с большим зазором (снижение энергии электронов) способствует сохранению исходной длины цепи молекулы пропилена. Соответственно, в условиях высокой напряжённости поля высокая энергия электронов способствует образованию метанола, этанола и ацетальдегида – продуктов деструкции исходной структуры молекулы пропилена (см. рисунок 13).

Величина конверсии пропилена и энергозатраты на его окисление с ростом напряжённости электрического поля практически не изменяются. Это можно объяснить постоянством активной мощности разряда, которая достигается при использовании одного генератора: количество энергии, передаваемой электронной составляющей плазмы, остаётся неизменной.

Следует отметить, что несмотря на то, что в случае с реактором с зазором 1,7 мм селективность основных продуктов окисления пропилена больше, реактор с зазором 1 мм обеспечивает более стабильную работу генератора. Это объясняется тем, что «зажечь» разряд в промежутке 1мм легче по сравнению с промежутком 1,7 мм, что позволяет работать высоковольтному трансформатору генератора в более мягком режиме, обеспечивая ему более продолжительную стабильность характеристик и долговечность. В дальнейших экспериментах использовался реактор с межэлектродным зазором 1 мм, который обеспечивает образование заметного количества как C_3 и C_1 + C_2, так и аллиловых (акролеин и аллиловый спирт) продуктов, необходимого для их точного анализа. Это позволяет учесть как основные, так и

побочные направления процесса в механизме окисления пропилена кислородом в барьерном разряде (см. главу 4).

3.2. Влияние кислорода в составе исходной смеси на процесс окисления пропилена

С целью изучения влияния кислорода на процесс окисления пропилена в плазме барьерного разряда, а также для подбора оптимальных условий для получения окиси пропилена, проведена серия экспериментов по окислению пропилена в исходных смесях с различным содержанием кислорода. Эксперименты проводили на смесях с различным соотношением кислорода и пропилена с общим расходом 60 мл/мин. Результаты экспериментов представлены в таблице 5 и на рисунках 14 и 15.

Таблица 5 – Селективность образования продуктов окисления пропилена кислородом в % мас. и его конверсия 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
Неидентифицир.	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, % мас.	1,2	0,9	1,6	4,0	10,4	12,9

Как видно из таблицы основными продуктами являются изомеры с брутто-формулой C_3H_6O – окись пропилена, пропаналь и ацетон, суммарная селективность образования которых составляет ~73 % об. Среди газообразных продуктов не обнаружены CO и CO_2, свидетельствующие о глубоком окислении пропилена, а на стенках реактора – полимерные отложения. Также следует обратить внимание на образование C_3-продуктов – акролеина и аллилового спирта. Эти соединения важны при рассмотрении возможного механизма окисления пропилена, поскольку они характеризуют направление диссоциации молекулы пропилена под действием электронов барьерного разряда с образованием аллильного радикала (см. раздел 4.1).

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. Это можно объяснить увеличением скорости образования атомарного кислорода в барьерном разряде.

На рисунке 14 представлены графики зависимостей селективности образования основных продуктов окисления пропилена в барьерном разряде от содержания кислорода в исходной смеси. Видно, что селективность образования пропаналя практически не зависит от содержания кислорода в исходной смеси и находится на уровне 25 % мас. Селективности образования ацетона и окиси пропилена взаимообратны. Кроме того, суммарная селективность их образования незначительно возрастает с ростом содержания кислорода в исходной смеси. Эти факты позволяют предположить, что образование окиси пропилена и ацетона взаимосвязано.

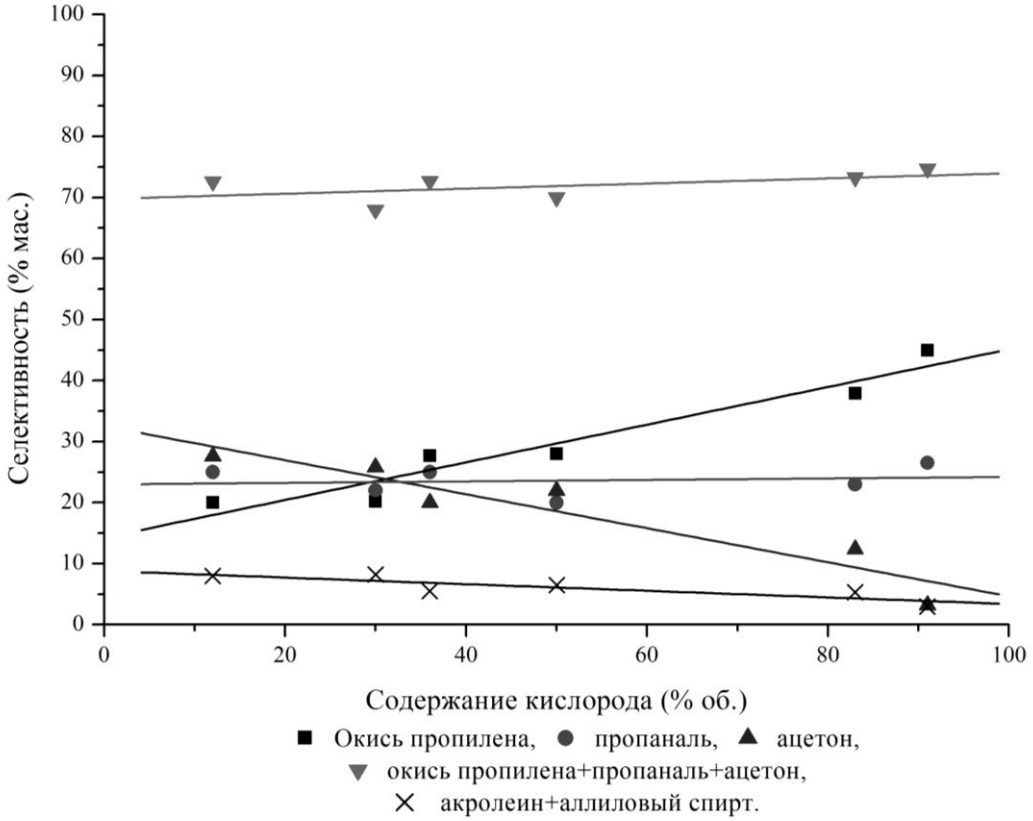


Рисунок 14 – Зависимость селективности образования продуктов окисления пропилена от содержания кислорода в исходной смеси

Зависимость селективности образования акролеина и аллилового спирта – продуктов окисления пропилена со структурой углеродного скелета исходной молекулы (C=C–C) – от содержания кислорода в смеси представлена также на рисунке 14. Суммарная селективность их образования не превышает 10 % мас. Этот факт, вероятно, можно объяснить тем, что и

акролеин, и аллиловый спирт образуются из аллильного радикала, канал образования которого в условиях плазмы барьерного разряда не является доминирующим.

Согласно основам плазмохимии [1 – 6] первичный процесс, инициирующий протекание реакций в разрядах, – это появление электронных лавин, и затем взаимодействие электронов с молекулами исходной смеси. Кинетическая энергия электронов, определяемая напряжённостью электрического поля между электродами, передаётся при столкновении с молекулами и перераспределяется по вращательным, колебательным и электронным состояниям молекул, появляются возбуждённые частицы, радикалы и т.д. Состав образующейся низкотемпературной неравновесной плазмы, важный при моделировании плазмохимических процессов, в значительной степени определяется составом исходной смеси плазмообразующего газа. В данной работе диагностика состава плазмы затруднена, но сделана его оценка путём расчёта характеристики электронов плазмы.

В качестве характеристики электронов в плазме барьерного разряда в смесях кислорода с пропиленом использовали функцию распределения электронов по энергии, которая позволяет оценить количество электронов с определённой энергией, среднее значение энергии электронов и величину потерь энергии электронов на возбуждение вращательных, колебательных и электронных состояний молекул кислорода и пропилена [6]. Для расчёта перечисленных параметров использовали программу Bolsig+ (более подробно см. в главе 4).

Графики функции распределения электронов по энергии представлены на рисунке 15.

Расчёты показали, что в плазме изученных газовых смесей в основном присутствуют электроны с энергией ниже 8 – 10 эВ, электронов с более высокой энергией значительно меньше. Энергия электронов расходуется в основном на образование колебательно- и электронно-возбуждённых состояний молекул кислорода и пропилена (таблица 6).

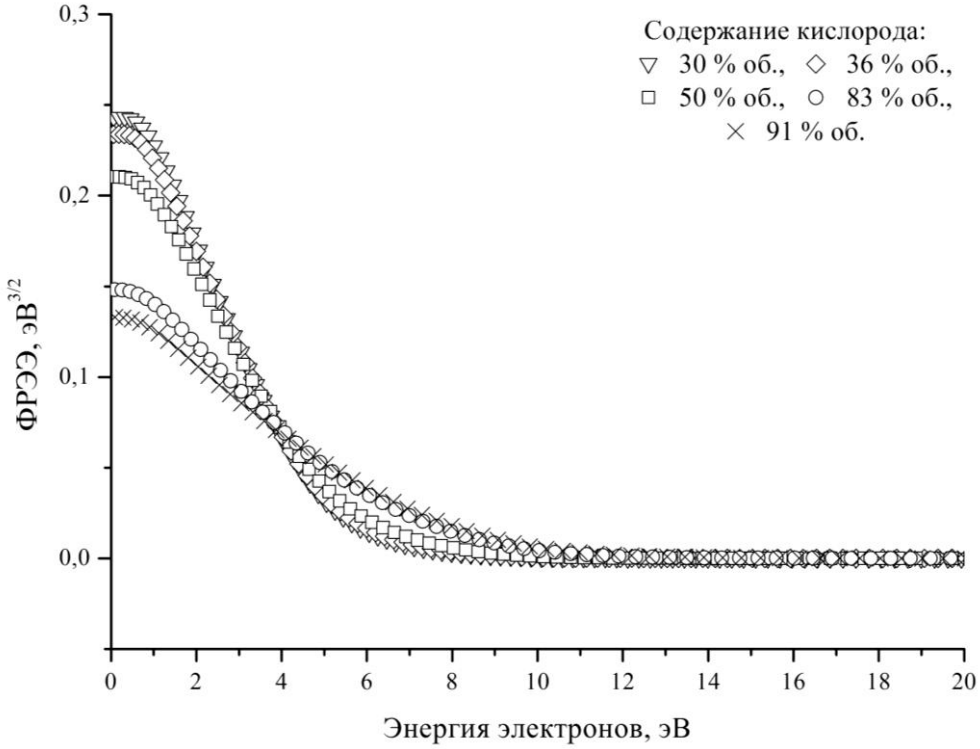


Рисунок 15 – График функции распределения электронов по энергии для различных смесей пропилена и кислорода, расчёт, E/N=116 Тд

Таблица 6 – Потери энергии электронов в % на возбуждение молекул в смесях кислорода и пропилена (расчет, E/N=116 Тд)

Состояния молекул		Содержание кислорода в смеси, % об.				
		30	36	50	83	91
Кислород	Вращательные и колебательные	0,4	0,8	1,8	2,4	2,9
	Электронные	8,3	11,3	31,5	62,2	77,4
	Ионизация	Менее 1				
Пропилен	Колебательные	50,4	47,8	35,2	13,3	7,2
	Электронные	40,5	39,2	30,7	21,8	12,1
	Ионизация	Менее 1				

Молекулярный кислород в барьерном разряде диссоциирует на атомы в основном состоянии $O(^3P)$ [6, 8]. В чистом кислороде атомарный кислород в основном расходуется в реакции образования озона:

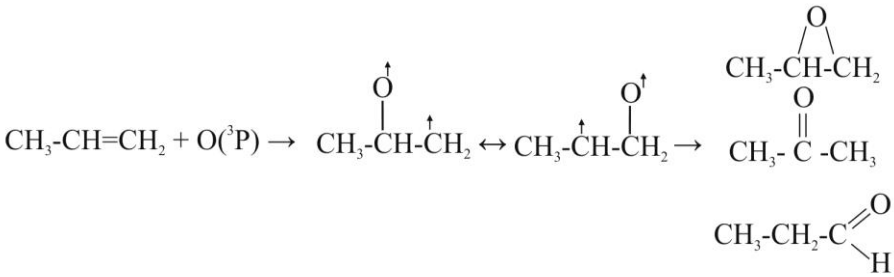
$$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3 \ (k=3{,}11\cdot10^{-14}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}). \qquad (20)$$

Однако, при наличии в смеси молекул пропилена более вероятно взаимодействие атомарного кислорода с ними с большей скоростью, чем с молекулярным кислородом согласно работам [52 – 55]:

$$C_3H_6 + O(^3P) \rightarrow \text{продукты } (k=3{,}98\cdot10^{-12}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}). \qquad (21)$$

Под действием электронов барьерного разряда происходит образование возбуждённых колебательных и электронных состояний молекулы пропилена (таблица 6), из которых они, согласно [83 – 85], диссоциируют с образованием аллильного радикала и атома водорода. Однако, по-видимому, при наличии в смеси с пропиленом атомарного (и молекулярного) кислорода диссоциация молекулы пропилена не является доминирующей. Это согласуется и с составом продуктов окисления пропилена (см. таблица 5). В случае диссоциации молекулы пропилена из электронных возбуждённых состояний этот канал был бы заметным, а количество акролеина и аллилового спирта могло бы быть сравнимым с количеством ацетона, пропаналя и окиси пропилена. Однако во всём исследованном диапазоне содержания кислорода в исходной смеси с пропиленом суммарная концентрация акролеина и аллилового спирта незначительна и практически не зависит от концентрации пропилена. Таким образом, основным каналом процесса окисления пропилена, по-видимому, является присоединение атомарного кислорода к молекуле пропилена (более подробно это обсуждается в главе 4).

Взаимодействие атомарного кислорода $O(^3P)$ с молекулой пропилена хорошо изучено. Согласно литературным данным [32 – 59] атомарный кислород присоединяется к одному из атомов углерода при двойной связи молекулы пропилена с образованием промежуточного бирадикала, который затем перегруппировывается в карбонильные соединения (ацетон, пропаналь) или окись пропилена [55]:



(22)

Результаты экспериментов согласуются с приведённой схемой – суммарная селективность образования основных продуктов окисления пропилена (рисунок 14) в исследованном диапазоне концентраций кислорода и пропилена в исходной смеси практически не изменяется. Более подробно вопросы, касающиеся возможного механизма процесса окисления пропилена в барьерном разряде обсуждаются в главе 4.

Колебательно-возбуждённые состояния молекул имеют важное значение для понимания механизмов плазмохимических реакций, а также при разработке процессов на их основе. Участие колебательно-возбуждённых молекул в реакциях в условиях неравновесной плазмы может увеличивать их скорость, изменять селективность или обеспечивать высокую энергетическую эффективность процесса [36]. Например, при исследовании окисления смеси н-

гексан–циклогексен в плазме барьерного разряда было установлено, что интегральная константа скорости реакции $O(^3P)$ с н-гексаном, равная $1{,}4\cdot10^{-12}$ см^3/с, на порядок выше литературных данных ($1{,}2\cdot10^{-13}$ см^3/с) [86, 87].

В случае окисления пропилена колебательное возбуждение молекул реакционной газовой смеси, вероятно, оказывает влияние на направление перегруппировки промежуточного соединения в реакции (22) с образованием окиси, пропаналя и ацетона в результате миграции атома водорода между атомами углерода при двойной связи. Согласно расчётам с ростом концентрации пропилена в исходной смеси (убывание содержания кислорода) происходит увеличение заселённости колебательных состояний молекулы пропилена (см. таблицу 6), в результате чего должно меняться соотношение состава продуктов окисления пропилена. Действительно, в экспериментах установлено увеличение селективности образования ацетона и снижение селективности образования окиси пропилена (рисунок 14). Селективность образования пропаналя практически не зависит от содержания пропилена в смеси (аналогичные результаты наблюдали и авторы работы [89]). Суммарный выход аллилового спирта и акролеина увеличивается с ростом концентрации пропилена. Таким образом, регулируя колебательное возбуждение молекул исходной газовой смеси, можно влиять на селективность процесса окисления пропилена в барьерном разряде.

При окислении пропилена кислородом в плазме барьерного разряда основными продуктами являются окись пропилена, ацетон и пропаналь. Максимальная селективность образования окиси пропилена 45 % мас. наблюдается для смеси 9 % об. пропилена и 91 % об. кислорода. Для этой же смеси максимальное значение имеет и конверсия пропилена (12,9 % мас.). Вероятный механизм окисления пропилена включает в себя стадию электрон-молекулярных процессов, в результате которых образуются атомарный кислород $O(^3P)$, а также другие возбуждённые частицы и радикалы. Основным каналом процесса является взаимодействие атомарного кислорода с молекулой пропилена с образованием промежуточного соединения, в результате перегруппировки которого образуются основные продукты окисления.

3.3. Определение колебательной температуры молекулярной составляющей плазмы барьерного разряда в процессе окисления пропилена

При проведении экспериментов по обработке газовых смесей в плазме барьерного разряда нами не было замечено разогрева реактора и реакционного газа. Данный факт объясняется колебательным возбуждением молекул [6]. Действительно, расчёты для смесей пропилена и кислорода показали, что часть энергии, передаваемая электронами молекулам при

столкновениях, распределяется по их колебательным состояниям (см. таблицу 8) и устанавливает колебательную температуру системы. Колебательное возбуждение молекул, как было упомянуто ранее, может играть важную роль в процессах, происходящих в низкотемпературной неравновесной плазме.

Для подтверждения приведённых в диссертации расчётов заселённости электронных состояний молекул исходной газовой смеси была определена колебательная температура молекулярной составляющей плазмы барьерного разряда в смеси кислорода и пропилена.

Методика определения колебательной температуры [90 – 92] сводится к измерению интенсивности полос излучения второй положительной системы азота в эмиссионном спектре в барьерном разряде (колебательно-вращательные переходы молекулы азота $C^3\Pi_u$ – $B^3\Pi_g$, дающие излучение в области длин волн 300 – 500 нм) в смеси воздуха и пропилена, соответствующей содержанию пропилена в исходной смеси, с помощью спектрометра и расчёте колебательной температуры по формуле (исходные данные приведены в таблицах 7, 8):

$$\ln \frac{I_{v'v''}}{\nu^4_{v'v''} \cdot q_{v'v''}} = -\frac{G(v')}{0.6925 \cdot T_{vib}} + const, \qquad (5)$$

где $G(v')$ значения колебательной энергии, $I_{v'\,v''}$ − интенсивность излучения с колебательного уровня v', $q_{v'v''}$ – коэффициент Франка-Кондона данного перехода [91, 92], $\nu_{v'v''}$ – частота излучения, T_{vib} – колебательная температура.

Таблица 7 – Исходные данные для расчёта колебательной температуры в системе пропилен (9% об.) – воздух (91% об.) по спектру второй положительной системы азота

Переход	Длина волны, нм	Интенсивность, отн. ед.	Коэффициент Франка-Кондона	Частота колебаний, см$^{-1}$
0 – 1	358	15293	0,327	27966
1 – 2	354	6180	0,205	28284
2 – 3	349	745	0,0624	28587
0 – 2	380	13191	0,145	26290
1 – 3	375	7570	0,198	26637
2 – 4	371	1866	0,161	26959
0 – 3	406	7715	0,0512	24642
1 – 4	400	5655	0,11	25018
2 – 5	394	2246	0,139	25370
0 – 4	434	1720	0,0158	23024
0 – 5	457	704	0,0045	21435

Таблица 8 – Значения энергии *G* для начальных колебательных уровней

Номер уровня	0	1	2	3
G, см$^{-1}$	1016,7	3011,1	4951,9	6826,0

Для записи спектра излучения азота использовалась специальная разрядная ячейка, позволяющая регистрировать излучение в зазоре между электродами (рисунок 16). Корпус ячейки (1) выполнял функцию заземлённого электрода. Высоковольтный электрод (2) был изготовлен из стеклотекстолита толщиной 1,2 мм, покрытого с одной стороны медью. Зазор между высоковольтным и заземлённым электродами (3) составлял 2 мм и определялся диаметром оптоволоконного кабеля, по которому излучение направляется на светочувствительный элемент спектрофотометра.

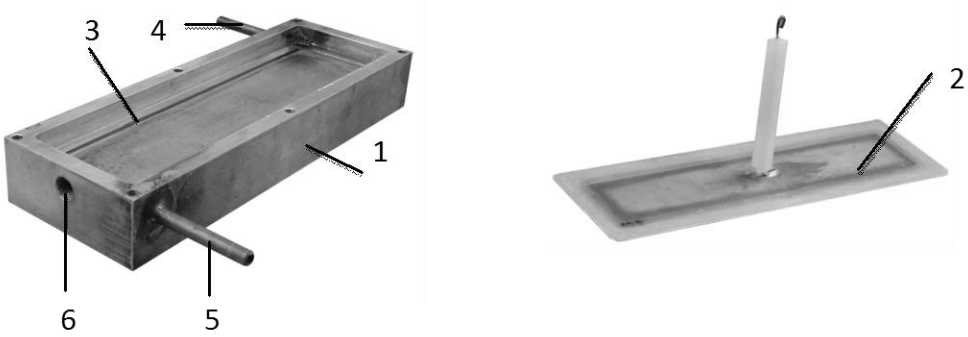


Рисунок 16 – Разрядная ячейка для записи спектра излучения азота

Спектр излучения второй положительной системы азота регистрировался в разрядной ячейке в проточном режиме работы на примере смеси пропилена (9 % об.) и воздуха (91 % об.) с постоянной скоростью подачи (общий расход 60 мл/мин). Смесь газов подавалась в ячейку через входной штуцер (4), а выводилась через выходной штуцер (5). К ячейке через боковое отверстие (6) был подсоединен оптоволоконный кабель спектрофотометра.

Общий вид спектрометрической установки показан на рисунке 17. К ячейке (1) через коллимационную линзу (2) присоединялся оптоволоконный кабель (3). Коллимационная линза фокусировала поток излучения на торце оптоволоконного кабеля. Сфокусированный световой сигнал поступал в спектрофотометр (4), поступающие с которого данные обрабатывались на компьютере (5) с использованием оригинального программного обеспечения.

Зажигание разряда осуществлялось генератором Г3 (см. главу 2) (6) через высоковольтный электрод (7) разрядной ячейки. Эмиссионный спектр барьерного разряда, содержащий полосы излучения второй положительной системы азота [93], показан на рисунке 18.

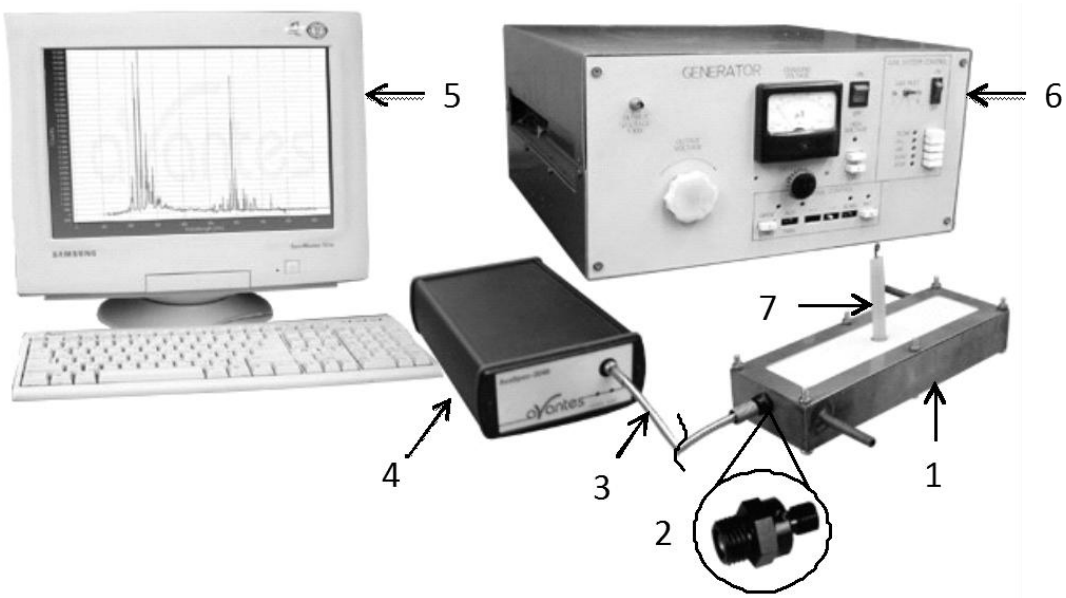


Рисунок 17 – Общий вид спектрометрической установки. 1 – реактор; 2 –коллимационная линза; 3 –оптоволоконный кабель; 4 – спектрофотометр; 5 – компьютер; 6 – генератор высоковольтных импульсов напряжения; 7 – высоковольтный электрод.

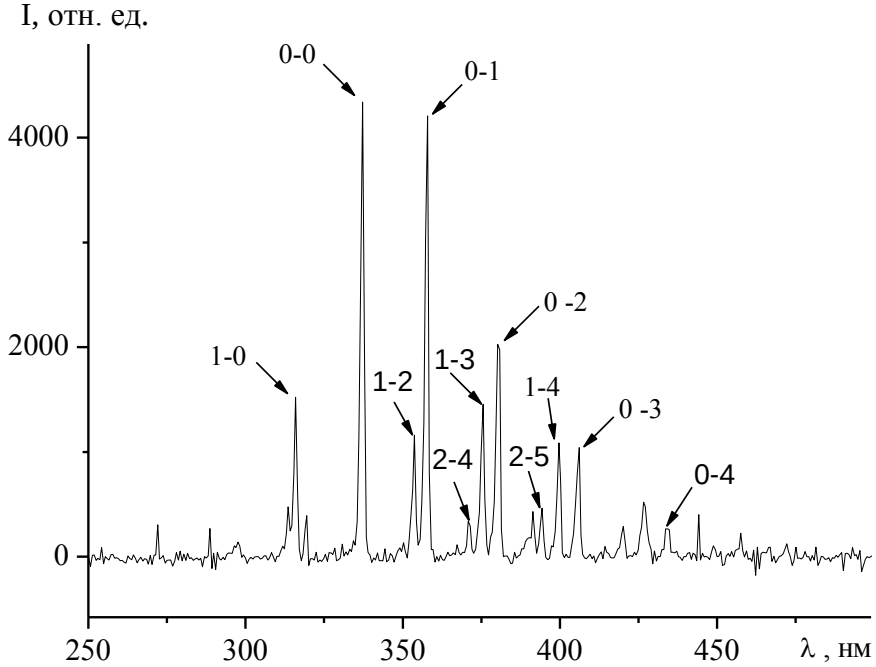


Рисунок 18 – Эмиссионный спектр азота в диапазоне 250-500 нм (смесь: пропилен 9 % об., воздух 91 % об.). На спектре показана колебательная структура полос с Δv =0, 1, 2, 3, 4 для электронного перехода $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$.

Рассчитанное значение колебательной температуры T_{vib} составило ~ 2650 K, что согласуется с литературными данными [90]. Такая температура указывает на довольно высокую общую колебательную температуру всех подвергнутых действию барьерного разряда молекул газовой смеси, в том числе и молекул пропилена. Отсутствие разогрева реактора позволяет говорить об участии в реакциях колебательно-возбуждённых молекул и низкой интенсивности колебательно-поступательной релаксации.

3.4. Окисление пропилена воздухом

При окислении пропилена кислородом в плазме барьерного разряда было установлено, что основными продуктами являются ацетон, пропаналь и окись пропилена. Максимальная селективность образования окиси пропилена наблюдается при обработке смеси 9 % об. пропилена и 91 % об. кислорода (раздел 3.2). Т.к. процесс окисления пропилена в плазме барьерного разряда может быть привлекательным для промышленного получения окиси пропилена, представляло интерес исследовать изменения его параметров при замене кислорода воздухом. Для этой цели была выбрана смесь 9 % об. пропилена и 91 % об. воздуха, где содержание пропилена соответствует его смеси с кислородом, при обработке которой в плазме барьерного разряда селективность образования окиси пропилена максимальна (см. раздел 3.2, таблица 5). Другие условия остались прежними. Результаты экспериментов приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Селективность образования продуктов окисления пропилена кислородом и воздухом в % мас. и его конверсия в смеси 9 % об. пропилена и 91 % об. кислорода/воздуха

Продукт	Кислород	Воздух
Метанол	8,3	6,7
Ацетальдегид	9,7	7,6
Этанол	2,3	1,0
Неидентифицир.	2,0	3,3
Окись пропилена	45,0	22,7
Пропаналь	26,5	23,6
Ацетон	3,2	21,8
Акролеин	1,7	8,7
Аллиловый спирт	1,3	4,6
Конверсия пропилена, % мас.	12,9	7,5

Из таблицы видно, что набор продуктов окисления пропилена одинаков как в случае использования кислорода, так и воздуха. Селективность образования окиси пропилена снижается с 45 до 22,7 % мас., ацетона – увеличивается с 3,2 до 21,8 % об., а пропаналя – незначительно снижается с 26,5 до 23,6 % об. Суммарная селективность образования акролеина, аллилового спирта возрастает, а остальных продуктов – снижается. Конверсия пропилена также снижается с 12,9 до 7,5 % мас.

Исходя из возможного механизма окисления пропилена в плазме барьерного разряда (см.раздел 3.2), снижение содержания кислорода в исходной смеси должно коррелировать с изменением величины конверсии пропилена. Т.к. содержание кислорода в исходной смеси уменьшается в 4,8 раза, конверсия пропилена должна снизиться до 2,5 – 3 % мас.. Однако конверсия пропилена снижается всего в 1,7 раза.

Т.к. в воздухе содержится до 78 % азота, для объяснения полученных данных было интересно детальнее исследовать возможное влияние азота на процесс окисления пропилена в плазме барьерного разряда.

3.5. Влияние добавок азота на процесс окисления пропилена

Известно, что при получении озона в плазме барьерного разряда его выход при использовании воздуха больше, чем в случае кислорода за счёт дополнительного образования атомарного кислорода [6]. Дополнительное образование атомарного кислорода определяется участием содержащихся в воздухе молекул азота, которые при взаимодействии с электронами разряда возбуждаются на колебательных и электронных уровнях и при столкновении с молекулярным кислородом вызывают его диссоциацию:

$$N_2 + e \rightarrow N_2^* + e, \qquad (23)$$

$$N_2^* + O_2 \rightarrow N_2 + 2O. \qquad (24)$$

Таким образом, суммарный выход атомарного кислорода увеличивается, и выход озона возрастает:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M. \qquad (25)$$

Логично предположить, что и при окислении пропилена воздухом в барьерном разряде азот увеличивает количество атомарного кислорода за счёт дополнительной диссоциации молекулярного кислорода, и уменьшение конверсии пропилена невелико при снижении содержания кислорода в воздухе.

Нами проведён цикл экспериментов по окислению пропилена кислородом с добавками азота. Содержание пропилена и суммарный расход газовой смеси оставались постоянными и равнялись, соответственно, 9 % об. (5,4 мл/мин) и 60 мл/мин (условия экспериментов

соответствуют условиям обработки исходной смеси кислорода и пропилена, где окись пропилена образуется с максимальной селективностью, см. см. раздел 3.2, таблица 5), кислород разбавлялся азотом, их суммарный расход равнялся 54,6 мл/мин. Результаты представлены в таблице 10 и на рисунках 19, 20.

Таблица 10 – Селективность образования продуктов окисления пропилена в % мас. и его конверсия при окислении кислородом с добавками азота

Продукт	Содержание азота в смеси с кислородом, % об.								
	0	5	10	20	30	40	50	60	78*
Метанол	8,3	6,5	6,5	4,6	7,1	7,2	8,4	7,8	7,9
Ацетальдегид	9,7	8,0	9,2	6,2	10,7	8,6	8,7	9,1	9,0
Этанол	2,3	2,4	3,3	3,2	1,9	1,2	1,5	1,4	0,9
Неидентифицир.	2,0	2,0	2,2	1,9	2,5	2,9	3,0	2,3	2,4
Окись пропилена	45,0	43,0	44,0	42,0	37,1	36,0	32,4	28,8	23,0
Пропаналь	26,5	27,0	25,1	24,0	27,5	23,0	24,0	25,1	23,2
Ацетон	3,2	5,0	5,9	10,9	9,2	11,5	11,7	14,0	20,7
Акролеин	1,7	5,0	3,2	4,7	3,0	6,8	8,2	9,5	10,3
Аллиловый спирт	1,3	1,0	0,7	2,6	1,0	2,8	2,1	2,1	2,7
Конверсия пропилена, %мас.	12,9	12,0	11,2	11,6	11,0	9,7	8,5	8,1	7,9

* – модель воздуха.

Из таблицы 10 видно, что наиболее значительно изменяется селективность образования окиси пропилена, ацетона и акролеина, на образование других продуктов окисления добавки азота практически не влияют.

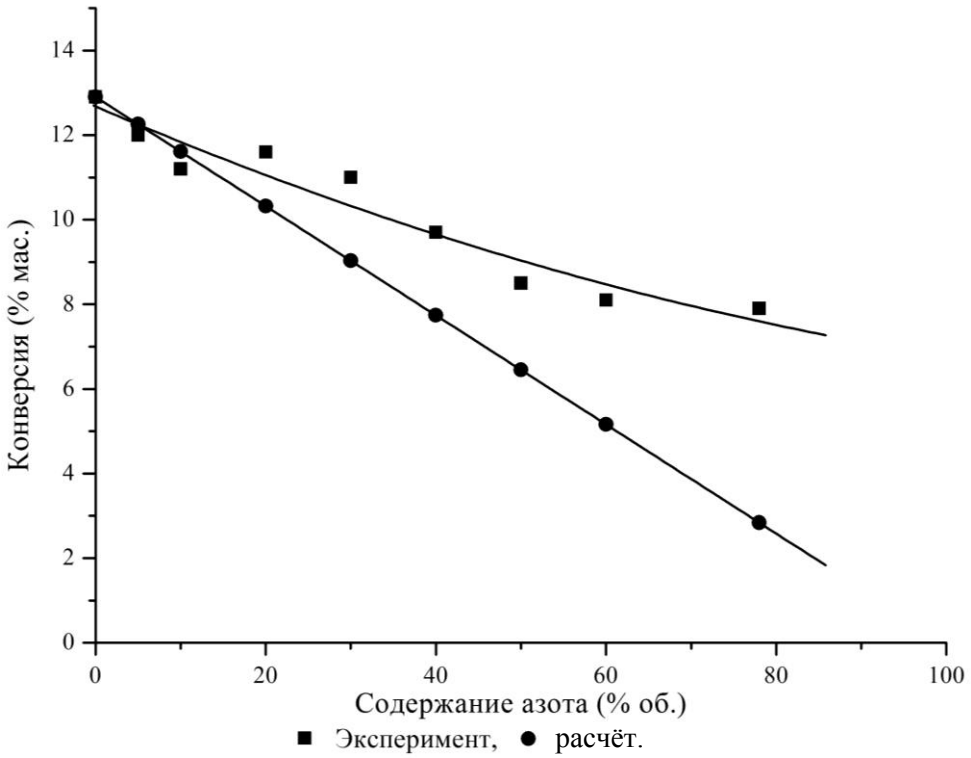


Рисунок 19 – Зависимость полученной в экспериментах и расчётной (пропорционально убыли концентрации кислорода) конверсии пропилена от содержания азота в исходной смеси

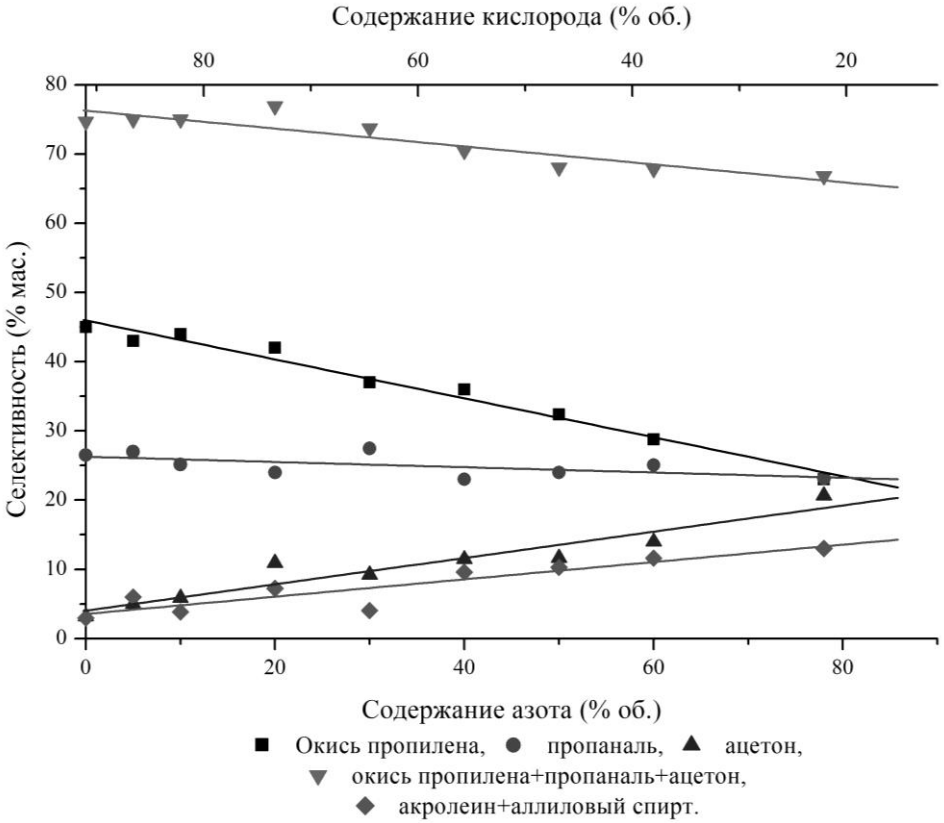


Рисунок 20 – Зависимость селективности образования окиси пропилена, пропаналя, ацетона, акролеина и аллилового спирта от содержания азота в исходной смеси

Снижение конверсии пропилена с ростом содержания азота (и убылью концентрации кислорода) в исходной смеси (рисунок 20) происходит по нелинейному закону и также непропорционально уменьшению концентрации кислорода в исходной смеси: концентрация кислорода снижается с 91 до 20 % об. (в 4,5 раза), а конверсия пропилена – с 12,9 до 7,9 % мас. (в 1,6 раза). Действительно, конверсия пропилена должна изменяться быстрее из-за уменьшения концентрации кислорода в исходной смеси. Однако дополнительное образование атомарного кислорода при участии возбужденных молекул азота, по-видимому, замедляет снижение конверсии пропилена, что и наблюдается в эксперименте.

Суммарная селективность образования окиси пропилена, пропаналя и ацетона и отдельно пропаналя с ростом содержания азота в исходной смеси изменяется незначительно, при этом зависимости селективностей образования окиси пропилена и ацетона взаимообратны (рисунок 21). Следует отметить, что аналогичные зависимости селективностей образования ацетона и окиси пропилена наблюдаются и при окислении пропилена в чистом кислороде (см. рисунок 14).

Полученные зависимости хорошо согласуются с результатами расчётов потерь энергии электронов барьерного разряда на возбуждение электронных уровней молекулы кислорода (расчёт с использованием Bolsig+, рисунок 21), с которых он может диссоциировать с образованием атомарного кислорода.

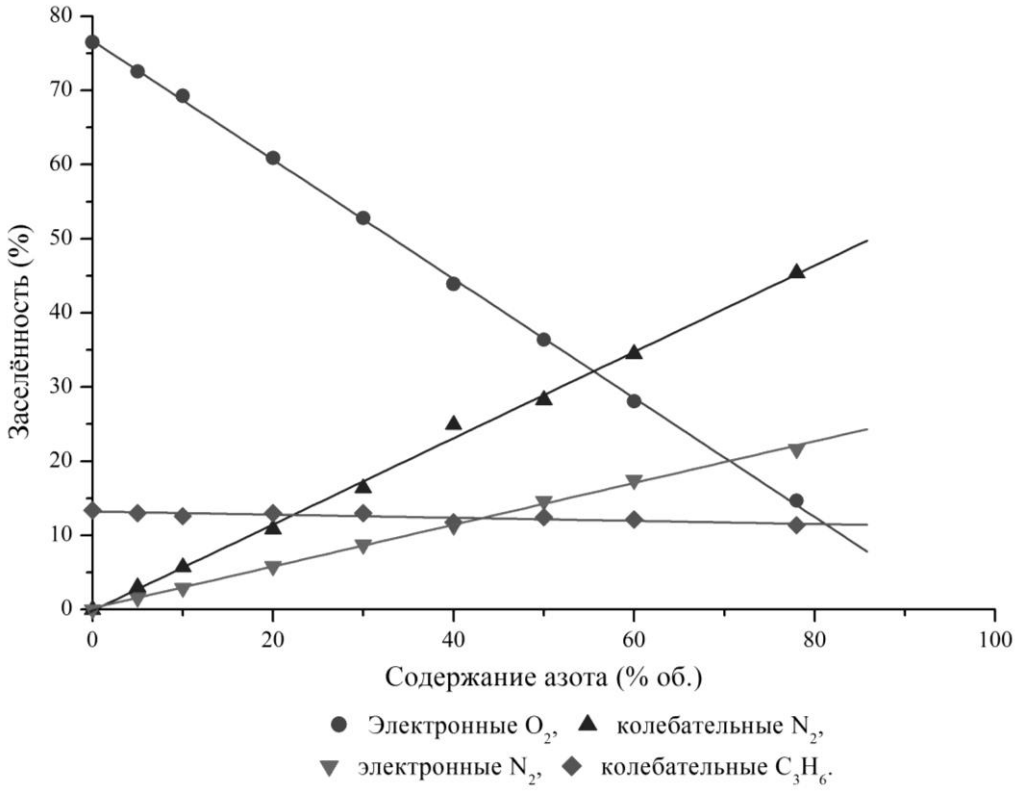


Рисунок 21 – Потери энергии электронов барьерного разряда на возбуждение молекул смесей пропилена, кислорода, азота.

Это, вероятно, и приводит к снижению и конверсии пропилена, и селективности образования окиси пропилена. При этом одновременный рост заселённости колебательных и электронных уровней возбуждения молекул азота увеличивает вероятность протекания реакций (23, 24), обеспечивая дополнительный канал генерации атомарного кислорода, что не даёт конверсии пропилена опускаться ниже 8 % мас.

По этой же причине, вероятно, возрастает и селективность образования аллильных соединений (аллиловый спирт и акролеин). Несмотря на то, что заселённость колебательных уровней возбуждения молекулы пропилена слабо зависит от содержания азота в исходной смеси (см. рисунок 22), столкновения возбуждённых молекул азота с молекулами пропилена дают колебательно-возбуждённые молекулы пропилена, из которых образуются аллиловый спирт и акролеин (см. рисунок 20).

Изменение селективностей образования окиси пропилена и ацетона, по-видимому, можно объяснить влиянием возбуждённых молекул азота на превращения промежуточного соединения, образующегося при взаимодействии атомарного кислорода и двойной связи пропилена.

Таким образом, при окислении пропилена как кислородом, так и воздухом образуется одинаковый набор продуктов. При окислении воздухом селективность образования окиси пропилена снижается с 45 до 22,7 % мас., конверсия пропилена – с 12,9 до 7,9 % мас. Показано, что азот способствует дополнительному образованию атомарного кислорода, играющего главную роль в образовании основных продуктов окисления пропилена в плазме барьерного разряда. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования воздуха для окисления пропилена при разработке плазмохимического способа получения окиси пропилена.

3.6. Влияние добавок гелия и аргона на процесс окисления пропилена

На примере процесса окисления пропилена воздухом и кислородом с добавками азота в плазме барьерного разряда (глава 3, разделы 3.4, 3.5) была показана важность учёта возможных процессов передачи энергии от возбуждённых к невозбуждённым молекулам газов плазмообразующей смеси. Данные об обмене энергией между молекулами газов необходимы для уточнения возможного механизма процесса и для его моделирования и оптимизации с целью реализации в промышленном масштабе. Обнаруженный эффект выявил целесообразность поиска добавок к плазмообразующим смесям, которые способствовали бы образованию целевых продуктов, не увеличивая набора и количеств побочных продуктов.

Таким требованиям могут удовлетворять добавки инертных газов в исходную смесь. Расчёты параметров плазмы в смесях с добавками инертных газов показывают (таблица 11), что

потери энергии электронов на возбуждение электронных состояний аргона и гелия незначительны, поэтому вероятность процессов обмена энергией при столкновении с другими молекулами исходной смеси, как в случае с добавками азота минимальна. Однако более высокая энергия электронов в случае добавок аргона и гелия по сравнению со смесью без добавок и с добавками азота способствует образованию колебательно и электронно-возбуждённых молекул пропилена и кислорода, что может оказывать влияние на образование продуктов окисления и конверсию пропилена.

Таблица 11 – Потери энергии электронов в % на возбуждение молекул в смесях кислорода и пропилена с добавками газов[4] (расчет, E/N=116 Тд, газа 78 % относительно кислорода)

Добавленный газ	Без добавок	Азот	Гелий	Аргон
$\varepsilon_{ср.}$, 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	–	–

С целью поиска дополнительных способов увеличения конверсии пропилена и селективности образования окиси пропилена при его окислении в плазме барьерного разряда было исследовано влияние добавок инертных газов (гелий и аргон) к исходной смеси. Чтобы изменения в процессах, вызванных добавками газов, были заметны, выбран следующий состав смесей: пропилен – 9% об., кислород + газ 91% об. (добавленного газа 78 % об. в смеси с кислородом).

Сравнивая данные таблиц 11 и 6, видно, что потери энергии электронов на возбуждение электронных уровней молекулы кислорода, с которых он диссоциирует с образованием атомов, снижаются примерно в 2 раза в присутствии молекул инертных газов в исходной смеси. Следовательно, конверсия пропилена должна уменьшиться на такую же величину. Однако из экспериментов (таблица 12) следует, что конверсия пропилена остаётся практически на том же уровне, что и при окислении пропилена кислородом без добавок газов. Кроме того, селективность образования окиси пропилена снижается, а ацетона – возрастает как в случае использования аргона, так и в случае гелия. Однако если снижение селективности образования

[4] Смесь добавленного газа с кислородом составляла 91 % об. и содержала добавленный газ в количестве 78 % об.

пропаналя примерно соответствует снижению заселённости электронных уровней молекулы кислорода, то для окиси пропилена (селективность снижается в ~3 раза) и ацетона (селективность возрастает в ~6,3 раза) это не выполняется.

В случае добавок азота к смеси кислорода и пропилена наблюдаемые изменения можно объяснить высокой заселённостью колебательных уровней молекул азота и дополнительным образованием атомарного кислорода. Однако в случае инертных газов, молекулы которых не имеют колебательных уровней возбуждения, по-видимому, определяющим является влияние энергии электронов.

Таблица 12 – Селективность образования продуктов окисления пропилена в % мас. и его конверсия для смесей кислорода и пропилена с добавками инертных газов

Компонент смеси жидких продуктов	Добавляемый газ		
	He	Ar	Без добавок
Метанол	15,5	12,1	8,3
Ацетальдегид	12,2	9,5	9,7
Неидентифицир.	0,9	1,4	2,0
Этанол	8,9	2,8	2,3
Окись пропилена	15,4	26,3	45,0
Пропаналь	10,3	12,2	26,5
Ацетон	20,3	18,8	3,2
Акролеин	13,0	14,9	1,7
Аллиловый спирт	3,5	2,0	1,3
Конверсия пропилена, % мас.	12,2	11,6	12,9

Рост энергии электронов способствует увеличению вероятности образования высоких колебательных и электронных состояний молекулы пропилена, что может приводить к сильному возбуждению промежуточного соединения. Это не способствует доминированию канала образования окиси пропилена из промежуточного соединения и приводит к увеличению вероятности протекания реакций образования метанола, ацетальдегида, этанола. Кроме того, высокая энергия электронов поддерживает высокую величину конверсии пропилена.

Таким образом, в плазмообразующей смеси с добавками инертных (атомарных) газов энергия электронов в основном тратится на возбуждение высоких колебательных и электронных уровней молекул. Это приводит к увеличению вероятности протекания процессов образования продуктов деструкции исходной структуры молекулы пропилена, что не позволяет

повысить эффективность получения окиси пропилена в плазме барьерного разряда. Приведённые результаты показывают важность учёта энергии электронов для определения граничных условий процесса окисления пропилена в барьерном разряде и могут быть использованы при его моделировании.

3.7. Превращение окиси пропилена, ацетона и ацетальдегида в барьерном разряде в кислороде и аргоне

В экспериментах по окислению пропилена в плазме барьерного разряда для вывода продуктов из разрядной зоны реактора используется октан (см. главу 2). Пары октана, попадая на охлаждаемые стенки реактора, конденсируются, образуется тонкая жидкая плёнка, которая стекает в приёмник, увлекая растворившиеся в ней продукты. Проводился анализ продуктов окисления пропилена как в приёмнике в виде раствора в октане, так и в газовой фазе. Установлено, что набор и состав продуктов одинаков. В работах по окислению жидких алканов, олефинов [40, 52, 55] также не сообщается о заметном количестве возможных «вторичных» продуктов. Эти данные позволяют утверждать об отсутствии повторного воздействия электронов барьерного разряда на образовавшиеся продукты.

Действительно, сравнивая оценочное время жизни промежуточного соединения, образующегося при взаимодействии пропилена и атомарного кислорода, (10^{-9} – 10^{-8} с) [45] и время существования микроразряда - 10^{-8} с [6], логично ожидать, что продукты успевают покинуть активную зону разряда и в неизменном виде попадают в приёмник.

Для дополнительной проверки отсутствия вторичного воздействия барьерного разряда на продукты окисления пропилена, а также определения стабильности основных продуктов и уточнения предполагаемого механизма окисления пропилена были проведены эксперименты по воздействию плазмы барьерного разряда на окись пропилена, ацетон и ацетальдегид в условиях эффективного вывода продуктов из зоны действия разряда с использованием плёнки октана. Их подача в реактор осуществлялась в виде паров путём барботирования кислородом или аргоном. Стационарная концентрация при температуре 10 ºС (температура охлаждающего реактор змеевика) равнялась 0,33 мг/см^3 (13 %) для ацетона, 1,07 мг/см^3 (60 %) для ацетальдегида и 0,84 мг/см^3 (34 %) для окиси пропилена. Параметры импульса напряжения, подаваемого на высоковольтный электрод реактора, остались такими же, как и во всех экспериментах – амплитуда 12,8 кВ, частота следования 500 Гц. Основной задачей для этих экспериментов является попытка разделить процессы, происходящие под действием атомарного кислорода и электронного удара. При проведении экспериментов в аргоне появляется возможность исследовать устойчивость продуктов окисления пропилена преимущественно к действию

электронного удара, т.к. кислород в смеси отсутствует. При этом, как было показано в предыдущем разделе, передача энергии молекулам кислорода и пропилена в столкновениях с возбуждёнными молекулами инертных газов можно не учитывать, поскольку электронное возбуждение атомов аргона мало (таблица 11).

При проведении экспериментов в кислороде молекулы газов в разрядной зоне реактора взаимодействуют как с электронами, так и с образующимся атомарным кислородом.

Следует отметить, что в литературе не было найдено данных по сечениям электронного удара молекул ацетальдегида, окиси пропилена и ацетона, поэтому проверить расчётами их поведение в условиях плазмы барьерного разряда (оценить константы скоростей диссоциации под действием электронного удара) не представляется возможным, а выдвинутые ниже предположения имеют качественный характер.

Результаты экспериментов представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Конверсия ацетальдегида, окиси пропилена, и ацетона и селективность образования продуктов их обработки в кислороде и аргоне в плазме барьерного разряда*

Продукт	Ацетальдегид		Окись пропилена		Ацетон	
	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar
Метанол	11,3	1,1	18,0	3,7	46,4	не обн.
Ацетальдегид	–	–	25,2	16,3	26,6	не обн.
Неидентифицир.	9,1	79,5	8,5	11,0	8,4	не обн.
Этанол	не обн.	3,0	6,6	4,1	не обн.	0,4
Окись пропилена	не обн.	не обн.	–	–	не обн.	14,1
Пропаналь	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	19,5
Ацетон	не обн.	не обн.	11,8	64,9	–	–
Уксусная кислота	79,6	16,3	29,9	не обн.	9,4	66,0
Конверсия, % мас.	10,1	0,7	1,9	0,4	4,7	1,7

* – прочерк означает, что при расчёте количества продуктов этот компонент не учитывался, т.к. находился в пробе в избытке. Расчёт конверсии ацетальдегида, окиси пропилена и ацетона проводился по продуктам (см. гл. 2).

Из таблицы видно, что кроме основных продуктов, наблюдаемых при обработке пропилена и кислорода в барьерном разряде, образуется уксусная кислота как продукт глубокого окисления. Новых продуктов также не выявлено, а набор хроматографических пиков неидентифицированных продуктов в экспериментах с ацетальдегидом, ацетоном и окисью пропилена совпадает с набором хроматографических пиков неидентифицированных продуктов в экспериментах по окислению пропилена кислородом в разных условиях. Селективность

образования уксусной кислоты больше всего в случае обработки ацетальдегида в присутствии кислорода, в аргоне уксусной кислоты меньше. При обработке окиси пропилена и ацетона образуются как продукты их изомеризации, так и продукты деструкции (метанол, ацетальдегид). В плазме барьерного разряда ацетон менее устойчив, чем окись пропилена – при обработке как в кислороде, так и в аргоне его конверсия выше, чем для окиси пропилена. Не обнаружены продукты изомеризации его молекулы (окись пропилена и пропаналь) в барьерном разряде в кислороде и продукты деструкции (метанол и ацетальдегид) в аргоне. Образование уксусной кислоты при отсутствии кислорода, по-видимому, можно объяснить протеканием реакций деструкции кислородсодержащих молекул и высвобождением атомарного кислорода, участвующего во взаимодействии с молекулами ацетона, окиси пропилена. Отсутствие уксусной кислоты при обработке окиси пропилена в аргоне объясняется, вероятно, протеканием в основном реакции изомеризации в ацетон.

Учитывая количество образующихся в ходе окисления пропилена в плазме барьерного разряда основных продуктов, возможными вторичными процессами, которые могут протекать, если основные продукты не успевают выводиться из активной зоны реактора, можно пренебречь и считать изменение концентрации основных продуктов в случае возможного повторного воздействия в условиях плазмы барьерного разряда незначительным. Кроме того, небольшая конверсия октана (менее 1 % мас.), наблюдаемая в процессе окисления пропилена в барьерном разряде, является дополнительным аргументом в пользу эффективности вывода продуктов из разрядной зоны реактора путём их растворения в тонкой плёнке жидкого октана.

Таким образом, соединения, свидетельствующие о превращениях образующихся в ходе окисления пропилена продуктов в условиях плазмы барьерного разряда (кислоты, сложные эфиры, бифункциональные соединения), не выявлены в количествах, позволяющих говорить о высокой интенсивности «вторичных» процессов. Полученные данные дают основание пренебречь вторичным воздействием плазмы барьерного разряда и не учитывать реакции возможных вторичных процессов в механизме окисления пропилена, а основным реакционным каналом процесса окисления пропилена кислородом в барьерном разряде считать взаимодействие атомарного кислорода с двойной связью молекулы пропилена.

3.8. Влияние расхода октана на процесс окисления пропилена

Нами показано, что использование октана позволяет выводить продукты окисления пропилена из разрядной зоны реактора, исключая возможное повторное воздействие на них электронов плазмы барьерного разряда. Октан подвергается воздействию плазмы барьерного разряда – как указано и в работах [40, 93], но величина его конверсии ~1 % мас. Состав

продуктов его окисления представлен карбонильными и гидроксильными соединениями (октаноны, октаналь, октанолы). Эти данные позволяют предполагать, что пары октана, присутствующие в разрядной зоне реактора, не влияют на результаты окисления пропилена. Однако, как было показано в разделе 3.7, параметры плазмы (средняя энергия электронов) могут зависеть от состава плазмообразующего газа (наличия в них паров жидких углеводородов) и могут повлиять на результаты окисления пропилена, что можно было бы использовать в дальнейшем для оптимизации процесса. К сожалению, выдвинутое предположение не удалось проверить расчётами из-за отсутствия в литературе исходных данных по сечениям электронного удара молекулы октана. Возможное влияние паров октана на процесс окисления пропилена было изучено только экспериментально.

Эксперименты были проведены в стандартных условиях на примере смеси 17 % об. пропилена и 83 % об. кислорода, варьировался только расход октана. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – 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

Следует отметить, что в выбранных условиях хроматографирования время выхода пиков, соответствующих пропаналю и ацетону, отличается примерно на 3 мин. С увеличением расхода октана селективность образования пропаналя увеличивается, а ацетона резко снижается, что приводит к объединению соответствующих им пиков. Без ущерба для анализа других компонентов разделить их не удалось. По этой причине в таблице 14 приведена их суммарная селективность образования.

Из данных, приведённых в таблице 14, следует, что увеличение расхода октана не приводит к изменению набора продуктов, а конверсия пропилена снижается.

Молекул октана в газовой фазе немного (~$3\cdot10^{18}$ молекул/см^3 при температуре 10 °С в реакторе или ~12 % от общего количества), к тому же неизвестно, локализованы ли они в приэлектродных областях реактора или равномерно распределены по объёму разрядной зоны. Таким образом, однозначно интерпретировать полученные результаты и количественно учесть возможное влияние октана на среднюю энергию электронов и другие микроскопические параметры плазмы затруднительно.

В ходе проведения экспериментов было замечено, что плёнка октана интенсивно перемешивается и «размазывается» по стенкам реактора в приэлектродной зоне. Визуально это выглядит как волнообразное течение жидкости по плоской поверхности. Возможно, другие исследователи наблюдали подобное явление, но в литературе об этом не упоминается. Этот факт, по-видимому, можно объяснить тем, что микроразряд во время своего формирования и развития «ударяет» в плёнку жидкого углеводорода на стенке реактора (рисунок 22), вызывая его разбрызгивание и образование капель аэрозоля (известно, что в коронном разряде формируются устойчивые аэрозоли из жидких углеводородов [95, 96]).

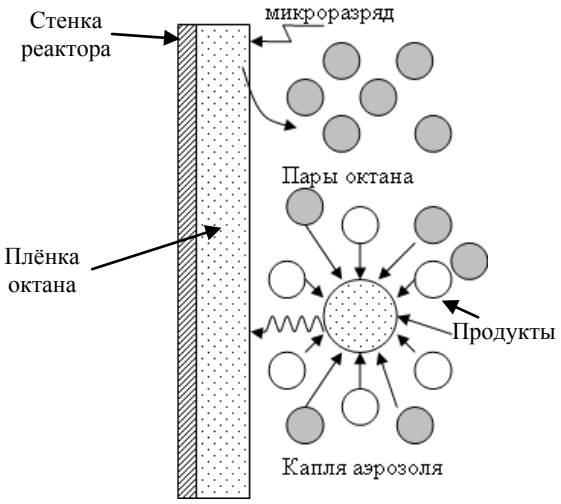


Рисунок 22 – Возможный механизм вывода газообразных продуктов окисления пропилена из разрядной зоны реактора.

Имеющиеся вокруг капель аэрозоля октана в разрядной зоне реактора продукты окисления пропилена адсорбируются на его поверхности, под действием электрического поля капля мигрирует к стенке и растворяется в плёнке октана, тем самым выводя продукты из активной зоны реактора. С увеличением расхода октана такой процесс становится более интенсивным – увеличивается число капель, служащих центрами конденсации, и «закалка» продуктов

окисления пропилена усиливается, что также способствует росту селективности образования окиси пропилена.

Следует отметить, что барьерный разряд может интенсифицировать и растворение пропилена в октане [71], что приводит к снижению его концентрации в газовой фазе. Поэтому количество обработанного пропилена плазмой барьерного разряда снижается, а его конверсия уменьшается. Однако учёт растворённого в октане пропилена затруднителен, поэтому определение конверсии пропилена проведён по продуктам его окисления (см. главу 2).

Таким образом, влияние паров октана, по-видимому, ограничивается только созданием эффективных условий выведения продуктов окисления пропилена из активной зоны реактора. Представленные факты, безусловно, свидетельствуют о возможности оптимизации процесса окисления пропилена в барьерном разряде, но для этого требуются дальнейшие детальные исследования влияния условий формирования и устойчивости аэрозолей октана на эффективность вывода продуктов из разрядной зоны реактора при окислении пропилена в плазме барьерного разряда.

3.9. Сравнительный анализ процесса окисления различных олефинов в барьерном разряде

Газообразные (этилен, пропилен, бутилены) и жидкие (гексен, циклогексен) олефины являются ценнейшим сырьём для получения разнообразной химической продукции. Поэтому постоянно ведётся поиск новых способов их эффективной переработки. Использование плазмы барьерного разряда для синтеза окисей олефинов может иметь преимущество перед традиционными термокаталитическими способами их получения, поскольку колебательное возбуждение молекул низкоэнергетическими электронами в её объёме [36] позволяет проводить селективно и с высокой скоростью реакции с большой энергией активации при более низких температурах, без участия катализаторов.

В связи с этим представляло интерес провести сравнительный анализ процессов эпоксидирования газообразных и жидких олефинов в условиях барьерного разряда. Окисление этилена, бутилена-1 было проведено в стандартных условиях (см. главу 2), исходная смесь газов содержала 9 % об. олефина и 91 % об. кислорода. Данные по окислению жидких олефинов были взяты из литературных источников [52, 53].

Результаты и литературные данные представлены в таблице 15.

Как видно из таблицы, основными продуктами окисления газообразных олефинов являются окиси, карбонильные и гидроксильные соединения. Продукты глубокого окисления (кислоты, CO, CO_2) и осмоления не обнаружены. По мере роста молекулярной массы олефина

очевидна тенденция к увеличению селективности образования окисей олефина и снижению количества продуктов деструкции. Природа этой зависимости, вероятно, определяется микроскопическими параметрами плазмы (средняя энергия электронов, колебательное возбуждение молекул) в каждой газовой смеси.

Таблица 15 – Состав продуктов окисления олефинов в барьерном разряде

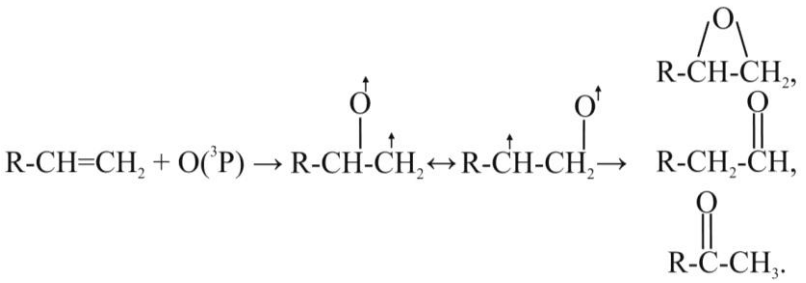
Олефин	Продукты окисления	Селективность образования, % мас.
Этилен	Окись этилена	10,4
	Метанол	37,8
	Ацетальдегид	29,7
	Этанол	11,8
	Неидентифицированные	10,3
Пропилен	Окись пропилена	45,0
	Метанол	8,3
	Ацетальдегид	9,7
	Ацетон	3,2
	Этанол	2,3
	Пропаналь	26,5
	Акролеин	1,7
	Аллиловый спирт	1,3
	Неидентифицированные	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
Изобутилен	Окись изобутилена	43,8
	Метанол	4,6
	Ацетон	19,2
	Изобутиловый альдегид	23,9
	Вода +формальдегид	8,5

Продолжение таблицы 15

Олефин	Продукты окисления	Селективность образования, % мас.
Гексен-1	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	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

В литературе крайне мало работ, посвящённых изучению механизмов окисления углеводородов в низкотемпературной неравновесной плазме (в том числе в плазме барьерного разряда), что, по-видимому, связано с трудностью диагностики активных промежуточных частиц. Однако согласно накопленным данным о превращениях молекулярного кислорода в низкотемпературной плазме [6, 8], поведению атомарного кислорода в присутствии углеводородов [32 – 59] и на основании неизменности набора продуктов можно предположить, что процесс окисления олефинов происходит по общему механизму.

При наличии кислорода первичным актом является его диссоциация с электронных уровней возбуждения по реакции 1 (см. гл. 3). Далее в присутствии молекул олефинов происходит взаимодействие атомарного кислорода с двойной связью с образованием промежуточного продукта – бирадикала, который затем перегруппировывается в основные продукты окисления – окиси и карбонильные соединения со структурой молекулы исходного олефина:



(26)

Под действием электронов плазмы барьерного разряда возможно образование и олефиновых радикалов, которые далее могут рекомбинировать с образованием диенов:

$$2\ R\text{-}CH_3 \rightarrow 2\ R\text{-}CH_2\bullet \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R, \qquad (27)$$

где R – алкенильный радикал.

Однако для газообразных продуктов рекомбинации алкенильных радикалов не наблюдается. Такая реакция характерна в основном для жидких углеводородов (таблица 15), в случае которых процессы с участием их паров, происходящие вблизи границы раздела жидкой и газовой фаз, вероятно, становятся более заметны. По-видимому, близость плёнки жидкого углеводорода позволяет продуктам рекомбинации быстро растворяться в ней и выводиться из разрядной зоны реактора, что даёт возможность обнаружить их в смеси продуктов. Кроме того, вблизи зоны раздела фаз скорость колебательной релаксации молекул углеводородов может быть существенно выше, чем в газовой фазе, в первую очередь за счет увеличения числа столкновений между частицами [97], благодаря чему вероятность участия колебательно-возбужденных молекул в процессе окисления олефинов снижается. Такое поведение молекул также может способствовать снижению селективности образования продуктов деструкции исходной структуры молекулы олефина и росту селективности образования окисей.

3.10. Заключение

В результате проведённых экспериментов установлено, что основными продуктами окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда являются окись пропилена, её изомеры (ацетон, пропаналь). Также образуются ацетальдегид, метанол и аллильные соединения (акролеин и аллиловый спирт). Благодаря использованию октана для вывода продуктов из активной зоны реактора продукты глубокого окисления (CO_2, карбоксильные соединения) не обнаружены, а на стенках реактора не наблюдается образования углеродистых отложений или смолистых веществ. Результаты экспериментов по превращению продуктов окисления пропилена показали отсутствие повторного воздействия на них электронов плазмы барьерного разряда. Определены оптимальные условия получения окиси пропилена,

обеспечивающие сравнимые с современными термокаталитическими методами характеристики процесса (см. гл. 1).

Предложенный на основании полученных экспериментальных результатов и литературных данных механизм окисления пропилена в плазме барьерного разряда в условиях эффективного вывода продуктов из разрядной зоны реактора включает диссоциацию молекулярного кислорода, взаимодействие атомарного кислорода с двойной связью молекулы пропилена, а также диссоциацию молекулы пропилена без учёта возможного повторного воздействия разряда на образующиеся продукты окисления. Оценка средней энергии электронов и потерь их энергии на возбуждение молекул газа исходной смеси позволила объяснить результаты экспериментов по окислению пропилена в барьерном разряде воздухом, а также кислородом с добавками азота, гелия и аргона.

Установленные в ходе проведённых экспериментов закономерности позволили предложить единый механизм окисления газообразных и жидких олефинов в плазме барьерного разряда, который независимо от агрегатного состояния и молекулярной массы олефина включает стадии образования атомарного кислорода, его взаимодействия с двойной связью олефина с образованием бирадикала, перегруппировывающегося в окиси и карбонильные соединения, а также стадию образования алкенильных радикалов. Полученные результаты продемонстририровали принципиальную возможность управления реакциями в низкотемпературной неравновесной плазме путём контроля средней энергии электронов и степени колебательного возбуждения её молекулярной составляющей и важны при разработке математической модели процесса окисления олефинов в низкотемпературной плазме барьерного разряда.

Глава 4

Моделирование процесса окисления пропилена в плазме барьерного разряда

Из результатов экспериментов по окислению пропилена в барьерном разряде, полученных в данной работе, видно, что этот процесс может быть привлекателен в перспективе для использования в промышленности. Для дальнейшей работы по оптимизации процесса окисления пропилена в низкотемпературной плазме впервые проведено его математическое моделирование.

В данной главе представлена приближённая модель процесса получения окиси пропилена в плазме барьерного разряда, включающая физику электро-разрядного процесса и кинетику процесса окисления пропилена. В качестве исходных параметров используются экспериментальные и расчётные данные, приведённые в главе 3.

4.1. Возможный механизм окисления пропилена в барьерном разряде

Полный механизм окисления пропилена в плазме барьерного разряда должен включать реакции всех молекул в основном и возбуждённом состояниях, ионов и радикалов, а также электрон-молекулярные реакции (образование возбуждённых частиц, диссоциация при электронном ударе). Однако учесть все взаимодействия частиц не представляется возможным из-за недостатка исходных данных, поэтому целесообразно использовать упрощённый механизм процесса окисления пропилена в барьерном разряде.

В плазмохимии при выборе ключевых электронно-молекулярных реакций, приводящих к возбуждению, ионизации или диссоциации молекул, традиционной является оценка потерь энергии электронов на возбуждение внутренних состояний молекул. Нами наиболее значимые электронно-молекулярные реакции выбирались на основании анализа потерь энергии электронов на возбуждение электронных и колебательных состояний молекул пропилена и кислорода, рассчитаных с помощью программы Bolsig+.

Выбор реакций возбуждённых частиц и радикалов, образовавшихся в результате электронного удара, основывался на анализе их констант скоростей [6, 40, 48 – 50].

При окислении пропилена кислородом в барьерном разряде происходит активация как кислорода, так и пропилена [6, 98]. Поведение молекулярного кислорода в барьерном разряде подробно описано в литературе. Согласно [6] молекулярный кислород в основном

диссоциирует из электронных состояний (энергия 4,5 и 6 эВ) с образованием атомов в основном $O(^3P)$ и возбуждённом $O(^1D)$ состояниях[5] (реакция 1).

При этом высоко реакционноспособный атомарный кислород в состоянии $O(^1D)$ быстро дезактивируется до атомарного кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ по реакции:

$$O(^1D)+O_2 \rightarrow O(^3P)+O_2, \quad k_{28}=4\cdot10^{-11}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}\ [6, 99] \tag{28}$$

Поэтому в дальнейшем считали, что весь атомарный кислород в газовой смеси находится в состоянии ^3P.

В избытке кислорода возможна реакция взаимодействия атомарного кислорода в основном состоянии с молекулярным кислородом с образованием озона по реакции:

$$O(^3P)+O_2+M \rightarrow O_3+M, \quad k_{29}=3{,}11\cdot10^{-14}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}\ [6, 100]. \tag{29}$$

Однако в присутствии пропилена более вероятно взаимодействие атомарного кислорода в основном состоянии с ним, реакция протекает с высокой скоростью, в результате образуются основные продукты окисления (окись пропилена, ацетон, пропаналь):

$$O(^3P)+C_3H_6 \rightarrow \text{продукты}, \quad k_{30}=3{,}98\cdot10^{-12}\ \text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}\ [101], \tag{30}$$

Анализ литературных данных [48, 50], посвященных реакциям $O(^3P)$ с молекулами олефинов, показывает, что $O(^3P)$ атом присоединяется к одному из углеродных атомов двойной связи, и образующийся аддукт (алкеноксирадикал) перегруппировывается в конечные продукты путем замыкания кольца (образуется эпоксид исходного олефина) или миграцией атома водорода или алкильной группы от атома углерода, при котором находится $O(^3P)$, к другому атому углерода исходной двойной связи (образуются карбонильные соединения). Предложенный механизм по мнению многих авторов применим равно для реакций присоединения $O(^3P)$ к олефинам в газовой, жидкой и твердой фазах. По данным [48] основными продуктами реакции пропилена с атомом $O(^3P)$ являются окись пропилена, пропаналь и ацетон.

Согласно [83] при взаимодействии электронов с молекулой пропилена возможна диссоциация молекулы пропилена из возбужденного синглетного (пороговая энергия 7,65 эВ, реакция 31а) и триплетного (пороговая энергия 3,6 эВ, реакция 31б) электронных состояний:

$$C_3H_6+e \rightarrow C_3H_5^{\bullet}+H^{\bullet}+e\ ^{6} \tag{31а}$$

$$C_3H_6+e \rightarrow CH_3^{\bullet}+C_2H_3^{\bullet}+e \tag{31б}$$

---

[5] Значения констант рассчитаны, расчёт приведён в разделе 4.2.

[6] $k_{31}=9\cdot10^{-4}\ \text{с}^{-1}$(для исходной смеси состава пропилен 9 % об., кислород 91 % об.) Расчёт константы см. ниже.

Образовавшиеся частицы вступают в радикально-цепные реакции окисления. Например, по аналогии с окислением алканов кислородом под действием барьерного разряда [40], для образования акролеина и аллилового спирта можно предложить следующий набор реакций:

$$C_3H_5^{\bullet}+O_2 \rightarrow C_3H_5OO^{\bullet},$$
$$k_{32}=1{,}4\cdot 10^{-13}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [103], \qquad (32)$$

$$2C_3H_5OO^{\bullet} \rightarrow CH_2{=}CHC(O)H + CH_2{=}C(OH)CH_3 + O_2,$$
$$k_{33}=6{,}8\cdot 10^{-13}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [104], \qquad (33)$$

Образование окиси пропилена по реакции

$$C_3H_5OO^{\bullet}+C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O+C_3H_5O^{\bullet},$$
$$k_{34}=1{,}9\cdot 10^{-21} cm^3\cdot s^{-1}\ [106]. \qquad (34)$$

(значение k_{34} взято по аналогии с реакцией $CH_3OO^{\bullet}+C_3H_6$) маловероятно вследствие высоких скоростей протекания реакций (30,32,33).

Метанол, ацетальдегид, этанол могут получаться в ходе реакций с участием радикальных фрагментов реакции (31б).

Однако, по данным, приведённым в работе [85], при давлениях выше 10 торр возбужденные триплетные состояния пропилена, из которых образуются радикальные фрагменты молекулы пропилена, быстро дезактивируются при молекулярных столкновениях, оставляя реакцию (31а) основным каналом диссоциации пропилена. Действительно, в противном случае, при избытке пропилена в исходной газовой смеси скорость их образования превышала бы скорость образования атомарного кислорода по реакции (1), а в продуктах реакции наблюдалось бы преобладание метанола и ацетальдегида.

Следует отметить, что во всем исследованном диапазоне концентраций пропилена суммарная селективность образования продуктов деструкции пропилена остаётся практически неизменной, а основными продуктами окисления пропилена остаются окись пропилена, ацетон и пропаналь. Это свидетельствует о низкой скорости деструкции пропилена электронным ударом и позволяет утверждать, что в наших условиях основным каналом образования продуктов является присоединение атомарного кислорода к двойной связи молекулы пропилена.

Атомарный водород, получающийся в ходе реакции (31а), может участвовать в реакциях рекомбинации с образованием непредельных газообразных углеводородов или молекулярного водорода:

$$R\bullet + H\bullet \rightarrow RH,$$
$$k_{35}=2\text{-}3\cdot 10^{-10}\ см^3\cdot c^{-1},\ [107] \qquad (35)$$

$$2H\bullet + M \rightarrow H_2 + M,$$
$$k_{36}=6\cdot 10^{-33}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [108]\ ^{7}. \qquad (36)$$

В условиях окисления пропилена кислородом в барьерном разряде, особенно в избытке кислорода, атомарный водород с большей скоростью может взаимодействовать с кислородом:

$$H\bullet + O_2 + M \rightarrow HO_2\bullet + M,$$
$$k_{37}=7{,}51\cdot 10^{-11}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [109]\ ^{8} \qquad (37)$$

Образовавшиеся перекисные радикалы могут эпоксидировать пропилен по реакции

$$HO_2^{\bullet} + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O + HO^{\bullet},$$
$$k_{38}=7{,}78\cdot 10^{-23}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [106] \qquad (38)$$

либо диспропорционировать до водорода и молекулярного кислорода:

$$2HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2,$$
$$k_{39}=1{,}63\cdot 10^{-12}\ cm^3\cdot s^{-1}\ [99]. \qquad (39)$$

Гидроксильные радикалы могут появляться как по реакции (38), так и по реакции

$$C_3H_6 + O(^3P) \rightarrow C_3H_5^{\bullet} + HO^{\bullet},$$
$$k_{40}=8{,}5\cdot 10^{-16}\ см^3\cdot c^{-1}\ [106] \qquad (40)$$

с образованием аллильного радикала, который далее участвует в реакции (32).

Расход гидроксил-радикала происходит в реакциях (41 – 44):

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O(^3P),$$
$$k_{41}=1{,}47\cdot 10^{-12}\ см^3\cdot c^{-1}\ [106], \qquad (41)$$

$$2HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2,$$
$$k_{42}=1{,}51\cdot 10^{-11}\ см^3\cdot c^{-1}\ [110], \qquad (42)$$

$$HO^{\bullet} + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2,$$
$$k_{43}=1{,}1\cdot 10^{-10}\ см^3\cdot c^{-1}\ [106], \qquad (43)$$

$$C_3H_6 + HO^{\bullet} \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2^{\bullet} + CH_3(CH_2OH)CH^{\bullet},$$
$$k_{44}=3{,}01\cdot 10^{-11}\ см^3\cdot c^{-1}\ [105]. \qquad (44)$$

Образовавшиеся в реакции (44) гидроксилсодержащие алкильные радикалы могут превращаться через перекисные радикалы по аналогии с реакциями (32 – 35) в гидроксильные и карбонильные соединения.

Однако, учитывая неосновной характер реакций (31, 32), вклад реакций (35 – 44) в механизм окисления пропилена кислородом в барьерном разряде следует признать несущественным.

---

[7] Приведена к константе скорости бимолекулярной реакции.
[8] Приведена к константе скорости бимолекулярной реакции.

Кроме кислорода и пропилена в газовой фазе разрядной зоны реактора присутствуют и пары октана, которые также подвергаются воздействию барьерного разряда. В работе [40] показано, что при окислении смесей углеводородов в плазме барьерного разряда каждый углеводород окисляется индивидуально. В данной работе также установлено, что окисление октана протекает независимо от пропилена. Реакции окисления с участием октана аналогичны реакциям, в которых участвует пропилен. Это диссоциация под действием электронов барьерного разряда либо реакция с атомарным кислородом и далее образование карбонильных и гидроксильных соединений с неизменным числом атомов углерода в молекуле. Однако следует отметить, что в условиях проведения эксперимента содержание паров октана в газовой фазе меньше содержания пропилена в ~ 9 раз (3×10^{18} молекул·см$^{-3}$ или 12 %). Поэтому вклад реакций с участием октана в возможный механизм окисления пропилена в барьерном разряде незначителен. По этой же причине не рассматривается возможное окисление пропилена перекисью октана по аналогии с реакцией (33). Тем не менее, в модели процесса получения окиси пропилена (см. раздел 4.2) окисление октана молекулярным кислородом было учтено (реакции 45 – 48), т.к. в экспериментах наблюдается незначительная конверсия октана (менее 1 % мас.). Константа скорости реакции окисления октана подбиралась таким образом, чтобы конверсия октана соответствовала наблюдаемой в экспериментах.

$$C_8H_{18}+e \rightarrow C_8H_{17}^{\bullet}+H^{\bullet}+e, \quad k_{45}=1\cdot10^{-11}\ см^3\cdot с^{-1}\ *, \tag{45}$$

$$C_8H_{18}+O(^3P) \rightarrow C_8H_{17}^{\bullet}+OH^{\bullet}, \quad k_{46}=1{,}2\cdot10^{-12}\ см^3\cdot с^{-1}\ [111], \tag{46}$$

$$C_8H_{17}^{\bullet}+O_2 \rightarrow C_8H_{17}OO^{\bullet}, \quad k_{47}=1\cdot10^{-14}\ см^3\cdot с^{-1}\ [103], \tag{47}$$

$$2C_8H_{17}OO^{\bullet} \rightarrow CH_3(CH_2)_5C(O)CH_3 + CH_3(CH_2)_6CH_2OH + O_2, \quad k_{48}=1\cdot10^{-14}\ см^3\cdot с^{-1}\ *. \tag{48}$$

* – по аналогии с [40].

Для упрощения моделирования на основании анализа констант скоростей реакций из большого набора реакций были выбраны наиболее значимые. Следует отметить, что среди них отсутствуют ионные реакции. Их исключение из механизма окисления пропилена в барьерном разряде обосновано литературными данными [112] и низкой величиной потерь энергии электронов на ионизацию молекул по сравнению с величиной потерь энергии электронов на возбуждение колебательных и электронных состояний молекул в смеси кислорода и пропилена.

На примере окисления циклогексана кислородом в барьерном разряде экспериментально показано, что образование озона не происходит [86]. Однако реакция образования озона и его последующего взаимодействия с пропиленом с образованием озонида была введена в механизм

получения окиси пропилена, чтобы с помощью модели подтвердить, что в барьерном разряде в присутствии пропилена O_3 также не образуется.

Таким образом, возможный механизм окисления пропилена кислородом в барьерном разряде с учётом образования только основных продуктов окисления включает реакции диссоциации молекул пропилена и кислорода, а также реакции образования продуктов окисления октана (таблица 16). Константы скоростей выбранных реакций были взяты из литературных источников, константы скоростей электронно-молекулярных реакций молекул кислорода и пропилена в смесях кислород-пропилен различного состава в литературе не найдены. Оценку их величины проводили расчётным методом с использованием данных, полученных в программе Bolsig+.

Таблица 16 – Основные реакции механизма окисления пропилена в барьерном разряде

№ п/п	Реакция	Константа	Ссылка
1	$O_2+e \rightarrow 2O(^3P)+e$	$1{,}5\cdot10^{-3}$ с$^{-1}$	Расчёт
2	$O(^3P)+O_2 \rightarrow O_3$	$1{,}6\cdot10^{-14}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[6, 100]
3	$O(^3P)+C_3H_6 \rightarrow$ продукты[9]	$3{,}98\cdot10^{-12}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[101]
4	$O_3+C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O_3$ (озонид)	$1{,}3\cdot10^{-17}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[102]
5	$C_3H_6+e \rightarrow C_3H_5+H+e$	$7{,}5\cdot10^{-4}$ с$^{-1}$	Расчёт
6	$C_3H_5+O_2 \rightarrow$ продукты	$5{,}9\cdot10^{-13}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[103, 104]
7	$C_8H_{18}+O(^3P) \rightarrow C_8H_{17}+OH$	$1\cdot10^{-12}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[105]
8	$C_8H_{18} \rightarrow C_8H_{17}+H$	$1\cdot10^{-11}$	[40]
9	$C_8H_{18}+OH \rightarrow C_8H_{17}+H_2O$	$1{,}62\cdot10^{-13}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[40, 111]
10	$C_8H_{17}+O_2 \rightarrow C_8H_{17}OO$	$1\cdot10^{-14}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[40]
11	$2C_8H_{17}OO \rightarrow$ продукты	$1\cdot10^{-14}$ см$^3\cdot$молекул$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	[40]

4.2. Моделирование процесса окисления пропилена в барьерном разряде

Авторами работы [86] проведено моделирование кинетики процесса окисления циклогексана кислородом в барьерном разряде. Целью моделирования было уточнение механизма окисления циклогексана, в качестве основного параметра модели использовалась селективность образования продуктов окисления циклогексана. Авторами достигнуто хорошее соответствие экспериментальных и расчётных данных при моделировании процесса окисления

[9] Основные продукты окисления пропилена, образующиеся из промежуточного радикала (см. гл. 1; гл. 3, разд. 3.2) – окись, ацетон, пропаналь.

циклогексана для одиночного импульса напряжения. Поэтому при моделировании процесса получения окиси пропилена в барьерном разряде частично использовался подход, предложенный в [86].

Барьерный разряд состоит из совокупности отдельных микроразрядов, которые равномерно распределены по всей разрядной зоне, поэтому его моделирование, как правило, сводится к моделированию отдельного микроразряда. В полной модели микроразряда [6] должно быть учтено поведение электромагнитного поля и движение всех частиц. Динамика электромагнитного поля традиционно описывается уравнением Пуассона, в котором вид функции зависимости плотности зарядов от времени определяется уравнениями движения электронов и ионов. При этом состояние плазмы можно полностью описать системой кинетических уравнений Больцмана для всего набора частиц. В случае неравновесной плазмы атмосферного давления допустимо приближение, когда для описания системы вместо функций распределения частиц по скоростям можно использовать концентрации частиц, их дрейфовые скорости, коэффициенты диффузии и константы скоростей элементарных процессов. Тогда система кинетических уравнений Больцмана упрощается, а для её решения можно использовать распространённые численные методы решения. Однако использование полной модели ограничено недостатком исходных данных для смесей пропилена и кислорода различного состава (сечения электронно-молекулярных процессов, константы скоростей элементарных процессов, концентрация электронов).

Для моделирования нами использовалась дискретная модель микроразряда [6]. Модель основана на условном представлении микроразряда как дискретного во времени и пространстве явления, состоящего из трёх последовательных этапов, и связывает физические электроразрядные явления и химическую кинетику в микроразряде. На первом этапе происходит пробой разрядного промежутка и взаимодействие электронов с молекулами. В ходе второго этапа происходят взаимодействия ионов, радикалов, а также быстрые химические реакции возбуждённых частиц. На третьем этапе протекают медленные химические реакции и диффузия продуктов из объёма микроразряда к стенкам реактора.

Предложенное представление микроразряда позволяет избежать учёта пространственно-временной неоднородности разрядного процесса и полностью разделить электроразрядные процессы и кинетику химических реакций, протекающих в канале микроразряда. Фактически это даёт возможность моделировать только кинетику химических и электронно-молекулярных реакций в разряде, имея в качестве начальных условий значения рассчитанных величин дрейфовой скорости электронов, энергии электронов, ФРЭЭ и констант скоростей электронно-молекулярных реакций.

Дрейфовая скорость электронов, их энергия и ФРЭЭ рассчитывались в условиях постоянства напряжённости электрического поля, когда распределение частиц стационарно, а ФРЭЭ не зависит от изменения состава газа в канале микроразряда. Это позволяет для расчёта использовать стационарное уравнение Больцмана [6]. В рассматриваемых условиях для расчётов параметров плазмы использовали программу BOLSIG+ [76]. Напомним, что она предназначена для численного решения стационарного уравнения Больцмана для электронов в однородном и стационарном электрическом поле (глава 2). Необходимые сведения по сечениям рассеяния электронов молекулами кислорода взяты из базы данных программы, а молекулами пропилена – в работе [100].

Величины констант скоростей электронно-молекулярных реакций диссоциации ввиду недостатка литературных данных по сечениям электронного удара для молекул в смесях пропилена и кислорода (реакции 1 и 5 в таблице 14) были рассчитаны по формуле [113]:

$$k = (2/m_e)^{1/2} \int_{\varepsilon_{пор.}}^{\infty} \varepsilon^{1/2} \sigma(\varepsilon)\, f_e(\varepsilon) d\varepsilon\,, \qquad (10)$$

где $\sigma(\varepsilon)$ –сечение возбуждения молекулы кислорода (пропилена) под действием электронного удара, $f_e(\varepsilon)$ – функция распределения электронов по энергии, m_e – масса электрона, $\varepsilon_{пор.}$ – пороговая энергия, необходимая для возбуждения молекулы кислорода (пропилена).
Результаты расчётов представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Константы скоростей электронно-молекулярных реакций диссоциации молекул кислорода и пропилена $К_{дисс}$ (расчёт, E/N=116 Тд)

Содержание кислорода, % об.	30	36	50	83	91
$К_{дисс\ O2}$, $\times 10^{-11}$ см^3/с	4,6	7,3	13,7	15,6	16,5
$К_{дисс\ C3H6}$, $\times 10^{-11}$ см^3/с	2,3	3,7	6,9	7,8	8,2

Поведение кислорода в барьерном разряде хорошо изучено на примере образования озона, поэтому при моделировании процесса получения окиси пропилена в барьерном разряде использовались подходы, применяемые в дискретной модели образования озона из кислорода. В результате удалось избежать использования величин констант скоростей электронно-молекулярных реакций, а электронно-молекулярные реакции условно рассматривать без участия электронов.

Рассмотрим дискретную модель барьерного разряда для случая образования озона из кислорода [6].

Основным параметром модели является соотношение концентраций атомарного и молекулярного кислорода χ:

$$\chi = \frac{[O]}{[O_2]} \tag{7}$$

Данный параметр характеризует количество атомарного кислорода, образующегося в результате электронно-молекулярной реакции с участием молекулярного кислорода (реакция 1 в табл. 14).

Выражение для скорости такой реакции (реакция 1, табл. 14) можно записать в виде:

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k \cdot [O_2] \cdot [e], \tag{8}$$

где t – время действия разряда, k – константа скорости электронно-молекулярной реакции, $[e]$ – начальная концентрация электронов.

Т.к. в условиях проточного режима концентрация молекулярного кислорода намного больше концентрации образующегося атомарного, её можно считать постоянной. После разделения переменных и интегрирования выражение (8) принимает вид

$$[O] = 2 \cdot [O_2] \int_0^t k[e]\, dt. \tag{9}$$

В дискретной модели микроразряда напряжённость электрического поля между электродами принимается постоянной и усреднённой по всему объёму разрядного промежутка (эффективная напряжённость поля), поэтому константа скорости электронно-молекулярной реакции и концентрация электронов имеют постоянное значение.

При таком допущении величина концентрации электронов определяется только дрейфовой скоростью электронов, величиной эффективной напряжённости электрического поля и величиной удельной энергии разряда, а выражение (9) после интегрирования принимает вид

$$[O] = 2k \cdot [O_2] \cdot [e] \cdot t\ , \tag{11}$$

откуда

$$\chi = 2k \cdot [e] \cdot t\ , \tag{12}$$

Видно, что χ (выражение 7) не зависит от концентрации молекулярного кислорода и определяется только временем действия разряда, величиной константы скорости электронно-молекулярной реакции и начальной концентрацией электронов, которая, в свою очередь, зависит от физических свойств плазмообразующего газа и напряжённости электрического поля между электродами.

В плазмохимии концентрацию активных частиц, образующихся в результате электронного удара за время действия разряда, характеризуют с помощью энергетической эффективности образования частиц η, которая показывает их максимальную концентрацию в расчёте на потраченную для их получения энергию. В условиях стационарности электрического

поля, величина энергетической эффективности зависит только от параметров плазмы, величины напряжённости электрического поля и физических свойств газа и выражается (для образования атомарного кислорода) в виде формулы [6]

$$\eta = \frac{2k\cdot[O_2]}{e_0\cdot\upsilon_{\text{дрейф}}\cdot(E/n)\cdot N_L}, \tag{13}$$

где k – константа скорости электронно-молекулярной реакции диссоциации кислорода, e_0 – элементарный заряд электрона, $\upsilon_{дрейф}$ – дрейфовая скорость электронов, (E/n) – приведенная напряженность электрического поля, N_L – число Лошмидта.

Выражение для концентрации атомарного кислорода при использовании энергетической эффективности его образования можно записать в виде

$$[O] = \eta \cdot E_{\text{уд}}, \tag{14}$$

где $E_{\text{уд}}$ – энергия разряда в расчёте на единицу объёма разрядной зоны (удельная энергия), которая используется для описания кинетики химических реакций в разрядах и характеризует энерговклад в единицу объёма газа; удельная энергия рассчитывается из вольт-кулоновской характеристики разряда [6, 86].

Приравнивая правые части выражений (11) и (14)

$$2k \cdot [O_2] \cdot [e] \cdot t = \eta \cdot E_{\text{уд}} \tag{15}$$

и подставляя значение η из формулы (13), получаем, что

$$2k \cdot [e] = 2k \cdot \frac{W_{\text{уд}}}{e_0\cdot\upsilon_{\text{дрейф}}\cdot(E/n)\cdot N_L}, \tag{16}$$

где $W_{\text{уд}}=E_{уд.}/t$ – удельная мощность разряда.

Обозначив произведение $2k\cdot[e]$ как $k_{эф,}$ в выражении для скорости образования атомарного кислорода (8) можно не учитывать концентрацию электронов, а вместо константы диссоциации электрон-молекулярной реакции использовать эффективную константу диссоциации, рассчитываемую по формуле (16), т.е.

$$\frac{d[O]}{dt} = 2k_{\text{эф}_{\text{O}}} \cdot [O_2] \tag{17}$$

Следует обратить внимание, что эффективная константа диссоциации учитывает взаимосвязь параметров плазмы барьерного разряда (дрейфовая скорость электронов, ФРЭЭ, сечения электронно-молекулярных реакций) с экспериментальной измеряемой характеристикой процесса окисления пропилена (удельная мощность разряда). Размерность эффективной константы диссоциации равна размерности константы реакции первого порядка ($с^{-1}$) и соответствует реакции $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$.

Аналогичное выражение можно записать и для образования пропенильного радикала:

$$\frac{d[\text{C}_3\text{H}_5]}{dt} = k_{\text{эф}_{\text{C}_3\text{H}_5}} \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]. \tag{18}$$

Результаты расчётов представлены в таблице 18.

Таблица 18 – Эффективные константы скоростей электронно-молекулярных реакций диссоциации молекул кислорода и пропилена $К_{эф}$ (расчёт, E/N=116 Тд)

Содержание кислорода, % об.	30	36	50	83	91
$К_{эф\ O2}$, $\times 10^{-4}$ $с^{-1}$	5,0	8,0	15,0	17,0	18,0
$К_{эф\ C3H6}$, $\times 10^{-4}$ $с^{-1}$	2,5	4,0	7,5	8,5	9,0

Таким образом, при моделировании окисления пропилена кислородом в барьерном разряде нами использовалась эффективная константа реакции диссоциации молекул пропилена и кислорода, которую можно рассчитать из экспериментальных и литературных данных. Применение эффективной константы позволяет условно рассматривать механизм процесса окисления пропилена в плазме разряда без участия электронов и значительно упрощает процесс моделирования.

Следует отметить, что отдельный микроразряд (во время второго этапа развития, см. стр.72) характеризуется высоким содержанием заряженных частиц (электроны, ионы). Однако в целом плазма барьерного разряда характеризуется малой степенью ионизации и считается электронейтральной [6, 7]. В электрическом поле, существующем между электродами, заряженные частицы создают интенсивные конвекционные потоки в масштабах микроразряда, пока не нейтрализуются за счёт процессов рекомбинации, и отдельный микроразряд, по-видимому, можно считать реактором идеального перемешивания, в котором концентрация всех частиц плазмы до начала химических реакций одинакова в каждой точке пространства микроразряда. Совокупность всех микроразрядов, составляющая разряд в целом, представляет собой реактор идеального вытеснения, и для его моделирования можно применять подходы, используемые при моделировании реакций в потоке.

Моделирование кинетики процесса окисления пропилена в барьерном разряде проводили с использованием программного комплекса KINTECUS v4.5 [81]. В качестве основного параметра модели была выбрана величина конверсии пропилена. В качестве начальных условий в каждой точке расчёта использовались концентрации кислорода и пропилена, значения констант скоростей реакций (литературные данные) и рассчитанные значения эффективных констант диссоциации молекул кислорода и пропилена при напряжении горения разряда (табл. 17, 18), а также величина удельной мощности (0,214 Вт/см^3) и время контакта смеси газов с разрядной зоной реактора (7с) для реактора с зазором 1 мм.

Использованный нами подход для моделирования процесса окисления пропилена в барьерном разряде схематически изображён на рисунке 23.

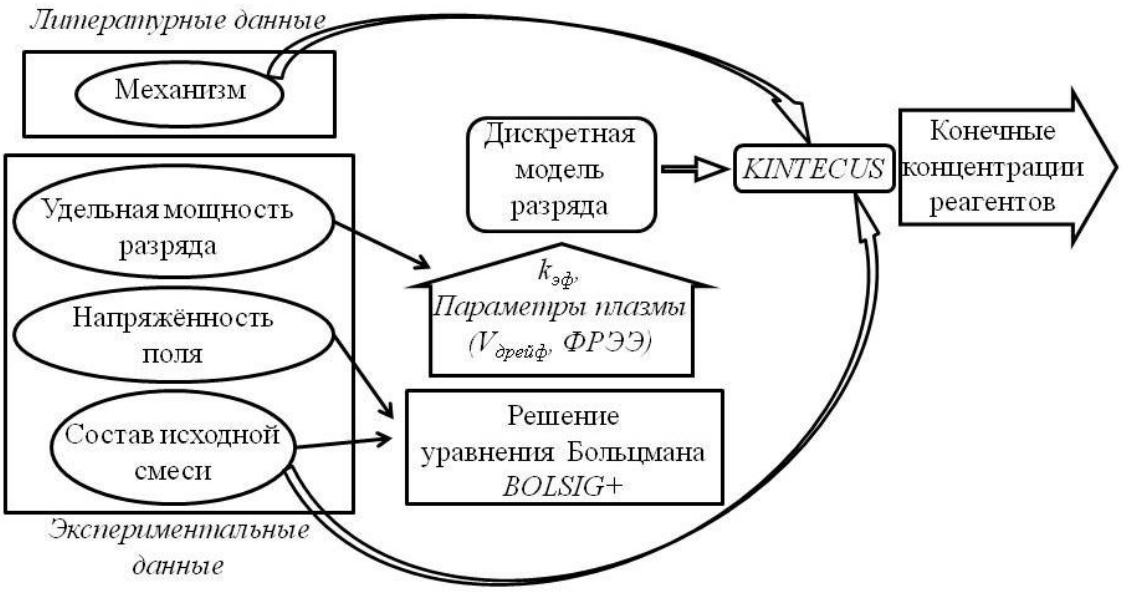


Рисунок 23 – Схема моделирования процесса окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда

Результаты моделирования представлены на рисунке 24 в виде графика зависимости конверсии пропилена от концентрации кислорода в смеси.

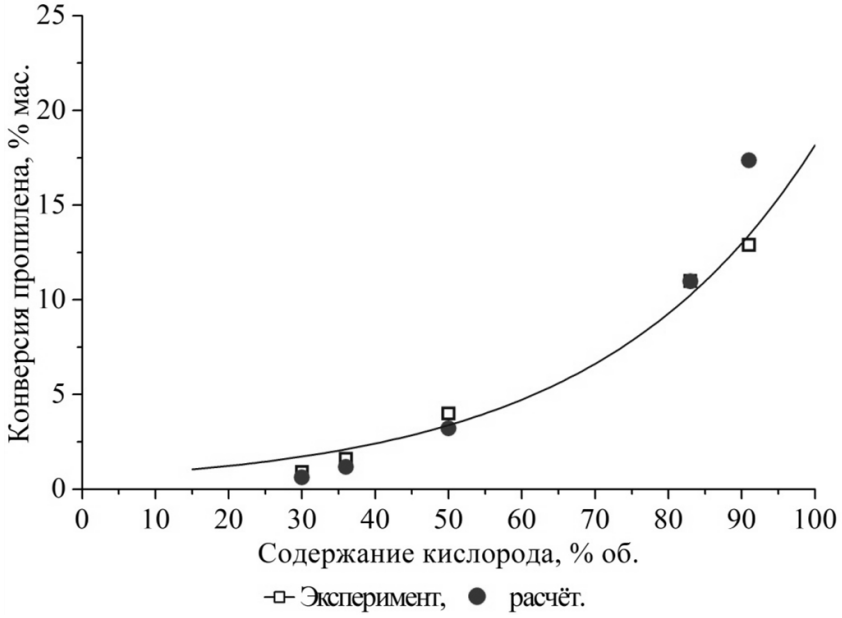


Рисунок 24 – Конверсия пропилена для смесей с различным содержанием кислорода, %

На данном рисунке сплошной линией обозначена зависимость конверсии пропилена от концентрации кислорода в смеси с пропиленом, наблюдаемая в эксперименте. Видно, что расчётные величины конверсии пропилена находятся довольно близко к экспериментальным значениям. Это позволяет сделать вывод о том, что выбор наиболее значимых реакций для описания механизма окисления пропилена кислородом в барьерном разряде сделан верно.

Таким образом, предложенная приближённая модель адекватно отражает взаимосвязь химических (константа скорости диссоциации молекул газовой смеси, конверсия пропилена) и электрофизических (средняя энергия электронов, ФРЭЭ, мощность разряда) параметров процесса окисления пропилена в барьерном разряде и хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Рассмотрим зависимость конверсии пропилена от параметров плазмы, основными из которых являются энергия электронов барьерного разряда (средняя энергия электронов), потери энергии электронов на возбуждение уровней молекул и ФРЭЭ.

На рисунке 15 в главе 3 (с. 42) представлены ФРЭЭ для различных смесей пропилена и кислорода. Видно, что с увеличением содержания кислорода в смеси (и снижением концентрации пропилена, соответственно) доля электронов с энергией выше 2 эВ растёт. Данный факт связан, прежде всего, с размерами молекул, и отражается в величинах сечений электронно-молекулярных реакций. Молекула пропилена по размеру больше молекулы кислорода, поэтому при увеличении его концентрации в смеси (и соответственном снижении концентрации кислорода) вероятность столкновения с электронами увеличивается, что приводит к уменьшению количества высокоэнергетических электронов. Величина сечений столкновений молекулы и электронов для пропилена в два раза выше соответствующих сечений для кислорода ($20\cdot10^{-20}$ м^2 и $10\cdot10^{-20}$ м^2, для энергии величиной 1 эВ) [77].

Однако объяснить рост конверсии пропилена при увеличении концентрации кислорода в исходной смеси с учётом только ФРЭЭ и средней энергии электронов затруднительно, необходимо использовать и кинетические данные протекающих процессов. Как следует из расчётов, потери энергии электронов на возбуждение электронных уровней молекулы пропилена, с которых она может диссоциировать, не превышают 40,5 % (таблица 6, глава 3) и с ростом содержания кислорода они уменьшаются, что, действительно, не может сопровождаться возрастанием величины конверсии пропилена. Однако для молекулы кислорода заселённость электронных уровней возбуждения растёт. Это означает рост вероятности диссоциации молекулярного и концентрации атомарного кислорода, что напрямую приводит к росту конверсии пропилена.

Указанный факт также косвенно подтверждается кинетикой процесса окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда. На рисунке 25 представлены зависимости рассчитанных эффективных констант скоростей реакций диссоциации пропилена и кислорода (см. табл. 8) от содержания кислорода в смеси.

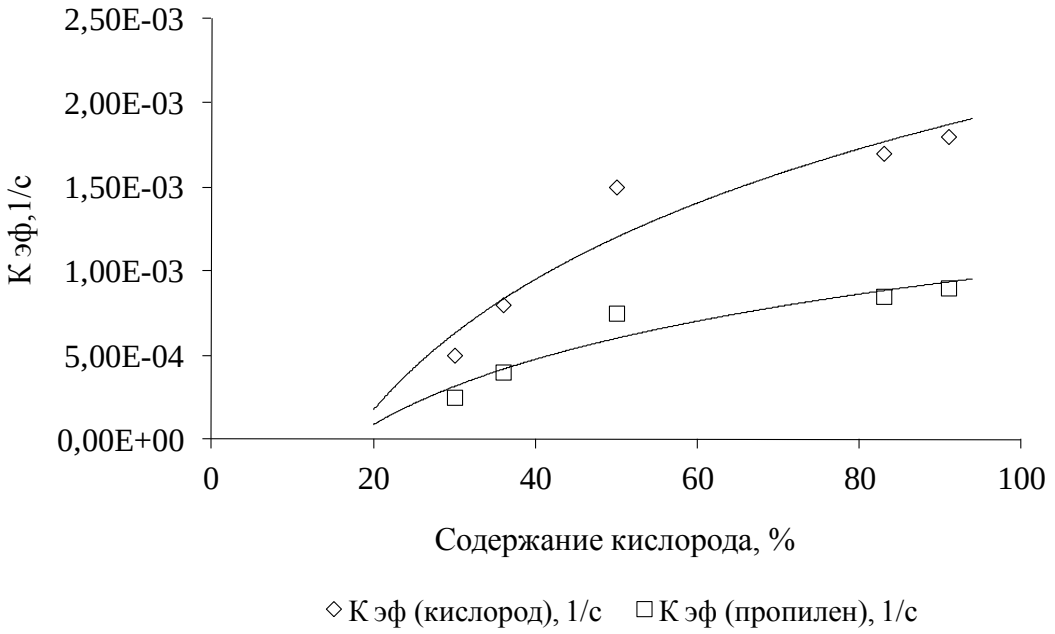


Рисунок 25 – Зависимость эффективных констант диссоциации кислорода и пропилена (расчётные данные) от содержания в смеси кислорода

Из рисунка видно, что эффективные константы для кислорода всегда выше, что свидетельствует о более сильном влиянии реакции диссоциации кислорода на конверсию пропилена за счёт большей скорости реакции по сравнению с реакцией диссоциации пропилена.

4.3. Заключение

Предложена модель процесса окисления пропилена кислородом в плазме барьерного разряда, учитывающая взаимосвязь его кинетики и физико-химических параметров плазмы в разрядных условиях (геометрия реактора, прикладываемое напряжение), а также проведение реакций в потоке. Достигнуто удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчётных данных. Реализованный для моделирования окисления пропилена в барьерном разряде подход может быть использован при моделировании процессов окисления и других олефинов.

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 термокаталитическими 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.

Литература

1. Streethawong, T. Ethylene epoxidation in low-temperature AC dielectric barrier discharge: effect of oxygen-to-ethylene feed molar ratio and operating parameters / T. Streethawong, T. Suwannabart, S. Chavadej // Plasma chemistry and plasma process. – 2008. – Vol. 28. – P. 629 – 642.

2. Guo, M. Gas phase epoxidation of propylene with O_2 induced by alternative electric field / M. Guo, H. Guo, X. Wang, W. Gong // Chinese journal of chemistry. – 2005. – Vol. 23. – P. 471 – 473.

3. Nijhuis, A. T. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments / A. T. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, B. M. Weckhuysen // Ind Eng Chem Res. 2006. – Vol. 45 – № 10. – P. 3447–3459.

4. Крапивина С. А. Плазмохимические технологические процессы / С. А. Крапивина. – Л.: Химия, Ленинградское отд., 1981. – 248 с.

5. Вурзель, Ф. Б. Плазмохимия / Ф. Б. Вурзель, Л. С. Полак. – М.: Знание, 1985. – 48 с.

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

7. Fridman, A. Plasma chemistry / A. Fridman. – Cambridge: Cambridge university press, 2012. – 978 p.

8. Гибалов, В. И. Синтез озона в барьерном разряде / В. И. Гибалов, Г. Питч // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 6. – С. 1136 – 1141.

9. Kogelschats, U. Dielectric barrier discharge: their history, discharge physics and industrial applications / U. Kogelschats // Plasma chemistry and plasma processing. – 2003. – Vol. 23. – № 1. – P. 1 – 46.

10. Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control. Part B: Electron Beam and Electrical Discharge Processing. – 1993. – 400 p.

11. Rosocha, L. A. Treatment of hazardous organic wastes using silent discharge plasmas, in Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control / L. A. Rosocha, G. A. Anderson, L. A. Bechtold, J. J. Coogan, H. G. Heck, M. Kang, W. H. McCulla, R. A. Tennant, and J. P. Wantuck // NATO ASI Series. – Springer, Berlin. – 1993. – Vol. G 34, Part B. – P. 281 – 308.

12. Kogelschatz, U. Potential of electrical gas discharges for pollution control of large gas volumes / U. Kogelschats // 8th International conference on switching arc phenomena with satellite international symposium on electrical technologies for environmental protection, Lodz, 1997. – P. 299 – 303.

13. Penetrante, B. M Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control/ B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, M. C. Hsiao // Japanese. journal of applied physics. 1997. –Vol. 36. – № 7B. – P. 5007 – 5017.

14. Rosocha, L. A. Advanced Oxidation and Reduction Processes in the Gas Phase Using Non-Thermal Plasmas / L. A. Rosocha, R. A. Korzekwa, // Journal of advanced oxidation technologies.– 1999. –Vol. 4. – P. 247 – 264.

15. Penetrante, B. M. Environmental applications of low-temperature plasmas / B. M. Penetrante, R. M. Brusasco, B. T. Merritt, G. E. Vogtlin // Pure Appl. Chem. –1999. – Vol. 71. – № 10. – P. 1829 – 1835.

16. vanVeldhuizen, E. M. Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications / E. V. vanVeldhuizen. – Nova Science Publ., Inc. Huntington, NY, 2000.

17. Bityurin, V. A. Chemical activity of discharges / V. A. Bityurin, M. A. Deminsky, B. V. Potapkin // Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications. Nova Science Publ., Huntington, NY, 2000. – Chapter 4. – P. 49–117.

18. Rosocha L. A. Removal of volatile organic compounds (VOCs) by atmospheric-pressure dielectric-barrier and pulsed-corona electrical discharges / L. A. Rosocha, R. A. Korzekwa // Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications. Nova Science Publ., Huntington, NY, 2000. – Chapter 10. – P. 245–278.

19. Yamamoto, T. VOC control technology using nonthermal plasma technology / T. Yamamoto // Proceedings of 1995 annual meeting of the Institute of electrostatics Japan. – 1995. – Vol. 19. – № 4. – P. 301 – 305.

20. Yamamoto, T. Decomposition of toluene, o-xylene, trichloroethylene and their mixture using $BaTiO_3$ packed-bed plasma reactor. / T. Yamamoto, J. S. Chang, A. A. Berezin, H. Kohno, S. Honda, A. Shibuya // Journal of Advanced Oxidation Technologies. – 1996. – Vol. 1. – № 1. – P. 67–75.

21. Yamamoto, T. Control of volatile organic compounds by a pulsed-corona reactor and a packed-bed reactor / T. Yamamoto, P. A. Lawless, M. K. Owen, D. S. Ensor, C. Boss // NonThermal Plasma Techniques for Pollution Control. Springer-Verlag, NATO ASI series, 1993. Vol. 34 (Part B). – P. 223–237.

22. Yamamoto, T. Non-thermal pulsed-corona plasma technology for controlling volatile organic compounds. / T. Yamamoto, P. A. Lawless, M. K. Owen, D. S. Ensor, C Boss, C. M. Nunez, G. H. Ramsey // Proceeds of first international EPRI/NSF symposium on Advanced Oxidation, San Francisco, CA, Feb. – 1993. – Vol. 2. – P. 23 – 24.

23. Yamamoto, T. Catalysis assisted plasma technology for carbon tetrachloride destruction / T. Yamamoto, K. Mizuno, I. Tarnori, A. Ogata, M. Nifuku, M. Michalska, G. Prieto // IEEE Transactions on Industry Applications. – 1996. – Vol. 32. – № 1. – P. 67 – 78.

24. Yamamoto, T. Control of volatile organic compounds by an ac energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor / T. Yamamoto, K. Ramanathan, P. A. Lawless, D. S. Ensor,

J. R. Newsome, G. H. Ramsey, N. Plaks // IEEE Transactions on Industry Applications. 1992. – Vol. 28. – № 3. – P. 528-534.

25. Yargeau, V. The treatment of water-based toxic waste using induction plasma technology / V. Yargeau, G. Soucy, M. I. Boulos // Plasma chemistry and plasma processing. – 1999. – Vol. 19. – № 3. – P. 327 – 340.

26. Yamatake, A. Water purification by atmospheric DC/pulsed plasmas inside bubbles in water / A. Yamatake, H. Katayama, K. Yasuoka, S. Ishii // International journal of plasma environmental science & technology. – 2007. – Vol. 1. – № 1. – P. 91 – 95.

27. Yamatake, A. Water treatment by fast oxygen radical flow with DC driven micro-hollow cathode discharge / A. Yamatake, J. Fletcher, K. Yasuoka, S. Ishii // IEEE transactons plasma sciences. – 2006. – Vol. 34. – №. 4 – P. 1375 – 1381.

28. Wang, L. Efficient degradation of nitrobenzene induced by glow discharge plasma in aqueous solution / L. Wang, X. Jiang, Y. Liu // Plasma chemistry and plasma processing. – 2007. Vol. 27. – P. 504 – 515.

29. Suhr, H. Application and trends of nonequilibrium plasma chemistry with organic and organometallic compounds / H. Suhr // Plasma chemistry and plasma processing – 1989. – Vol. 9. – № 1. – P. 7S – 28S.

30. Suhr, H. Application of nonequilibrium plasmas in organic chemistry / H. Suhr // Plasma chemistry and plasma processing. – 1983. – Vol. 3. – № 1. – P. 1 – 61.

31. Андреев, Д. Н. Органический синтез в электрических разрядах / Д. Н. Андреев. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – 350 с.

32. DeMore, W. B. Reaction of $O(^1D)$ with methane / W. B. DeMore, O. F. Raper // Journal of chemical physics. – 1967. – Vol. 46. – № 7. – P. 2500 – 2506.

33. Yamazaki, H. Collisional deactivation of the excited singlet oxygen atoms and their insertion into CH bond of propane / H. Yamazaki, R. J. Cvetanovic // Journal of chemical physics. – 1964. –Vol. 41. – № 12. – P. 3703 –3710.

34. Paraskevopoulos, G. Competitive reactions of the excited oxygen atoms, $O(^1D)$ / G. Paraskevopoulos, R. J. Cvetanovic // Journal of American chemical society. – 1969. – Vol. 91. – № 27. – P. 7572 – 7577.

35. Берёзин, И. В. Окисление циклогексана / И.В. Берёзин. – М.: Изд-во МГУ, 1962. – 302 с.

36. Русанов, В. Д. Физика химически-активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул / В. Д. Русанов, А. А Фридман, Г. В. Шолин // Успехи физических наук. – 1981. – Т.134. – № 2. – С. 185–231.

37. Patino, P. Reaction of O(^{3}P) with secondary C-H bonds of saturated hydrocarbons in nonequilibrium plasmas / P. Patino, F. E. Hernandez, R. Rodon // Plasma chemistry and plasma processing. – 1995. –Vol. 15. – № 2. – P. 159 – 171.

38. Ropero, M. / M. Ropero, P. Patiño, F. Armas, A. Káram, D. Iacocca // Acta Cientifica Venezolana. – 1992. – Vol. 43. – P. 280 – 283.

39. Iacocca, D. Oxidation of some vapor free liquid organic compounds by a low pressure oxygen plasma / D. Iacocca, P. Patiño, M. Ropero, F. E. Hernández // Brazilian Journal of Vacuum Applications. – 1992. – Vol. 11. – P. 126 – 134.

40. Кудряшов, С. В. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом / С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Е. Е. Сироткина, Г. С. Щеголева // Химия высоких энергий. – 2000. – Т.34. – №2. – С. 145–148.

41. Cvetanovic, R. Reaction of oxygen atoms with ethylene / R. Cvetanovic // The journal of chemical physics. – 1955. – Vol.23. – №8. – P. 1375 – 1380.

42. Cvetanovic, R. Mechanism of the interaction of oxygen atoms with olefines / R. Cvetanovic // Journal of chemical physics. – 1956. – Vol. 25. – P. 376 – 377.

43. Cvetanovic, R. Electrophilic character of oxygen atoms / R. Cvetanovic // Canadian Journal of Chemistry. – 1960. – Vol. 38. – P. 1678–1687.

44. Sato, S. Photooxidation of butene-1 and isobutene by nitrogen dioxide / S. Sato, R. Cvetanovic // Canadian journal of chemistry. – 1958. – Vol. 36. – P. 970 – 978.

45. Cvetanovich, R. Molecular rearrangements in the reactions of oxygen atoms with olefins / R. Cvetanovic // Canadian journal of chemistry. – 1958. – Vol. 36. – P. 623 – 634.

46. Jarvie, J. Reaction of oxygen activated by electrical discharge with butene-1 / J. Jarvie, R. Cvetanovic // Canadian journal of chemistry. – 1959. – Vol. 37. – P. 529 – 540.

47. Sato, S. The effect of molecular oxygen on the reaction of oxygen atoms with cis-2-pentene / S. Sato, R. Cvetanovic // Canadian journal of chemistry. – 1959. – Vol. 37. – P. 953 – 965.

48. Hirokami, S. Reaction of oxygen atoms, O(3P), with olefins in liquid nitrogen solution at 77 K / S. Hirokami, R. Cvetanovic // Journal of the american chemical society. – 1974. – Vol. 96. – №12. – P. 3738 – 3746.

49. Hirokami, S. Reaction of oxygen atoms, O(^{3}P), with ethylene in liquid nitrogen solution / S. Hirokami, R. Cvetanovic // Canadian journal of chemistry. – 1973. – Vol. 51. – P. 373 – 381.

50. Tanner, D. Reaction of microwave-generated O(3P) atoms with unsaturated hydrocarbons / D. Tanner, P. Kandanarachchi // Journal of organic chemistry. – 1998. – Vol. 63. – №14. – P. 4587 – 4593.

51. Patino, P. Reaction of nonequilibrium oxygen plasmas with liquid olefins / P. Patino, N. Sanchez, H. Suhr, N. Hernandez // Plasma chemistry and plasma processing. – 1999. – Vol. 19. – №2. – P. 241 – 254.

52. Рябов, А. Ю. Окисление циклогексена, гексена-1, пропилена и изобутилена в реакторе с барьерным электрическим разрядом: дис. … канд. хим.: 02.00.13 // Рябов Андрей Юрьевич. – Томск. – 2002. – 92 с.

53. Кудряшов, С. В. Окисление циклогексена в присутствии алканов в плазме барьерного разряда / С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Е. Е. Сироткина, Г. С. Щёголева // Химия высоких энергий. – 2003. – Т. 31. – № 3. –С. 220 – 222.

54. 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 20.02.2013).

55. 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.

56. Gaussuan – программа для квантово-химических расчётов. URL: http://www.gaussian.com/ (дата обращения 20.02.2013).

57. Nguyen, T. L. Potential energy surfaces, product distribution and thermal rate coefficients of the reaction of O (^{3}P) with C_2H_4 (X^1A_g): A comprehensive theoretical study / T. L. Nguyen, L. Vereecken, X. J. Hou, M. T. Nguyen, J. Peeters // Journal of physical chemistry A. – 2005. – Vol. 109. – P. 7489 – 7499.

58. Zhang, W. An ab initio dynamics study on the reaction of O (^{3}P) with $CH_3CH{=}CH_2$ (^{1}A') / W. Zhang, B. Du, C. Feng // Journal of molecular structure:THEOCHEM. – 2007. – Vol. 806. – P. 121 – 129.

59. Zhao, H. A theoretical study of the reaction of O(^{3}P) with isobutene / H. Zhao, W. Bian, K. Liu // Journal of physical chemistry A. – 2006. – Vol. 110. – P. 7858 – 7866.

60. Kogelschatz, U. Modeling and Applications of Silent Discharge Plasma. / U. Kogelschatz, B. Elliason // IEEE transactions on plasma science. – 1991. – V.19. – №. 2. – P. 309–325.

61. Гибалов, В. И. О физической природе барьерного разряда / В. И. Гибалов // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 5. – С. 926–930.

62. Гибалов, В. И. Численное моделирование формирования и развития канала микроразряда / В. И. Гибалов, Г. Питч // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 65 – С. 931–938.

63. Гибалов, В. И. Выделение энергии в канале микроразряда. / В. И. Гибалов, Г. Питч // Журнал физической химии. – 1994. – Т. 68. – № 6. – С. 1130–1135.

64. Пат. 5698719 US, US Cl. 549/534. Oxirane production / Galfney A. M, Jones A., Pitchai R., Kahn A. P.; правообладатель Arco Chemical Tehnology, L.P., № 730692; заявл 11.10.1996; опубл. 16.12.1997. – 4 с.

65. Jin, G. Epoxidation of propylene by molecular oxygen over modified Ag–MoO_3 catalyst / G. Jin, G. Lu, Y. Guo, Y. Guo, J. Wang, X. Liu // Catalysis letters – 2003. – Vol. 87. – № 3–4. – P. 249–252.

66. Suo, Z. Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst / Z. Suo, M. Jin, J. Lu, Z. Wei, C. Li // Journal of Natural Gas Chemistry – 2008. – Vol. 17. – P. 184–190.

67. Luo, M. Epoxidation of propylene over Ag-CuCl catalysts using air as the oxidant / M. Luo, J. Lu, C. Li // Catalysis letters – 2003. – Vol. 86. – P. 43–49.

68. Lu, J. Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant / J. Lu, M. Luo, H. Lei, C. Li // Applied Catalysis A. – 2002. – Vol. 237. – P. 11–19.

69. UniChrom – компьютерная система обработки хроматографической и спектрометрической информации. URL: http://www.unichrom.com/ (дата обращения 20.02.2013).

70. Пецев, Н. Справочник по газовой хроматографии. / Н. Пецев, Н. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.

71. Hyduk, W. Solubility of propylene gas in octane and various polar solvents / W. Hyduk, C-F. Wong // Canadian journal of chemical engineering. – 1990. – Vol. 68. – P. 653–660.

72. Органикум. Практикум по органической химии: В 2 т. / Пер. с нем. – М.: Мир, 1979. – Т. 1. – 454 с.

73. Малиновский, В. С. Окиси олефинов и их производные /В. С. Малиновский. – М.: Госхимиздат, 1961. – 306 с.

74. Большаков, Г. Ф. Инфракрасные спектры и рентгенограммы гетероорганических соединений / Г. Ф. Большаков, Е. А. Глебовская, З. Г. Каплан. – Л.: Химия, Ленинградское отд., 1967. – 168 с.

75. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963. – 590 с.

76. Bolsig – программа для численного решения уравнения Больцмана для электронов. URL: http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm (дата обращения 20.02.2013).

77. База данных сечений. URL: http://fr.lxcat.net/data/set_databases.php (дата обращения 20.02.2013).

78. Electron-Impact Cross-Sections for Ionization and Excitation. URL: http://physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization/bebcsdwnload?C_3H_6 (дата обращения 20.02.2013).

79. Bettega, M. H. F. Electron collisions with C_3H_6 isomers / M. H. F. Bettega, C. Winstead, M. A. P. Lima, V. McKoy // International symposium on electron-molecule collisions and swarms, 27–30 July 2005, Campinas, SP, Brazil, – P. 80.

80. Mertz, R. Elastic and vibrationally inelastic scattering of low-energy electrons from propane / R. Mertz, F. Linder // Journal of physics B: atomic, molecular and optical physics. – 2003. – Vol 36 – P. 2921–2941.

81. Ianni, I. C. Kintecus. URL: http://www.kintecus.com/ (дата обращения 20.02.2013).

82. Ianni, I. C. A comparison of the Bader-Deuflhard and the Cash-Karp Runge-Kutta integrators for the GRI-MECH 3.0 model based on the chemical kinetics code Kintecus / I. C. Ianni // Computational fluid and solid mechanics. – 2003. – P. 1368 – 1372.

83. Fresnet, F. Dynamics and breakdown delay times in neon-ethene and neon-propene photo-triggered discharges / F. Fresnet, S. Pasquiers, C. Postel, V. Puech // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2002. – Vol. 35. – P. 882–890.

84. Kajimoto, O. Reaction of $O(^1D_2)$ with propylene / O. Kajimoto, H. Yamasaki, T. Fueno // Chemical physics letters. – 1979. – Vol. 68.– P. 127–130.

85. Makulski, W. Dissociation of propylene excited by the impact of low-energy electrons in the gas phase / W. Makulski, J. Gawlowski, J. Niedzielski // The journal of physical chemistry. – 1981. – Vol. 85. – № 20. – P. 2950–2955.

86. Кудряшов, С. В. Моделирование кинетики окисления циклогексана в реакторе с барьерным разрядом / С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Е. Е. Сироткина, Г. С. Щеголева // Химия высоких энергий. – 2002. – Т.36. – №5. – С. 391–395.

87. Кондратьев, В. Н. Константы скорости газофазных реакций / В. Н. Кондратьев. – М.: Наука, 1970. – 351 с.

88. DeBoer, G. D. Ab initio energies and product branching ratios for the $O+C_3H_6$ reaction / G. D. DeBoer, J. Dodd // The journal of physical chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – № 50. – P. 12977–12984.

89. Klein, R. Mechanism of O (^3P) addition to condensed films. II. Propene, 1-butene, and their mixtures / R. Klein, M.D. Scheer // The journal of physical chemistry. – 1968. – Vol. 72. – №2. – P. 616 – 622.

90. Автаева, С. В. Исследование колебательного возбуждения молекул азота в ВЧЕ разряде магнетронного типа в смеси аргона с воздухом / С. В. Автаева, Е. Г. Новичкова // Вестник КРСУ. – 2002. – №2. URL: http://www.krsu.edu.kg/vestnik/2002/v2/a07.html (дата обращения 20.02.2013).

91. Pugnin, V. I. Envestigation of the excitation of nitrogen molecules of the positive column of a discharge in a mixture of CO_2 and N_2 / V. I. Pugnin, I. M. Seldimirov, A. N. Tekuchev // Russian physical journal. – 1972. – Vol. 15. – № 10. – P. 1425–1428.

92. Gilmor, F. R. Frank-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band system / F. R. Gilmor, R. R. Laher, P. J. Espy // Journal of physical and chemical reference data. – 1992 .– Vol. 21. – № 5. – P. 1005–1107.

93. Бокша, Н. С. Диагностика химической активности плазмы отрицательной короны в воздухе методом кросс-корреляционной спектроскопии / Н. С. Бокша, К. В. Козлов, А. М. Морозов, В. Г. Самойлович // Proceeds of 3 international symposium on theoretical and applied plasma chemistry, Plyos. – 2002. – Т. 2. – С. 366–369.

94. Кудряшов, С. В. Окислительная конверсия циклогексана в плазме с использованием различных высоковольтных источников питания разряда / С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов, Г. С. Щёголева, В. Ю. Савиных, А. И. Суслов // Химия высоких энергий. – 2008. – Т. 42. – № 1. – С. 56 – 60.

95. Бугаев, С. П. Стимулированная конденсация продуктов плазмохимической окислительной конверсии низших углеводородов / С. П. Бугаев, А. В. Козырев, В. А. Кувшинов, Н. С. Сочугов, П. А. Хряпов // Доклады АН, Химия. – 1997. – Т. 354. – № 2.– С. 200 – 202.

96. Сочугов, Н. С. Гетерогенные процессы в разрядах атмосферного давления, инициирующих плазмохимические реакции конверсии углеводородов: дис. … канд. физ.-мат. наук: 01.04.13 и 01.04.08 / Сочугов Николай Семёнович. – Томск. – 1997. – 132 с.

97. Лосев, С. А. Газодинамические лазеры / С. А. Лосев. – М.: Изд-во «Наука», 1977. – 255 с.

98. Словецкий, Д. И. Разложение углеводородов в тлеющем разряде / Д. И. Словецкий // Химия плазмы. – М.: Энергоиздат, 1981. – Вып. 8. – С. 189 – 230.

99. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2004ATK/BAU1461-1738:7 (дата обращения 20.02.2013).

100. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1975ROT/PER1164:2 (дата обращения 20.02.2013).

101. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1987CVE261:32 (дата обращения 20.02.2013).

102. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2001ATK/BAU1-56:186 (дата обращения 20.02.2013).

103. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2005LEE/BOZ1015-1022:1 (дата обращения 20.02.2013).

104. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1996BOY/NOZ201-206:2 (дата обращения 20.02.2013).

105. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1997ATK/BAU521-1011:129 (дата обращения 20.02.2013).

106. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1991TSA221-273:18 (дата обращения 20.02.2013).

107. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=2005HAR/GEO4646-4656:1 (дата обращения 20.02.2013).

108. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1992BAU/COB411-429:217 (дата обращения 20.02.2013).

109. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1994DEM/SAN:394 (дата обращения 20.02.2013).

110. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1987BRO/COB6171:1 (дата обращения 20.02.2013).

111. URL: http://kinetics.nist.gov/kinetics/Detail?id=1986COH/WES99-140:23 (дата обращения 20.02.2013).

112. Kovács, T. Methane Conversion: a Case Study for Simplification of Plasma Chemistry Models by the Omission of Charged Species / T. Kovács // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2009. – Vol. 30. – №. 1. – P. 207–212.

113. Полак, Л.С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение / Л. С. Полак. – М.: Наука, 1979. – 247 с.