

УДК 541:537.523:66.011

ОКИСЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ОЛЕФИНОВ И ГЕКСЕНА-1 В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Очередыко А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щеголева Г.С., Сироткина Е.Е.

Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Томск

ks@ipc.tsc.ru

Аннотация

Обсуждены результаты по окислению газообразных олефинов и гексена-1 в плазме БР. На основании полученных экспериментальных данных и данных теоретических расчетов обоснована возможность протекания реакции окисления по двум направлениям: 1) взаимодействие атомарного кислорода с двойной связью олефина, протекающее по нецепному механизму; 2) образование алкенильного радикала как в результате диссоциации пропилена под действием электронного удара, так и путем взаимодействия колебательно-возбужденной молекулы олефина с кислородом, и его последующее участие в радикально-цепных реакциях окисления. Сопоставление результатов окисления жидких и газообразных олефинов позволило предположить, что окисление жидких олефинов происходит преимущественно на границе раздела фаз газ-жидкость, а газообразных – в газовой фазе.

OXIDATION OF GASEOUS OLEFINS AND HEXENE-1 IN A BARRIER DISCHARGE PLASMA

The results of oxidation of gaseous olefins and hexene-1 in a barrier-discharge plasma are discussed. Based on the experimental evidence and theoretical calculations, the possibility of oxidation reaction proceeding via two pathways is validated: 1) interaction of atomic oxygen with the olefinic double bond via a nonchain mechanism and 2) formation of alkenyl radical both as a result of propylene dissociation by electron impact and via interaction of a vibrationally excited olefin molecule with oxygen followed by its involvement into chain-radical oxidation reactions. The comparison of the results on oxidation of liquid and gaseous olefins suggests that the oxidation of liquid olefins occurs mainly at the gas-liquid interface, while gaseous olefins are oxidized in the gas phase.

Введение

Ранее нами была показана возможность окисления циклогексена в барьерном разряде с высоким выходом его окиси (до 75 % масс.), а также предложен способ управления селективностью реакции добавлением жидких алканов (октана, декана) в исходную смесь [1]. Поскольку окиси олефинов, особенно газообразных, представляют интерес для органического и нефтехимического синтеза, исследования в этом направлении были продолжены.

В данной работе проанализированы результаты исследования реакции окисления гексена-1 и газообразных олефинов в присутствии октана и на основании полученных экспериментальных и расчетных данных обоснован возможный механизм реакции окисления олефинов в БР.

Методика эксперимента

Эксперименты проводили с использованием проточного газоразрядного реактора коаксиальной конструкции. Экспериментальная установка подробно описана в [2]. Методика анализа и идентификации продуктов окисления гексена-1 аналогична использованной в [1]. Анализ продуктов окисления газообразных олефинов проведен методом газовой хроматографии на хроматографе ELWRO 504M (Польша), оборудованном детектором по теплопроводности. Длина колонки – 1,3 м, сорбент – полисорб-1, газ-носитель – гелий. Объемная скорость подачи в реактор смеси олефина ($C_2 - C_4$) и кислорода равнялась 3,6 л/ч. Для вывода продуктов реакции окисления газообразных олефинов из разрядной зоны использовали добавку октана, по аналогии с [1]. Расход октана – 0.1 мл/мин. Окисление гексена-1 и циклогексена [1] проводили без октана. Расход гексена-1 – 0.5 мл/мин. Во всех экспериментах температура стенок реактора составляла $10^{\circ}C$, давление – атмосферное. Барьерный разряд возбуждался генератором однополярных затухающих импульсов [2], амплитуда импульса равнялась 12 кВ, частота следования – 500 Гц. Активная мощность разряда рассчитана по методике [3] и составила ~ 3 Вт.

Результаты и обсуждение

В табл.1 приведены значения энергозатрат на превращение исходного олефина и селективности образования продуктов окисления. Для сопоставления результатов приведены данные по составу продуктов окисления циклогексена [1].

Таблица 1

Энергозатраты и состав продуктов окисления олефинов в барьерном разряде

| Олефин | Энергозатраты, кВт·ч/кг | Продукты окисления | Содержание, % мас. |
|----------------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| Этилен | 15.9 | Окись этилена | 10.4 |
| | | Метанол | 37.8 |
| | | Ацетальдегид | 29.7 |
| | | Этанол | 11.8 |
| | | Неидентифицированные ¹ | 10.3 |
| Пропилен | 14.3 | Окись пропилена | 21.3 |
| | | Метанол | 10.8 |
| | | Ацетальдегид | 22.2 |
| | | Ацетон | 37.2 |
| | | Неидентифицированные | 8.5 |
| Бутилен | 3.6 | Окись бутилена | 14.1 |
| | | Метанол | 4.7 |
| | | Ацетальдегид | 12.7 |
| | | Этанол | 6.3 |
| | | Ацетон | 16.4 |
| | | Бутанон | 25.0 |
| Гексен-1 | 14.3 | Неидентифицированные | 20.9 |
| | | Окись гексена-1 | 45.2 |
| | | Гексанон-2 | 32.9 |
| | | Пентаналь | 5.5 |
| | | Гексен-1-он-3 | 3.3 |
| | | Гексен-1-ол-3 | 3.7 |
| | | Бигексенил | 2.3 |
| Неидентифицированные | 7.1 | | |

| | | | |
|--------------------|-----|----------------------|------|
| Циклогексен [1] | 6.7 | Окись циклогексена | 65.5 |
| | | Циклогексенон | 13.4 |
| | | Циклогексен-1-он-3 | 6.0 |
| | | Циклогексен-1-ол-3 | 7.2 |
| | | Циклопентилметаналь | 4.6 |
| | | Бициклогексенил | 1.5 |
| | | Неидентифицированные | 1.8 |

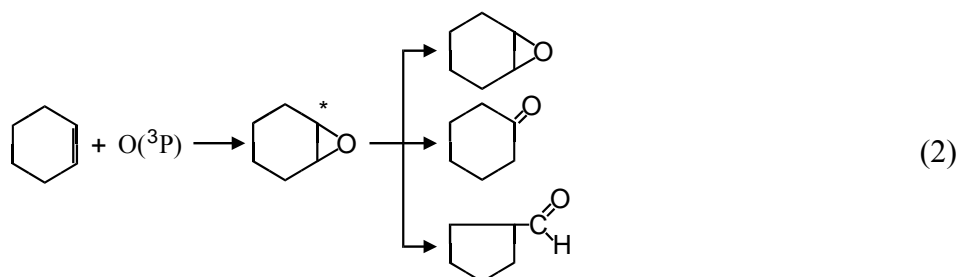
Видно, как и в случае жидких олефинов, окисление газообразных олефинов приводит к образованию окисей, гидроксильных и карбонильных соединений. Основное отличие заключается в том, что при окислении газообразных олефинов наблюдается значительная деструкция исходной молекулы. Выход окисей жидких олефинов существенно больше, чем у газообразных олефинов.

Во всех экспериментах с газообразными олефинами конверсия октана не превышала 0.1 % мас., состав продуктов окисления октана тот же, что и при окислении индивидуального соединения [2]. Таким образом, добавка октана в исходную смесь, в основном, способствует только удалению продуктов окисления газообразных олефинов из разрядной зоны реактора. Подобные результаты были получены нами при окислении циклогексена [1].

К сожалению, работ, посвященных непосредственно исследованию механизма реакции окисления олефинов кислородом в плазме БР, в литературе нами не найдено.

По-видимому, это обусловлено трудностью диагностики активных частиц в плазме БР. При обсуждении механизма протекания реакции окисления олефинов используют накопленные знания о превращениях молекулярного кислорода в БР [3] и данные из многочисленных работ по взаимодействию атомарного кислорода с олефинами [4 – 11]. В работах, касающихся реакции атомов кислорода $O(^3P)$ с олефинами, результаты экспериментов (образование продуктов реакции – оксидов, карбонильных соединений) объясняют с помощью довольно простого механизма. Авторы [6 – 11] постулируют, что $O(^3P)$ атом присоединяется предпочтительно к менее замещенному С атому двойной связи и первоначальный аддукт (предполагаемый триплетный радикал) перегруппировывается в конечные продукты путем замыкания кольца (образуется оксид) и миграцией Н атома или алкильной группы от атома С, при котором находится $O(^3P)$, к другому атому С исходной двойной связи (образуются карбонильные соединения). Авторы допускают и незначительное присоединение атома кислорода к более замещенному атому С двойной связи. Подобное представление о механизме подтверждается современными квантово-химическими исследованиями [12, 13]. Предложенный механизм по мнению многих авторов применим равно для реакций присоединения $O(^3P)$ к олефинам в газовой, жидкой и твердой фазах.

Исходя из существующего представления о превращениях кислорода в БР и механизме окисления олефинов атомарным кислородом, нами ранее на примере циклогексена был предложен возможный механизм окисления жидких олефинов в БР.



Согласно такому механизму, увеличение концентрации атомарного кислорода в разрядной зоне реактора должно приводить к росту конверсии. Данные, приведенные в табл.2, показывают увеличение конверсии циклогексена при росте концентрации кислорода. Содержание кислорода регулировали добавлением в исходную смесь гелия.

Таблица 2

Конверсия циклогексена в зависимости от содержания кислорода в смеси

| | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| Содержание кислорода в смеси, % об. | 50 | 75 | 90 |
| Конверсия циклогексена, % мас. | 2.6 | 2.9 | 3.1 |

В случае газообразных олефинов наблюдается иная картина (табл.3). В экспериментах с газообразными олефинами концентрацию кислорода регулировали добавлением пропилена.

Таблица 3

Конверсия пропилена в зависимости от содержания кислорода в смеси

| | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|
| Содержание кислорода в смеси, % об. | 50 | 83 | 91 |
| Конверсия пропилена, % мас. | 2.5 | 1.9 | 1.7 |

Для объяснения полученных результатов была рассчитана концентрация атомарного кислорода в разрядном промежутке реактора. Концентрацию атомарного кислорода оценивали для случая возбуждения исходной смеси одиночным импульсом напряжения. Методика расчетов приведена в [14]. Необходимые значения функций распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) рассчитывали с помощью программы Bolsig [15]. В литературе найдены данные по дифференциальным сечениям рассеивания энергии электронов только для пропилена [16, 17], за исключением сечений разрешенных переходов, вместо которых использовали данные для пропана [18 – 20]. Для расчета ФРЭЭ для этилена, бутилена, гексена-1 и циклогексена использовали данные по интегральным сечениям рассеивания энергии электронов. Данные по сечениям рассеивания энергии электронов в кислороде имеются в составе программы Bolsig.

В таблице 4 приведены значения концентрации атомарного кислорода в разрядном промежутке реактора.

Таблица 4

Расчетные значения концентрации атомарного кислорода (O) в разрядном промежутке реактора

| | | | | | |
|------------------------------------|--------|----------|---------|----------|-------------|
| Олефин | Этилен | Пропилен | Бутилен | Гексен-1 | Циклогексен |
| $C \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-3}$ | 4.17 | 4.65 | 4.45 | 4.88 | 4.43 |

Видно, что концентрация атомарного кислорода во всех случаях приблизительно одинакова. Это не позволяет объяснить различия в значениях энергозатрат на превращение исходного олефина (табл.1) и результаты экспериментов с различным содержанием

кислорода в исходной смеси (табл.2, 3). По-видимому, взаимодействие молекулы олефина и атомарного кислорода не является единственным направлением протекания окисления и существуют дополнительные каналы образования продуктов.

Для выявления других направлений превращения олефинов при окислении было рассчитано распределение энергии электронов БР по уровням возбуждения молекул кислорода и пропилена.

На рис.1 показано относительное распределение энергии электронов БР по уровням возбуждения молекул кислорода и пропилена, полученное на основании расчетов в Bolsig.

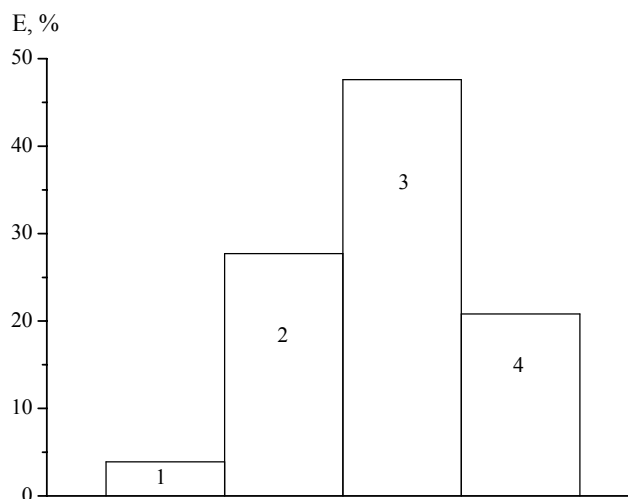
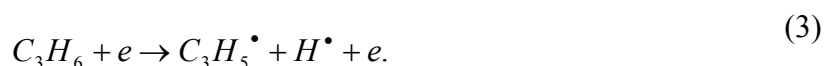


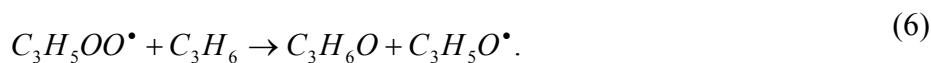
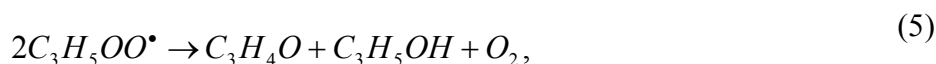
Рис. 1. Относительное распределение энергии электронов БР (E) по уровням возбуждения молекул кислорода и пропилена в исходной смеси.

1 - O_2^v , 2 - O_2^e , 3 - $C_3H_6^v$, 4 - $C_3H_6^e$.

Видно, что значительная доля энергии электронов БР сосредоточена на колебательных (47.6%) и электронных уровнях возбуждения (20.8%) молекулы пропилена. Учитывая высокую вероятность диссоциации молекул углеводородов с электронных уровней возбуждения [14], выход пропенилрадикалов может быть сравним с выходом атомарного кислорода:



Далее реакции с участием пропенилрадикала могут развиваться по классическому радикально-цепному механизму окисления углеводородов [21]:



Возможность подобного механизма окисления жидких олефинов нами рассматривалась ранее в [1]. Образование гексенолов, гексенонов и бициклогексенила при окислении гексена-1 так же подтверждает это.

Известно, что пороговые энергии реакций могут быть существенно снижены при участии колебательно-возбужденных молекул [22]. Косвенно это было нами подтверждено на примере окисления смеси н-гексан–циклогексен, где величина интегральной константы скорости реакции $O(^3P)$ с н-гексаном составила $1.4 \times 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, что на порядок выше литературных данных – $1.2 \times 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$ [14]:



Поэтому представляло интерес оценить колебательную температуру T_{vib} плазмы БР в условиях окисления олефинов в БР.

Значение T_{vib} в смеси пропилена с воздухом было определено методом эмиссионной спектроскопии по относительной интенсивности электронно-колебательных полос (2+)-системы азота [24 – 26]. Схема установки показана на рис.2. Эмиссионный спектр БР в диапазоне 200 – 500 нм представлен на рис.3.

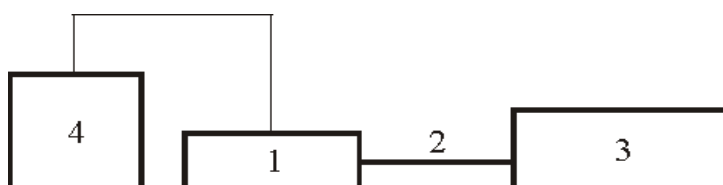


Рис. 2. Схема спектрометрической установки. 1 – разрядная ячейка; 2 – оптоволоконный кабель с коллимационной линзой; 3 – оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-2048; 4 – генератор высоковольтных импульсов напряжения

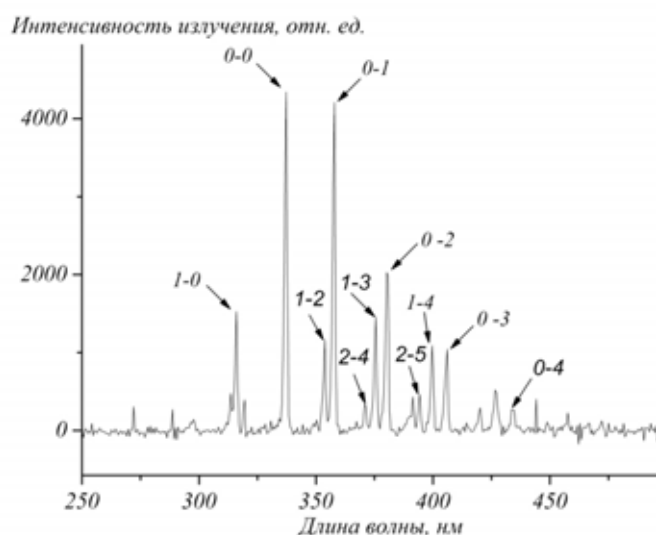


Рис. 3. Эмиссионный спектр БР в диапазоне 200-500 нм (смесь: пропилен 9 % об., воздух 91 % об.). На спектре показаны полосы переходов с $\Delta v = 0$ ($0 \rightarrow 0$), $\Delta v = 1$ ($0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 0$, $1 \rightarrow 2$), $\Delta v = 2$ ($0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$), $\Delta v = 3$ ($0 \rightarrow 3$, $1 \rightarrow 4$, $2 \rightarrow 5$), $\Delta v = 4$ ($0 \rightarrow 4$)

Значение T_{vib} составило ~ 2650 К. Близкие значения колебательной температуры были получены при изучении синтеза озона из воздуха в БР [3]. Это свидетельствует о подобии характера генерируемых плазм и подтверждает правомочность использования накопленных знаний о синтезе озона при разработке и уточнении кинетической модели процесса окисления газообразных олефинов в плазме БР.

Высокое значение колебательной температуры в БР позволяет предположить участие колебательно-возбужденных молекул пропилена ($C_3H_6^v$) в реакциях с атомарным кислородом по аналогии с реакцией (7):



Наличие молекул пропилена с «избыточной» колебательной энергией может способствовать смещению реакции (9) в сторону дальнейшего превращения образовавшейся молекулы окиси пропилена в соответствующие карбонильные соединения или продукты деструкции. Отчасти это иллюстрируют данные по селективности образования продуктов окисления пропилена в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси (рис.4).

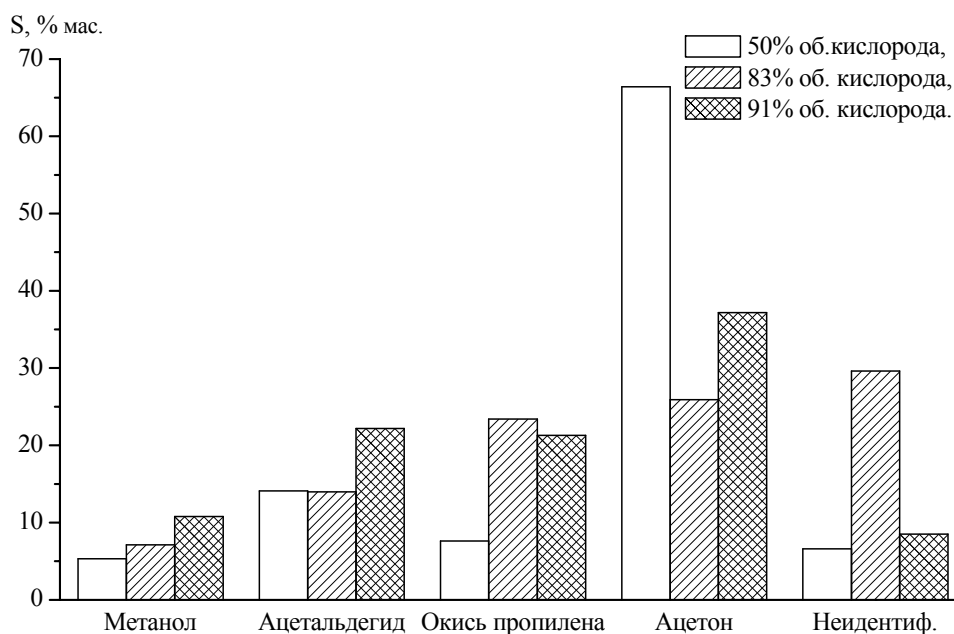


Рис. 4. Селективность образования продуктов окисления пропилена (S) в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси

Видно, что с увеличением концентрации кислорода в исходной смеси выход оксида пропилена увеличивается и снижается выход ацетона – продукта изомеризации «горячей» молекулы окиси пропилена, по аналогии с реакцией (2). Однако зависимость селективности образования продуктов окисления пропилена от концентрации кислорода в исходной смеси носит сложный характер и вряд ли может быть объяснена только с позиции участия колебательно-возбужденной молекулы пропилена в реакции с атомарным кислородом.

Также возможно, что колебательно-возбужденные молекулы пропилена реагируют с молекулярным кислородом (в основном или возбужденном состоянии) с образованием алкенильного радикала, по аналогии со стадией инициирования реакции аутоокисления углеводородов:



Далее реакция может развиваться по радикально-цепному механизму, как в реакциях (5-7).

Таким образом, при окислении олефинов в БР образование продуктов возможно происходит как за счет реакции атомарного кислорода с двойной связью, так и вследствие электрон-молекулярных реакций (3, 7 – 10).

Как уже отмечалось, энергозатраты на превращение исходного олефина снижаются в ряду этилен-бутилен и растут в случае гексена-1 и циклогексена (табл.1). Возможное объяснение этого факта в том, что окисление газообразных и жидких олефинов протекает в разных условиях: газообразные олефины окисляются в газовой фазе, а жидкие – преимущественно в жидкой фазе.

Известно [27], что распределение энергии по оси канала микроразряда крайне неравномерное и основная доля энергии выделяется в объеме разрядной зоны реактора. Тогда выход алкенильных радикалов в случае «жидкофазного» окисления циклогексена и гексена-1 по типу реакций (3 и 7, 10) может быть существенно снижен, и, следовательно, возрастут энергозатраты на окисление этих углеводородов, что мы и наблюдаем в результатах экспериментов.

Более высокий выход окисей жидких олефинов, по сравнению с газообразными, можно объяснить с позиции возможного уменьшения вклада реакций с участием колебательно-возбужденных молекул гексена-1 и циклогексена. В жидкой фазе скорость колебательной релаксации молекул углеводородов будет существенно выше, чем газовой фазе, в первую очередь за счет увеличения числа столкновений между частицами [28]. Благодаря этому снижается вероятность участия колебательно-возбужденных молекул в реакциях с атомарным кислородом (9) с образованием карбонильных соединений и продуктов деструкции исходной молекулы олефина.

Заключение

На основании полученных экспериментальных данных и теоретических расчетов обоснован возможный механизм окисления олефинов в БР, включающий два направления превращения олефинов: 1) взаимодействие атомарного кислорода с двойной связью олефина, протекающее по нецепному механизму; 2) радикально-цепные реакции окисления с участием алкенильного радикала, который может образовываться в результате диссоциации молекулы олефина под действием электронного удара либо путем взаимодействия колебательно-возбужденной молекулы олефина с молекулярным кислородом.

Сопоставление результатов исследования окисления жидких и газообразных олефинов позволило предположить, что окисление жидких олефинов происходит преимущественно на границе раздела фаз газ-жидкость, а газообразных – в газовой фазе.

Полученные данные могут служить основой для разработки кинетической модели окисления олефинов в БР.

Список литературы

1. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Окисление циклогексена в присутствии алканов в плазме барьерного разряда // Химия высоких энергий, 2003, Т.37, №3, С.220–222.

2. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Окисление углеводородов в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*, 2000, Т.34, №2, С.145–148.
3. Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В. *Физическая химия барьерного разряда*. М.: Изд-во МГУ, 1989 г., 176с.
4. Patino P., Sanchez N., Suhr H., Hernandez N. Reaction of nonequilibrium oxygen plasmas with liquid olefins // *Plasma chemistry and plasma processing*, 1999, Vol.19, №2, P.241 – 254.
5. Tanner D., Kandanarachchi P. Reaction of microwave-generated O(3P) atoms with unsaturated hydrocarbons // *Journal of organic chemistry*, 1998, Vol.63, №14, P.4587 – 4593.
6. Cvetanovic R. Reaction of oxygen atoms with ethylene // *The journal of chemical physics*, 1955, Vol.23, №8, P.1375 – 1380.
7. Sato S., Cvetanovic R. Photooxidation of butene-1 and isobutene by nitrogen dioxide // *Canadian journal of chemistry*, 1958, Vol.36, P.970 – 978.
8. Jarvie J., Cvetanovic R. Reaction of oxygen activated by electrical discharge with butene-1 // *Canadian journal of chemistry*, 1959, Vol.37, P.529 – 540.
9. Sato S., Cvetanovic R. The effect of molecular oxygen on the reaction of oxygen atoms with cis-2-pentene // *Canadian journal of chemistry*, 1959, Vol.37, P.953 – 965.
10. Hirokami S., Cvetanovic R. Reaction of oxygen atoms, O(3P), with olefins in liquid nitrogen solution at 77 K // *Journal of the american chemical society*, 1974, Vol.96, №12, P.3738 – 3746.
11. Cvetanovich R. J. Electrophilic character of oxygen atoms // *Canadian Journal of Chemistry*, 1960, Vol.38, P.1678–1687.
12. Nguyen T. L., Vereecken L., Hou X. J., Nguyen M. T., Peeters J. Potential Energy Surfaces, Product Distributions and Thermal Rate Coefficients of the Reaction of O(3P) with C₂H₄(X1Ag): A Comprehensive Theoretical Study // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, Vol.109, P.7489 – 7499.
13. Zhao H., Bian W., Liu K. A Theoretical Study of the Reaction of O(3P) with Isobutene // *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, Vol.110, P.7858 – 7866.
14. Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Сироткина Е. Е., Щеголева Г. С. Моделирование кинетики окисления циклогексана в реакторе с барьерным разрядом // *Химия высоких энергий*, 2002, Т.36, №5, С.391–395.
15. Bolsig. <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm>
16. Bettega M. H. F., Winstead C., Lima M. A. P., McKoy V. Electron collisions with C₃H₆ isomers // *International Symposium on Electron-Molecule Collisions and Swarms*, 27-30 July 2005, Campinas, SP, Brazil, P.80.
17. Electron-Impact Cross-Sections for Ionization and Excitation. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization/bebcsdownload?C3H6>
18. Mertz R. Linder F. Elastic and vibrationally inelastic scattering of low-energy electrons from propane // *J.Phys., B: At. Mol. Opt. Phys.*, 2003, Vol 36, P.2921–2941.
19. Словецкий Д.Н. Разложение углеводородов в тлеющем разряде // *Химия плазмы*, Вып.8, М.: Энергоиздат, 1981 г., С.189–229.
20. <http://physics.nist.gov/cgi-bin/Ionization/table.pl?ionization=C3H8>
21. Берёзин И. В. Окисление циклогексана. – М.: Изд-во МГУ, 1962 г., 302с.
22. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. Физика химически-активной плазмы с неравновесным колебательным возбуждением молекул // *Успехи физических наук*, 1981, Т.134, № 2, С.185–231.
23. Бокша Н.С., Козлов К.В., Морозов А.М., Самойлович В.Г. Диагностика неравновесной азотной плазмы по излучению второй положительной системы азота // XXXII Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу, г. Звенигород Московской обл., 14 - 18 февраля 2005 г., С.515–518.

24. Автаева С. В., Новичкова Е. Г. Исследование колебательного возбуждения молекул азота в ВЧЕ разряде магнетронного типа в смеси аргона с воздухом // Вестник КРСУ, 2002, №2. <http://www.krsu.edu.kg/vestnik/2002/v2/a07.html>
25. Pugnin V. I., Seldimirov I. M., Tekuchev A. N. Investigation of the excitation of nitrogen molecules of the positive column of a discharge in a mixture of CO₂ and N₂ // Russian physical journal, 1972, Vol.15, № 10, P.1425–1428.
26. Gilmore F. R., Laher R. R., Espy P. J. Frank-Condon factors, r-centroids, electronic transition moments, and Einstein coefficients for many nitrogen and oxygen band system // Journal of physical and chemical reference data, 1992, Vol.21, № 5, P.1005–1107.
27. Козлов К. В. Современный уровень понимания механизма барьерного разряда в смесях кислорода с азотом // Материалы Первой всероссийской конференции «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», посвящённой 250-летию МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, 7 – 9 июня 2005 г., С.81–94.
28. Лосев С.А. Газодинамические лазеры. М.: Изд-во «Наука», 1977 г., 255с.

¹ Набор неидентифицированных продуктов с низкой интенсивностью хроматографических пиков