

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](mailto: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  $\sim 3$  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 <sup>1</sup>	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

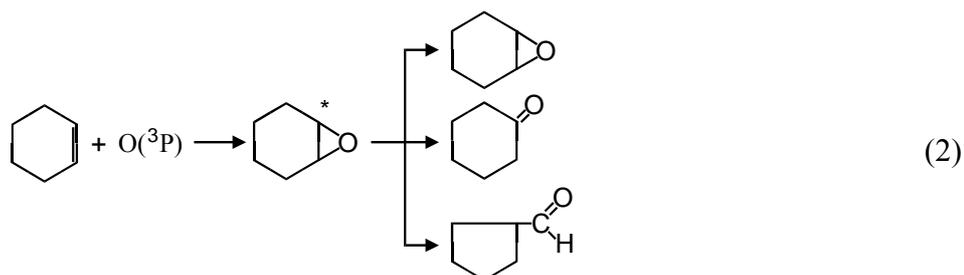
Видно, как и в случае жидких олефинов, окисление газообразных олефинов приводит к образованию окисей, гидроксильных и карбонильных соединений. Основное отличие заключается в том, что при окислении газообразных олефинов наблюдается значительная деструкция исходной молекулы. Выход окисей жидких олефинов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

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.

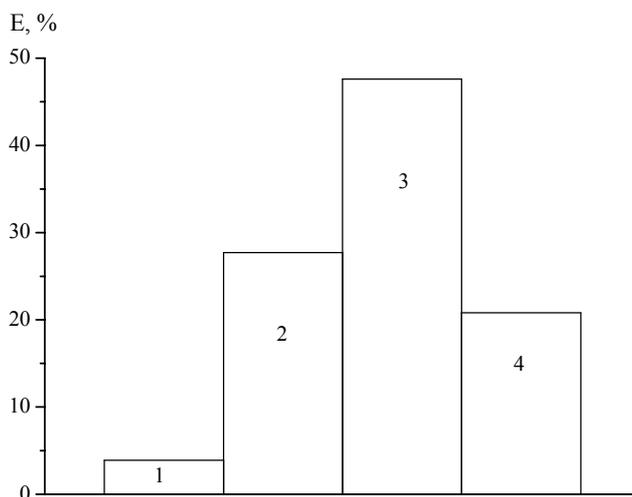
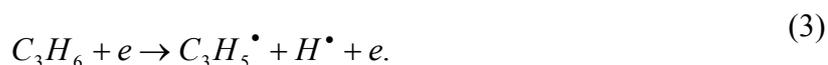


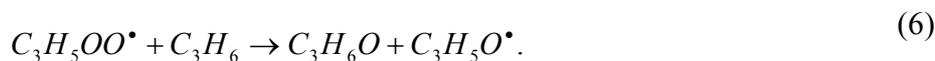
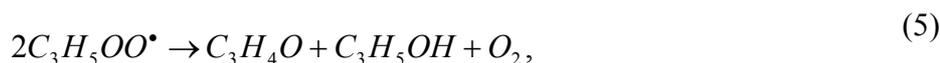
Рис. 1. Относительное распределение энергии электронов БР (E) по уровням возбуждения молекул кислорода и пропилена в исходной смеси.

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  $1.4 \times 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, что на порядок выше литературных данных –  $1.2 \times 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/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.

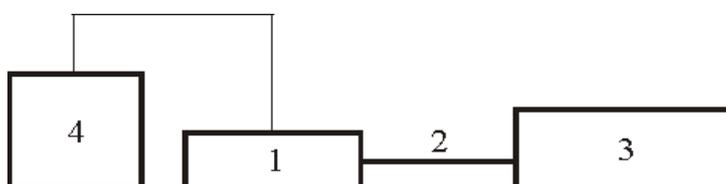


Рис. 2. Схема спектрометрической установки. 1 – разрядная ячейка; 2 – оптоволоконный кабель с коллимационной линзой; 3 – оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-2048; 4 – генератор высоковольтных импульсов напряжения

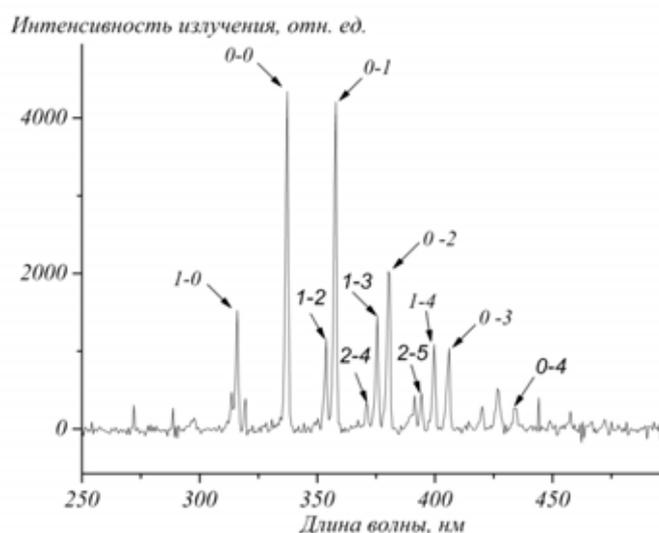
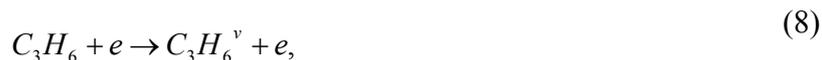


Рис. 3. Эмиссионный спектр БР в диапазоне 200-500 нм (смесь: пропилен 9 % об., воздух 91 % об.). На спектре показаны полосы переходов с  $\Delta v = 0$  ( $0 \rightarrow 0$ ),  $\Delta v = 1$  ( $0 \rightarrow 1$ ,  $1 \rightarrow 0$ ,  $1 \rightarrow 2$ ),  $\Delta v = 2$  ( $0 \rightarrow 2$ ,  $1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

Значение  $T_{vib}$  составило  $\sim 2650$  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).

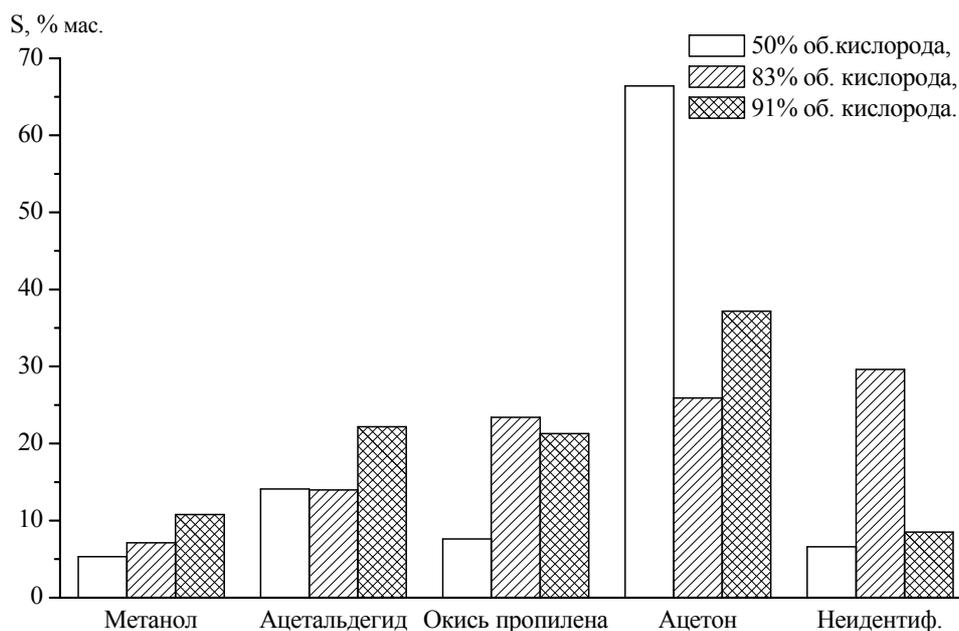


Рис. 4. Селективность образования продуктов окисления пропилена (S) в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси

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., Kandamarachchi 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 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(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 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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 CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> // 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.

---

<sup>1</sup> Набор неидентифицированных продуктов с низкой интенсивностью хроматографических пиков