

УДК 544.556

DOI: 10.15372/KhUR2021295

Окисление пропилена в присутствии воды в реакторе с барьерным разрядом

А. Ю. РЯБОВ, С. В. КУДРЯШОВ, А. Н. ОЧЕРЕДЬКО, Г. О. ДАНКОВЦЕВ

Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Аннотация

Исследован процесс окисления пропилена кислородом в присутствии воды в реакторе с барьерным разрядом (БР). Приведены данные, полученные ранее при исследовании процесса окисления пропилена кислородом в БР в присутствии *n*-октана. Замена *n*-октана на воду не приводит к существенным изменениям в составе продуктов реакции. Основными продуктами окисления пропилена кислородом в присутствии воды являются оксид пропилена, пропаналь и другие гидроксильные и карбонильные соединения. Наблюдается снижение содержания оксида пропилена в продуктах реакции с 45 до ~30 мас. %. Величины конверсии пропилена в присутствии октана и воды имеют сравнимые значения – 12.9 и 15.4 % соответственно. Установлено, что в случае использования воды наблюдается более раннее зажигание разряда, чем в случае *n*-октана. Вольт-кулоновские характеристики БР при окислении пропилена в присутствии воды и *n*-октана изменяются незначительно. Емкость разрядной ячейки (плазмохимического реактора) при окислении пропилена в присутствии воды больше, чем в присутствии октана, при этом переносимый заряд за импульс напряжения меньше. Величины активной мощности разряда и конверсии пропилена при использовании *n*-октана или воды имеют сравнимые значения. Рассчитаны величины потерь энергии электронов БР в смеси пропилена и кислорода без добавки воды и с ней. Установлено, что добавка воды практически не влияет на распределение энергии в смеси кислорода с пропиленом, а основные потери энергии электронов приходятся на возбуждение электронных состояний молекул кислорода и пропилена. На основе анализа результатов расчетов можно предсказать основное направление протекания реакции окисления пропилена кислородом в БР в присутствии воды.

Ключевые слова: барьерный разряд, окисление пропилена, оксид пропилена, управление процессом

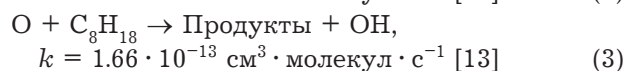
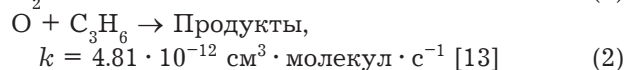
ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов конверсии газообразных углеводородов – одно из важнейших научных направлений. Наиболее перспективным путем их превращения считается окислительная конверсия, на долю которой в современном мировом нефтехимическом производстве приходится более 50 % всех производимых из природного газа химических продуктов [1, 2]. Существующие промышленные методы окисления обладают рядом недостатков (применение катализаторов, высоких температур и давле-

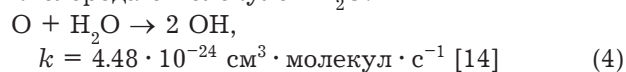
ния), что делает поиск альтернативных способов актуальным.

В настоящее время все большее внимание исследователей привлекает использование низкотемпературной плазмы электрических разрядов для стимулирования химических реакций [3]. Однако широкое применение методов плазмохимии сдерживается недостатком данных по механизмам и кинетике превращений органических соединений в неравновесной плазме и, как следствие, трудностью контроля направления превращений соединений в таких условиях.

Ранее нами [4] показана принципиальная возможность окисления пропилена кислородом в барьерном разряде (БР) с образованием оксида пропилена (до 45 %) в составе продуктов реакции. Высокая селективность процесса по сравнению с другими литературными данными [5–12] достигнута за счет добавки жидкого *n*-октана в реакционную смесь пропилена с кислородом. *n*-Октан образует на стенках реактора защитную пленку, которая, стекая по внутренней поверхности реактора, эффективно выводит растворенные в ней продукты реакции из зоны действия БР. Необходимо отметить, что общая селективность процесса незначительно снижается ввиду конверсии *n*-октана под действием БР в первую очередь за счет его реакций с участием атомарного кислорода, который образуется под действием электронов БР на исходную реакционную смесь:



Нами выдвинуто предположение, что замена *n*-октана на воду позволит решить эту проблему вследствие низкой скорости реакции атомарного кислорода с молекулой H_2O :



В настоящей статье представлены результаты окисления пропилена кислородом и воздухом в присутствии воды, в том числе в сравнении с данными, полученными нами ранее при использовании *n*-октана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проведены на лабораторной установке с плазмохимическим реактором. Установка детально описана в работе [4]. В данной серии экспериментов вместо *n*-октана использовали воду, которая смешивается с потоком пропилена и кислорода в смесителе с помощью перистальтического насоса при комнатной температуре. Далее газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор, где подвергается воздействию БР.

Плазмохимический реактор представляет собой конструкцию коаксиального типа с двумя диэлектрическими барьерами. Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, ее длина – 10 см, объем зоны – 8.2 см^3 . Во всех экспериментах ампли-

туда высоковольтных импульсов напряжения, питающих разряд, не превышала 15 кВ, частота их повторения – 400 Гц. Активная мощность разряда составила ~2 Вт. Объемный расход реакционной смеси – $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход воды – $0.1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Состав жидких продуктов реакции исследован с помощью газового хроматографа HP 6890 (Hewlett Packard, США), оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, а также с применением хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, США).

Расчет конверсии пропилена (X , мас. %) осуществлялся по формуле:

$$X = (m_{\text{прод}}/m) 100 \quad (5)$$

где $m_{\text{прод}}$ – масса образовавшихся продуктов реакции; m – масса пропилена, прошедшего через реактор.

Энергозатраты ($P_{\text{проп}}$, (кВт · ч)/кг) на окисление пропилена рассчитывали по формуле:

$$P_{\text{проп}} = (Wt)/m_{\text{прод}} \quad (6)$$

где W – активная мощность разряда; t – продолжительность эксперимента.

Активную мощность разряда W вычисляли по уравнению:

$$W = fU_i q \quad (7)$$

где f – частота повторения импульсов напряжения; U_i – среднее напряжение горения разряда; q – величина переносимого заряда за один импульс.

Среднее напряжение разряда U_i определяли как

$$U_{\text{min}} = ((C_b + C_g)/C_b)U_i \quad (8)$$

где C_b и C_g – емкости диэлектрического барьера и разрядного зазора соответственно; U_{min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микроразряды в разрядном промежутке.

Все необходимые параметры рассчитывали из вольт-кулоновской характеристики (ВКХ) разряда графическим методом [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные состава продуктов окисления пропилена кислородом в присутствии воды, а также представлены полученные ранее результаты его окисления в присутствии *n*-октана [4]. Из табл. 1 следует, что замена *n*-октана на воду не приводит к существенным изменениям в составе продуктов реакции. Однако при окислении пропи-

ТАБЛИЦА 1

Конверсия и состав продуктов окисления пропилена в присутствии *n*-октана [4] и воды

Продукт	Содержание, мас. %	
	<i>n</i> -Октан	Вода
Оксид пропилена	45.0	30.3
Пропаналь	26.5	25.8
Ацетон	3.2	4.7
Акролеин	1.7	4.0
Аллиловый спирт	1.3	1.2
Метанол	8.3	8.2
Этанол	2.3	1.7
Ацетальдегид	9.7	9.0
Уксусная кислота	–	5.8
Другие	2.0	9.3
Конверсия, мас. %	12.9	15.4

Примечание. 1. Экспериментальные условия: состав газовой смеси – 91 об. % кислорода и 9 об. % пропилен. 2. Продукты превращения октана не приведены.

лена в продуктах реакции наблюдается снижение содержания оксида пропилена с 45 мас. % (в присутствии *n*-октана) до ~30 мас. % (в присутствии воды). В системе, содержащей воду,

идентифицирована уксусная кислота (~6 мас. %). В остальных составах продуктов реакции практически идентичны.

Величины конверсии пропилена в присутствии *n*-октана и воды имеют сравнимые значения – 12.9 и 15.4 % соответственно. При этом необходимо отметить, что диэлектрическая проницаемость октана и воды существенно различаются (~2 и 80 соответственно), что отражается на виде ВКХ (рис. 1), хотя величины активной мощности разряда при окислении пропилена в присутствии октана и воды довольно близки (2.3 и 2.0 Вт соответственно).

Как видно на рис. 1, в случае использования воды наблюдается более раннее зажигание разряда: $U_{\min} = 3.5$ кВ против 3.9 кВ для *n*-октана. Емкость разрядной ячейки (плазмохимического реактора) при окислении пропилена в присутствии воды ($2.8 \cdot 10^{-11}$ Ф) больше, чем в присутствии *n*-октана ($3.5 \cdot 10^{-11}$ Ф), при этом переносимый заряд за импульс напряжения меньше ($2.1 \cdot 10^{-6}$ и $1.86 \cdot 10^{-6}$ Кл соответственно). Это объясняет сравнимые значения активной мощности разряда и конверсии пропилена в случае использования *n*-октана и воды.

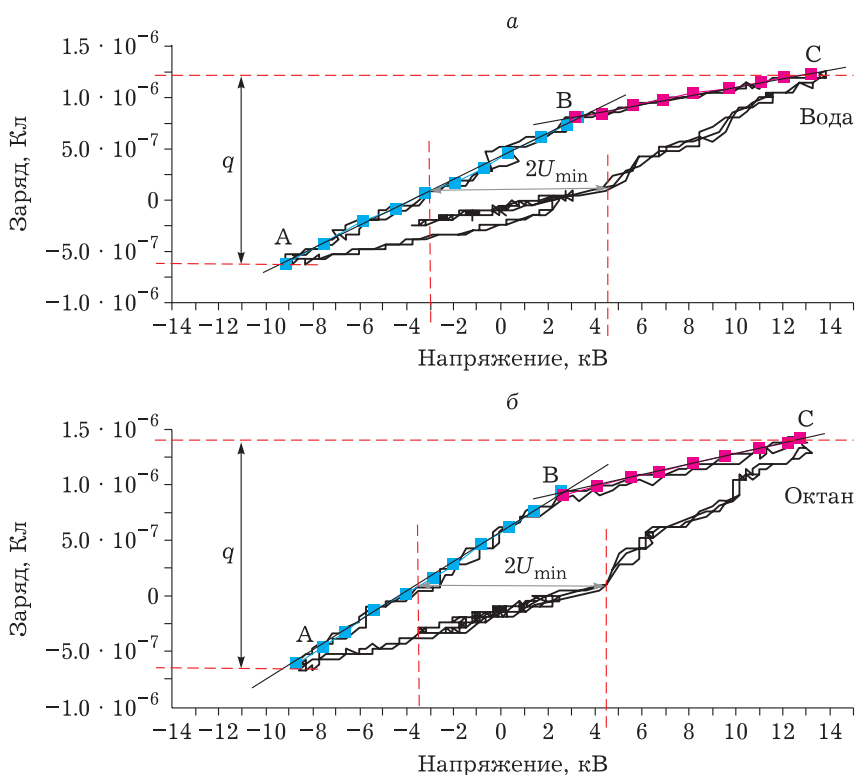


Рис. 1. Вольт-кулоновская характеристика барьерного разряда в смеси пропилен с кислородом в присутствии воды (а) и *n*-октана (б). U_{\min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микроразряды в разрядном промежутке; q – величина переносимого заряда за один импульс.

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения потерь энергии электронов барьерного разряда в смеси пропилена и кислорода без добавки воды и с ней

Потери энергии, %	Показатели	
	Без воды	С водой
Кислород:		
Колебательные состояния	4.59	4.31
Электронные состояния	70.03	73.08
Ионизация	2.84	3.78
Пропилен:		
Колебательные состояния	0.01	0.01
Электронные состояния	19.99	15.80
Ионизация	2.54	2.48
Вода:		
Колебательные состояния	–	0.27
Электронные состояния	–	0.23
Ионизация	–	0.04

Примечание. Приведенное электрическое поле $E/n = 110$ Тд; равновесная концентрация воды $[H_2O] = 2$ об. % при 20 °С.

Химическое превращение веществ в плазме электрических разрядов происходит за счет электронно-молекулярных столкновений. Анализ потерь энергии электронов при столкновениях с молекулами исходной смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции.

В табл. 2 приведены расчетные значения потерь энергии электронов БР в смеси пропилена и кислорода без добавки воды и с ней. Расчеты выполнены в программе Bolsig+ [16], сечения рассеяния электронов молекулами кислорода и воды взяты из базы данных [17], для пропилена – из базы [18]. Видно, что добавка воды прак-

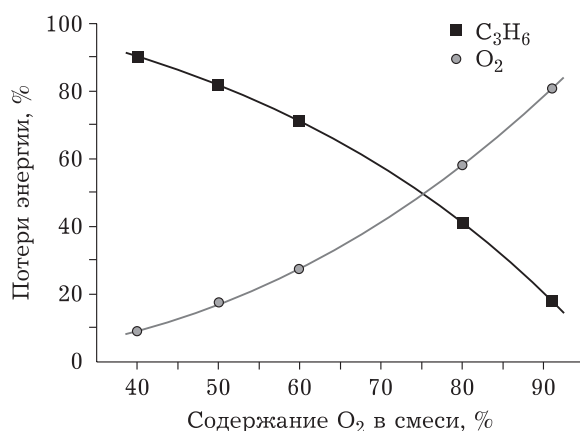
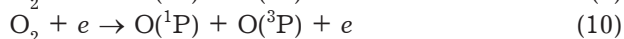
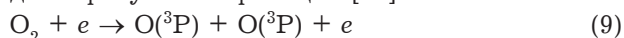


Рис. 2. Расчетные значения суммарных потерь энергии электронов барьерного разряда в зависимости от содержания кислорода в исходной смеси.

тически не влияет на распределение энергии в смеси кислорода с пропиленом. Следовательно, скорость электронно-молекулярных реакций будет практически одинаковой во всех случаях.

Основные потери энергии электронов приходятся на возбуждение электронных состояний молекул кислорода и пропилена (~73 и 16 % соответственно). Таким образом, ключевым каналом образования активных частиц на стадии разрядного инициирования реакции будет диссоциация электронно-возбужденных молекул кислорода и пропилена до соответствующих атомов и радикалов.

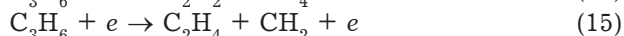
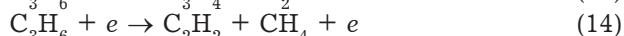
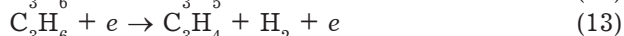
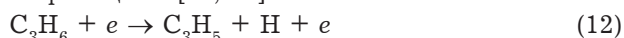
Образование атомарного кислорода происходит в результате реакций [19]:



Далее атомарный кислород принимает участие в образовании основных продуктов реакции – оксида пропилена, ацетона и пропаналя [4]:



Диссоциация молекулы пропилена протекает по реакциям [13, 18]:



Образовавшиеся по реакциям (12–15) частицы участвуют в радикально-цепных превращениях, что приводит к образованию продуктов с числом атомов углерода в молекуле ≤ 3 (аллиловый спирт, ацетальдегид и т. д.) [4].

Логично предположить, что при увеличении начальной концентрации пропилена в исходной газовой смеси произойдет перераспределение суммарных потерь энергии электронов БР в пользу молекул пропилена. Это приведет к снижению содержания продуктов, образовавшихся по реакциям (9–11), и увеличению содержания соединений, сформированных в результате радикально-цепных превращений с участием продуктов диссоциации электронно-возбужденной молекулы пропилена.

Представленные на рис. 2 расчетные значения указывают на перераспределение суммарных потерь энергии электронов БР с молекул кислорода на пропилен при увеличении содержания пропилена в газовой смеси, повышая вероятность диссоциации молекул пропилена. А полученные экспериментальные данные (рис. 3) подтверждают предположение об увеличении содержания продуктов, образующихся в результате диссоциации электронно-возбужденной молекулы пропилена.

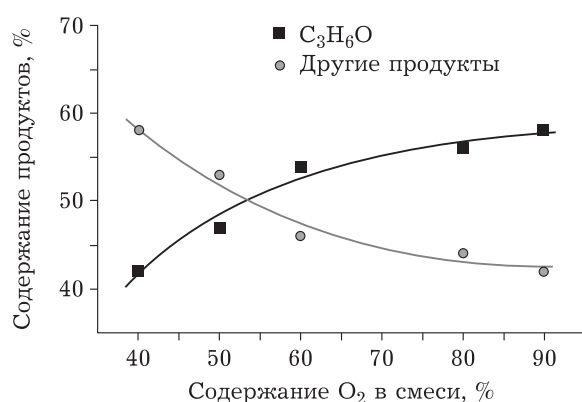


Рис. 3. Экспериментальные данные содержания продуктов окисления пропилена в зависимости от концентрации кислорода в исходной смеси. Обозначения: C₃H₆O – продукты с этой брутто-формулой; другие продукты – метанол, ацетальдегид, уксусная кислота.

Таким образом, изменяя начальную концентрацию кислорода в исходной смеси, можно регулировать содержание продуктов реакции в достаточно широких пределах.

В настоящей статье мы не рассматриваем вопросы моделирования кинетики окисления пропилена в присутствии воды в БР, поскольку это представляет отдельную и трудоемкую задачу. Однако даже такой упрощенный подход, основанный на оценке суммарной величины потерь энергии электронов БР в исходной смеси, позволяет в общих чертах предсказать направление протекания реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основными продуктами окисления пропилена кислородом в БР в присутствии воды являются оксид пропилена, пропаналь и другие гидроксильные и карбонильные соединения. Замена *n*-октана на воду не приводит к существенным изменениям в составе продуктов реакции. Наблюдается снижение содержания оксида пропилена в продуктах реакции с 45 до ~30 мас. %. Величины конверсии пропилена в присутствии *n*-октана и воды имеют сравнимые значения – 12.9 и 15.4 % соответственно. Замена *n*-октана на воду позволяет избежать загрязнения продуктов окисления пропилена продуктами превращения октана и увеличить общую селективность процесса.

Незначительное изменение вольт-кулоновских характеристик БР при окислении пропилена в присутствии воды в сравнении с экспериментами с использованием *n*-октана практически не оказывает влияние на протекание процесса окисления.

Применение несложных теоретических расчетов, например оценки распределения потерь энергии электронов БР при столкновениях с молекулами исходной смеси, позволяет предсказать направление протекания реакции.

Работа выполнена по Программе фундаментальных научных исследований государственных академий наук.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 361 с.
- 2 Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд, 2011. 590 с.
- 3 Fridman A. Plasma Chemistry. Cambridge University Press, 2008. 978 p.
- 4 Kudryashov S. V., Ochered'ko A. N., Ryabov A. Yu., Shchyogoleva G. S. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. Vol. 31. P. 649–661.
- 5 Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley: Weinheim, Germany, 2008. 2247 p.
- 6 Nijhuis T. A., Makkee M., Moulijn J. A., Weckhuysen B. M. The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45, No. 10. P. 3447–3459.
- 7 Jin G., Lu G., Guo Y., Guo Y., Wang J., Liu X. Epoxidation of propylene by molecular oxygen over modified Ag-MoO₃ catalyst // Catal. Letters. 2003. Vol. 87, No. 3–4. P. 249–252.
- 8 USA Pat. No. 5698719, 1997.
- 9 Yao W., Guo Y. L., Liu X. H., Guo Y., Wang Y. Q., Wang Y. S., Zhang Z. G., Lu G. Z. Epoxidation of propylene by molecular oxygen over the Ag-Y₂O₃-K₂O/α-Al₂O₃ catalyst // Catal. Letters. 2007. Vol. 119, No. 1–2. P. 185–190.
- 10 Suo Z., Jin M., Lu J., Wei Z., Li C. Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst // J. Nat. Gas Chem. 2008. Vol. 17, No. 2. P. 184–190.
- 11 Luo M., Lu J., Li C. Epoxidation of propylene over Ag-CuCl catalysts using air as the oxidant // Catal. Letters. 2003. Vol. 86, No. 1–3. P. 43–49.
- 12 Lu J., Luo M., Lei H., Li C. Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant // Appl. Catal. A Gen. 2002. Vol. 237, No. 1–2. P. 11–19.
- 13 Tsang W. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. Vol. 20. P. 221–273.
- 14 Cohen N., Westberg K. R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1991. Vol. 20. P. 1211–1311.
- 15 Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В. Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ, 1989. 174 с.
- 16 Hagelaar G. J. M., Pitchford L. C. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. Vol. 14, No. 4. P. 722–733.
- 17 Viehland database [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.lxcat.net (дата обращения: 10.12.2020).
- 18 Fresnet F., Pasquiers S., Postel C., Puech V. Dynamics and breakdown delay times in neon-ethene and neon-propene photo-triggered discharges // J. Phys. D: Applied Phys. 2002. Vol. 35. P. 882–890.
- 19 Kurylo M. J. Absolute rate constants for the addition of O(³P) atoms to propylene // Chem. Phys. Lett. 1972. Vol. 14. P. 117–120.