

УДК 544.556.1

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ ОЛЕФИНОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2024 г. А. Ю. Рябов<sup>1,\*</sup>, С. В. Кудряшов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

\*E-mail: a.y.rubov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024 г.

После доработки 16.05.2024 г.

Принята к публикации 14.06.2024 г.

Изучено окисление олефинов  $C_2-C_4$  в барьерном разряде в присутствии воды с образованием кислородсодержащих соединений и различных углеводородов  $C_1-C_{5+}$  предельного и непредельного строения. Установлено, что на направление протекания реакции влияет молекулярная масса и строение исходного олефина. В ряду этилен–пропилен–бутилен повышается содержание кислородсодержащих соединений с 28.1, 74.3 и 66.7 мас. % соответственно. При окислении изобутена преимущественно образуются изомасляный альдегид и ацетон с содержанием 53 и 21 мас. %, при окислении бутена-1 и бутена-2 основными продуктами является бутанол-2 (до 26 мас. %).

*Ключевые слова:* газообразные олефины, барьерный разряд, окисление, кинетика

DOI: 10.31857/S0023119324060081 EDN: THKSNK

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование является продолжением цикла работ по окислению газообразных олефинов в плазме барьерного разряда в присутствии воды. И направлено на изучение механизма и кинетики плазмохимических реакций, а также методов управления данными процессами.

Применение электрических разрядов является одним из альтернативных направлений превращения газообразных углеводородов, ориентированного на простоту метода и компактность химического процесса, отвечающего принципам “зеленой химии” и низкого уровня углеродного следа в окружающей среде. Использование барьерного разряда (БР) для осуществления плазмохимической реакции окисления углеводородов оправдано примерами промышленного способа генерации атомов кислорода и получения озона в БР [1].

Существующие исследования в области плазмохимического окисления олефинов [2–8] отмечают образование ценных нефтехимических продуктов – гидроксильных и карбонильных соединений. Однако в протекающих процессах происходит формирование не только кислородсодержащих веществ, но и различных углеводородов, продуктов глубокого окисления и продуктов уплотнения. Большой спектр получаемых соединений предполагает многократное воздействие плазмы разряда на образующиеся продукты реакции и отсутствие условий эффективного вывода их из разрядной зоны.

Ранее авторами [9–12] показана принципиальная возможность селективного окисления этилена и пропилена в БР за счет использования в плазмохимическом реакторе подвижного жидкого слоя, который выводит образующиеся соединения из зоны действия разряда, предотвращая повторное воздействие разряда на них с образованием продуктов уплотнения на стенках реактора.

Целью исследования является изучение закономерностей окисления газообразных олефинов (нормального и изомерного строения) кислородом воздуха в БР в присутствии воды, сравнение их с ранее полученными данными по окислению этилена и пропилена и установление общих зависимостей образования продуктов реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по окислению олефинов проведены на лабораторной установке, общий вид которой представлен в работе [13].

Поток воздуха и олефина смешивается с водой, и образовавшаяся газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор. В реакторе под действием внешнего электрического поля, образующегося при подаче напряжения к высоковольтному электроду, вода из газожидкостной смеси равномерно распределяется по поверхности электродов, образуя подвижный жидкий слой, а в разрядном промежутке остается парогазовая смесь из воздуха, олефина и паров воды. На реакционную

смесь воздействует БР, образовавшиеся продукты реакции растворяются в подвижном жидком слое и самотеком совместно с газовой частью выводятся из разрядной зоны плазмохимического реактора.

Плазмохимический реактор представляет собой планарную конструкцию и выполнен из дюралюминия с одним диэлектрическим барьером (стеклотекстолит, толщиной 1 мм). Межэлектродный зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см<sup>2</sup>, а время контакта реакционной смеси с разрядной зоной равняется 20 с. Во всех экспериментах амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 9 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц, активная мощность разряда составляла ~2.0 Вт. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см<sup>3</sup>/мин, воды – 0.3 см<sup>3</sup>/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детекторами по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

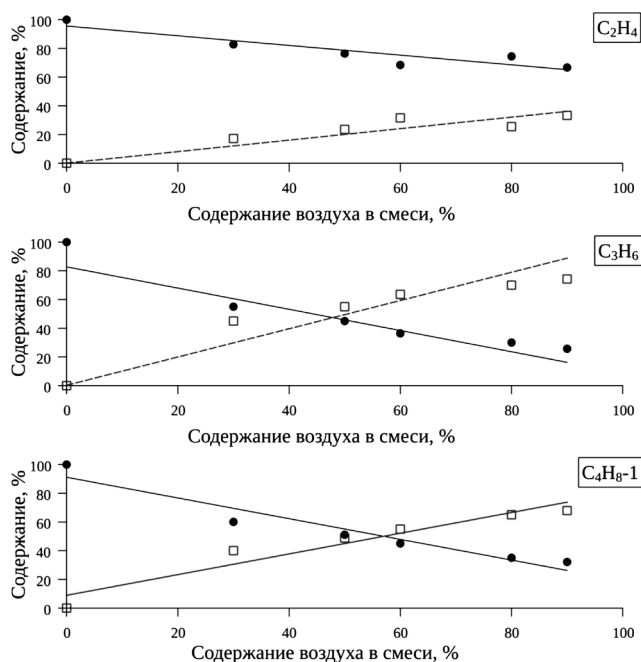
Окисление газообразных олефинов (этилена, пропилена, бутена-1, бутена-2 и изобутена) воздухом в присутствии воды в БР приводит к образованию кислородсодержащих соединений и различных углеводов.

На рис. 1 представлены закономерности группового состава продуктов реакции превращения этилена, пропилена и бутена-1 в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси. Видно, что для всех экспериментов с разным содержанием воздуха в исходной смеси наблюдается образование различных углеводов, предельных и непредельных соединений с числом атомов углерода в молекуле от 1 до 5. Их появление в продуктах реакции при окислении газообразных олефинов в разрядах отмечается и другими исследователями [5, 6]. Мы предполагаем, что механизм окисления олефинов в БР включает активацию не только молекул кислорода, но и олефина. Как показано ранее [11, 12], для этилена и пропилена десятикратное разбавление их воздухом сопровождается возбуждением электронных состояний молекул олефина. Если реакции дезактивации возбужденных молекул кислорода с образованием атомов кислорода в БР хорошо изучены [1, 14], то для молекул олефинов данных недостаточно. В работе [15] приводятся сведения об основных каналах диссоциации электронно-возбужденных

молекул этилена и пропилена с образованием нейтральных частиц и различных радикалов.

Данные по сечениям рассеяния электронов молекулами бутена в литературе не найдены. Можно предположить, что направление фрагментации молекулы бутена-1 под действием электронного удара будет похоже на аналогичный процесс с участием молекулы пропилена с образованием соответствующих радикалов и нейтральных молекул. Косвенным подтверждением является образование во всех случаях окисления олефинов в БР: метана, ацетилена, этана и углеводов с 3 и 4 атомами углерода в соединении (табл. 1). В табл. 1 представлен состав и содержание основных продуктов окисления олефинов, полученных при содержании воздуха в исходной смеси ~ 90%.

Из рис. 1 видно, что начальная концентрация воздуха в исходной смеси оказывает заметное влияние на превращение олефинов, а ее увеличение способствует образованию большого количества кислородсодержащих продуктов (оксигенатов), преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с таким же количеством атомов углерода, что и в исходном углеводороде (табл. 1). С ростом молекулярной массы олефина в ряду этилен–пропилен–бутен-1 максимальное содержание



**Рис. 1.** Образование кислородсодержащих соединений (□) (оксигенатов) и углеводов (●) при окислении газообразных олефинов воздухом в зависимости от его содержания в исходной смеси.

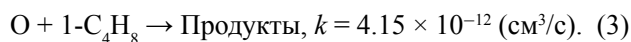
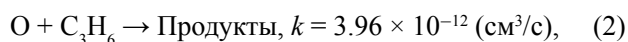
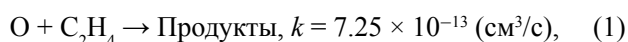
**Таблица 1.** Конверсия, состав, содержание продуктов и энергозатраты на окисление алкенов в БР в присутствии воды в зависимости от состава исходной смеси — [Олефин] = 9%, [Воздух] = 89%, [H<sub>2</sub>O] = 2%

Группа/соединение		Содержание, % мас.		
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
Газы	Метан	3.5	1.2	0.4
	Ацетилен	47.1	5.9	2.7
	Этилен	—	9.2	2.6
	Этан	3.8	1.6	0.9
	Пропилен	1.0	—	4.6
	Пропан	1.5	—	0.5
	Пропин	1.4	7.8	2.0
	Пропадиен	1.3	7.9	0.9
	Бутен-1/бутин/бутадиен	0.9	0.6	—
	Бутан/изобутен	4.6	0.2	—
Бутен-2	1.6	—	—	
C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> O	Ацетальдегид	10.3	7.9	4.1
	Этанол	10.9	1.8	2.3
	Окись этилена	0.1	—	—
C <sub>3</sub> H <sub>x</sub> O	Окись пропилена	—	8.1	—
	Акролеин	—	7.0	—
	Пропаналь	—	7.8	4.6
	Ацетон	—	13.3	9.4
	Изопропанол	—	9.4	0.4
	Аллиловый спирт	—	3.9	—
	Пропанол	—	0.2	0.6
C <sub>4</sub> H <sub>x</sub> O	Окись бутена	—	—	11.8
	Изобутаналь	—	—	0.7
	Бутаналь/бутанон	—	—	12.2
	Бутанол-2	—	—	21.5
	Бутанол-1	—	—	0.3
Другие	Метанол	6.9	3.3	2.5
	Углеводороды C <sub>5+</sub>	—	1.1	10.8
	Не идентифицированные	5.1	1.8	4.2
Конверсия, %		12.8	20.3	18.2

оксигенатов в продуктах реакции составляет 33.3, 74.3 и 67.9 масс. % соответственно.

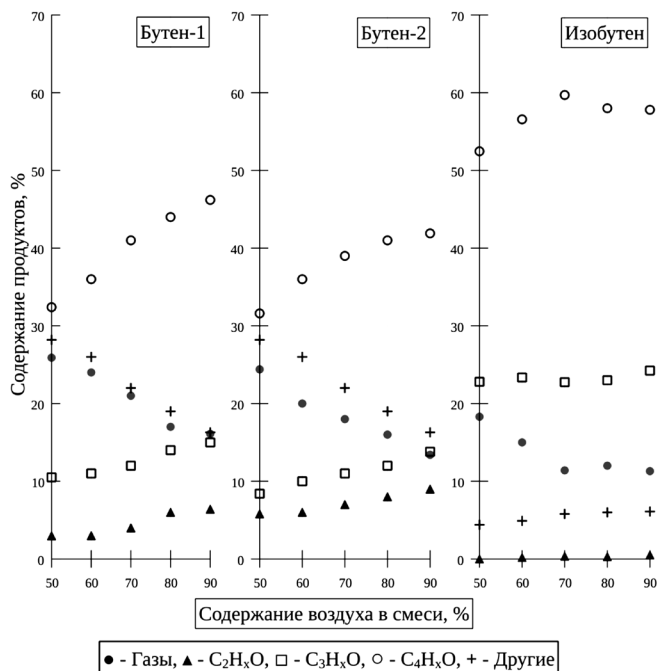
В табл. 1 приведена конверсия газообразных олефинов — 12.8, 20.3 и 18.2 масс. % для этилена, пропилена и бутена-1 соответственно. Видно, что для этилена скорость его окисления ~ в 2 раза ниже в сравнении с пропиленом или бутеном. Как показано ранее в работах авторов [11, 12], для схожих в содержании смесей этилена и пропилена с воздухом расчетные значения потерь энергии электронов БР на возбуждение электронных состояний молекул олефина и кислорода сравнимы и составляют соответственно 13.5 и 18.0% для этилена, 18.1 и 16.0% для пропилена. Следовательно, при равном мольном соотношении веществ в исходной смеси электрон-молекулярное взаимодействие молекул приводит к появлению в обоих случаях сравнимого количества активных частиц олефина и кислорода. Тогда скорость образования кислородсодержащих

продуктов будет определяться константой скорости взаимодействия атомарного кислорода и соответствующего олефина, например, согласно данным [16], эти значения составляют:



Видно, что константы скорости для пропилена и бутена-1 имеют близкие значения, а для этилена значительно ниже, что выражается экспериментально в различии конверсии олефинов (табл. 1).

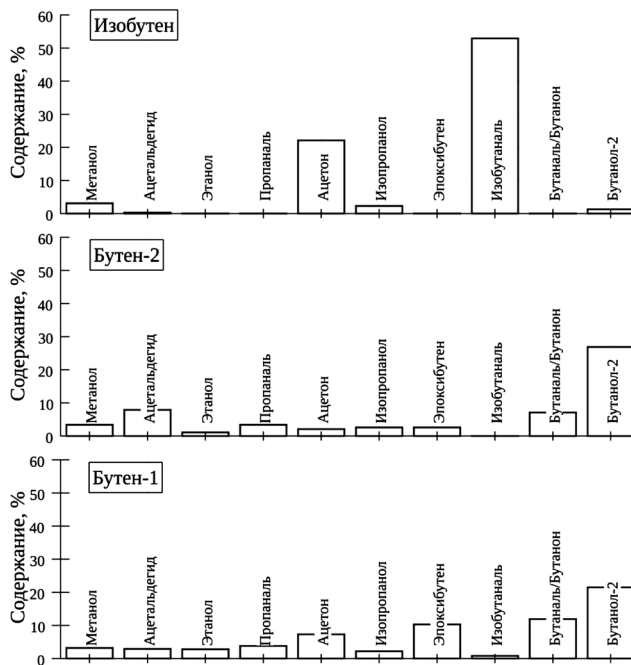
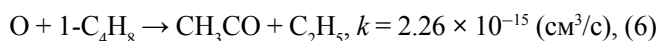
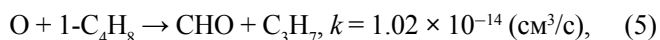
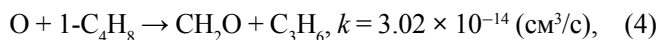
Представленный в табл. 1 состав продуктов окисления олефинов разделен на группы веществ: “газы” — предельные и непредельные соединений C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>; “C<sub>2</sub>H<sub>x</sub>O”, “C<sub>3</sub>H<sub>x</sub>O”, “C<sub>4</sub>H<sub>x</sub>O” — гидроксильные и карбонильные соединения с соответствующим числом атомов углерода в молекуле; “Другие” — ме-



**Рис. 2.** Групповой состав продуктов реакции в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси с бутеном.

танол, углеводороды  $C_{5+}$  и неидентифицированные вещества. Как отмечалось выше, образование некоторых углеводородных газов характерно при окислении всех исследованных олефинов. Появление в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, например метанола, ацетальдегида и этанола, говорит о схожем механизме окисления газообразных олефинов. Подтверждением данному факту является образование в продуктах окисления бутена-1 веществ из групп “ $C_2H_xO$ ” или “ $C_3H_xO$ ”.

Наиболее вероятное их образование в результате взаимодействия атомарного кислорода с соответствующей молекулой олефина по реакциям (1) и (2). Образование газообразных углеводородов возможно в результате фрагментации электронно-возбужденной молекулы бутена-1 по аналогии с этиленом и пропиленом [15]. Другим возможным направлением их образования является фрагментация молекулы бутена-1 по реакции присоединения к ней атомарного кислорода. Но, согласно данным [17]:



**Рис. 3.** Состав и содержание кислородсодержащих соединений в продуктах окисления бутенов при 90% содержании воздуха в исходной смеси.

константа скорости данных реакции минимум на 2–3 порядка медленнее реакции (3), что делает данное направление маловероятным.

На рис. 2 представлен групповой состав продуктов окисления изомеров бутена воздухом в присутствии воды в БР. Видно, что закономерность образования веществ значительно отличается. Для линейного строения молекулы (бутен-1 и бутен-2) содержание продуктов составляют близкие значения, в отличие от изобутена. Для него количество веществ групп “ $C_4H_xO$ ” и “ $C_3H_xO$ ” больше, а продуктов групп “ $C_2H_xO$ ” и “Другие” меньше. Группа веществ “Другие” снижается преимущественно за счет уменьшения количества углеводородов  $C_{5+}$ .

На рис. 3 представлен состав и содержание кислородсодержащих соединений для смесей с содержанием воздуха 90%. Видно, что строение молекулы изобутена приводит к увеличению селективности окисления и образованию преимущественно изобутанала (52.9 мас. %) и ацетона (22.1 мас. %). Для бутенов линейного строения (бутен-1 и бутен-2) при окислении наблюдается появление широкого спектра веществ с преобладанием бутанола-2, его содержание составляет 21.5 и 26.9 мас. % соответственно. Конверсия олефинов составляет 28.6, 17.7 и 18.2 мас. %, соответственно для изобутанала, бутена- и бутена-1.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано окисление олефинов  $C_2-C_4$  кислородом воздуха в барьерном разряде в присутствии воды. Превращение олефинов приводит к образованию гидроксильных и карбонильных соединений, различных углеводородов  $C_1-C_{3+}$  предельного и непредельного строения.

На образование продуктов реакции значительное влияние оказывает молекулярная масса и строение молекулы исходного олефина. В ряду этилен–пропилен–бутилен повышается содержание кислородсодержащих веществ с 28.1, 74.3 и 66.7 мас. % соответственно. При окислении изобутена преимущественно образуются изомазляный альдегид и ацетон с содержанием 53 и 21 мас. % соответственно. В случае окисления нормальных бутенов основным продуктом является бутанол-2 (до 26 мас.%), при этом положение двойной связи в исходном олефине не оказывает существенное влияние на состав продуктов окисления.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. // Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
2. Suttikul T., Yaowapong-aree S., Sekiguchi H. et al. // Chem. Eng. Process. 2013. V. 70. P. 222–232.
3. Tsolas N., Yetter R.A., Adamovich I.V. // Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 462–478.
4. Suttikul T., Tongurai C., Sekiguchi H., Chavadej S. // Plasma. Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. P. 1169–1188.
5. Sreethawong T., Suwannabart T., Chavadej S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 629–642.
6. Tiwari S., Caiola A., Bai X. et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40 P. 1–23.
7. Xiong H., Zhu X., Lu S. et al. // Sci. Total Environ. 2021. V. 788. P. 147675.
8. Lin H., Guan B., Cheng Q., Huang Z. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5418–5425.
9. Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649–661.
10. Ryabov A.Yu., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Dankovtsev G.O. // Chem. Sustain. Dev. 2021. V. 29. P. 180–184.
11. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередыко А.Н. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 3. С. 245–250.
12. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 4. С. 327–331.
13. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
14. Fridman A. // Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press, 2012. 979 p.
15. Janev R.K., Reiter D. // Physics of Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
16. Svetanovic R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
17. Caracciolo A., Vanuzzo G., Balucani N. et al. // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 9934–9956.

## BARRIER DISCHARGE CONVERSION OF GASEOUS OLEFINS

A. Yu. Ryabov<sup>a,\*</sup>, S. V. Kudryashov<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
Tomsk, Russia*

*\*E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru*

The oxidation of olefins C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> in a barrier discharge in the presence of water has been investigated, with the formation of oxygen-containing compounds and various hydrocarbons C<sub>1</sub>–C<sub>5+</sub> of limited and unsaturated structure being observed. The initial olefin's molecular weight and structure have been found to exert a significant influence on the direction of the reaction. In the ethylene-propylene-butylene series, the proportion of oxygen-containing compounds increases from 28.1, 74.3 and 66.7 wt%, respectively. The oxidation of isobutene isomalic aldehyde and acetone, with a content of 53 and 21 wt. %, respectively, primarily yields the formation of these compounds. In the case of the oxidation of butene-1 and butene-2, the predominant products are butanol-2, with a yield of up to 26 wt. %.

*Keywords:* gaseous olefins, barrier discharge, oxidation, kinetics

### REFERENCES

1. *Samoilovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V.* // Physical Chemistry of Barrier Discharge. M: Moscow state university. 1989. 174 p.
2. *Suttikul T., Yaowapong-aree S., Sekiguchi H. et al.* // Chem. Eng. Process. 2013. V. 70. P. 222–232.
3. *Tsolas N., Yetter R.A., Adamovich I.V.* // Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 462–478.
4. *Suttikul T., Tongurai C., Sekiguchi H., Chavadej S.* // Plasma. Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. P. 1169–1188.
5. *Sreethawong T., Suwannabart T., Chavadej S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 629–642.
6. *Tiwari S., Caiola A., Bai X. et al.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2020. V. 40 P. 1–23.
7. *Xiong H., Zhu X., Lu S. et al.* // Sci. Total Environ. 2021. V. 788. P. 147675.
8. *Lin H., Guan B., Cheng Q., Huang Z.* // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 5418–5425.
9. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G. S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649–661.
10. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S. V., Ochered'ko A. N., Dankovtsev G.O.* // Chem. Sustain. Dev. 2021. V. 29. P. 180–184.
11. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S.V., Ocheredko A.N.* // High Energy Chemistry. 2022. V. 56. № 3. P. 245–250.
12. *Ryabov A. Yu., Kudryashov S.V.* // High Energy Chemistry. 2023. V. 57. № 4. P. 327–331.
13. *Kudryashov S. Ryabov A. Shchyogoleva G.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
14. *Fridman A.* // Plasma Chemistry. NY: Cambridge University Press, 2012. 979 p.
15. *Janev R.K., Reiter D.* // Physics of Plasmas. 2004. V. 11. P. 780.
16. *Cvetanovic R.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
17. *Caracciolo A., Vanuzzo G., Balucani N. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2019. V. 123. P. 9934–9956.