ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/396

СИНТЕЗ ОКСИ ПРОПИЛЕНА В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очерedyкo А.Н.
Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

Оксид пропиленa является ценным сырьём для нефтехимического и органического синтеза. В настоящее время наиболее эффективным способом её получения является эпoксидирование пропиленa перекисью водорода в жидкой фазе в присутствии титан-кремниевoго катализатора с выходом окиси пропиленa до 95–99% [1]. Однако его высокие экономические показатели обосновывают поиск более дешёвых и эффективных методов синтеза окиси пропиленa [1]. В этом аспекте заслуживает внимания способ синтеза окиси пропиленa в низкотемпературной плазме барьерного разряда (БР) [2]. Процессы в плазме БР протекают при комнатной температуре, атмосферном давлении, в одну стадию без участия катализаторов, отсутствуют особые требования к подготовке сырья. Однако, несмотря на перспективность синтеза окиси пропиленa с использованием плазмы БР, его применение сдерживается недостатком данных по механизмам и кинетике превращений органических соединений в плазме БР.

Данная работа посвящена исследованию процесса окисления пропиленa кислородом и воздухом в низкотемпературной плазме БР в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда.

Эксперименты по окислению пропиленa в БР проводились в плазмохимическом реакторе коаксиальной конструкции [3]. Конструкция реактора позволяла эффективно выводить продукты реакции из зоны действия разряда путём их растворения в плёнке октана, стекающей в охлаждаемый приёмник. Плёнка образуется из подаваемых в реактор одновременно с исходной газовой смесью паров октана, конденсирующихся на охлаждаемых стенках реактора.

Анализ газообразных продуктов реакции выполнен на газовом хроматографе HP 6890, оборудованном детектором по теплопроводности с использованием набивной колонки (длина 3 м, диаметр 3 мм, сорбент – Порapak QS), в изотермическом режиме.

Основными продуктами окисления пропиленa являются оксид пропиленa (до 45 % мас.) и пропаналь (до 27 % мас.), метанол (до 8 % мас.) и ацетальдегид (до 10 % мас), также обнаружены этанол, акролеин и аллиловый спирт. Конверсия пропиленa достигала 13 % мас. Среди продуктов не были обнаружены оксиды углерода, что свидетельствует об отсутствии глубокого окисления пропиленa. Селективность образования окиси пропиленa и величина конверсии пропиленa сравнимы с аналогичными показателями для каталитических процессов получения окиси пропиленa [1, 3 – 7].

График зависимости конверсии пропиленa от содержания кислорода в исходной смеси характеризуется монотонным увеличением, описываемым экспоненциальным законом. График зависимости энергозатрат на окисление пропиленa от содержания кислорода имеет обратный вид. Установлено, что изменение селективности образования окиси пропиленa и ацетона обратнопропорционально, а селективность образования пропаналя слабо зависит от содержания кислорода в исходной смеси. Это позволяет предположить взаимосвязанный механизм образования окиси пропиленa и ацетона.

Селективность образования окиси пропиленa при использовании воздуха не превышает 23 % мас., но остаётся сопоставимой с селективностью образования окиси пропиленa при каталитическом окислении пропиленa [3 – 7]. Составы продуктов окисления пропиленa воздухом и кислородом идентичны. Конверсия пропиленa при использовании воздуха снижается до 7 % мас.

В работе приведён упрощённый механизм образования окиси пропиленa в БР, наиболее значимыми реакциями которого являются реакции диссоциации молекул кислорода и пропиленa под действием электронного удара и реакции образовавшихся частиц с получением основных продуктов окисления пропиленa (оксид пропиленa, ацетон и пропаналь). Выбор

наиболее значимых реакций сделан на основании анализа потерь энергии электронов в исходной смеси (расчётные данные, программа Bolsig+ [8]) и констант скорости элементарных реакций окисления (литературные данные [9]). Также предложена простая модель процесса, которая комбинирует дискретную модель разряда, учитывающую взаимосвязь параметров плазмы разряда (дрейфовая скорость электронов, константы скорости электронно-молекулярных реакций и концентрации электронов) с экспериментальными характеристиками процесса (состав исходной смеси, удельная мощность разряда), и кинетическую модель процесса окисления пропилена в БР. В качестве исходных параметров используются литературные, экспериментальные и расчётные данные.

Результаты моделирования показывают, что расчётные величины конверсии пропилена находятся довольно близко к экспериментальным значениям. Это позволяет сделать вывод о том, что предложенный возможный механизм окисления олефинов кислородом в БР удовлетворительно описывается указанным набором реакций. Выбор наиболее значимых реакций сделан верно, а модель адекватно описывает экспериментальные результаты.

Полученные результаты обосновывают применение предложенного подхода при моделировании процессов окисления различных газообразных олефинов в плазме БР с учётом проведения реакций в потоке, а также могут быть полезны при разработке способов управления направлением реакций с участием углеводородов в низкотемпературной плазме различных разрядов.

Литература

1. Nijhuis A.T. The production of propene oxide: catalytic processes and recent developments // *Industrial and engineering chemistry research*. 2006. V. 45 № 10. P. 3447–3459.
2. Ocheredko A. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane // *Plasma chemistry and plasma processing*. – 2011. – Vol. 31. – P. 649–661.
3. Kudryashov S.V. Oxidation of hydrocarbons in a barrier discharge reactor // *High energy chemistry*. 2000. V. 34. № 2. P. 112–115.
4. Jin G. Epoxidation of propylene by molecular oxygen over modified Ag–MoO₃ catalyst // *Catalysis letters*. 2003. V. 87. № 3–4. P. 249–252.
5. Suo Z. Direct gas-phase epoxidation of propylene to propylene oxide using air as oxidant on supported gold catalyst // *Journal of natural gas chemistry*. 2008. V. 17. P. 184–190.
6. Luo M. Epoxidation of propylene over Ag–CuCl catalysts using air as the oxidant // *Catalysis letters*. 2003. V. 86. № 1–3. P. 43–49.
7. Lu J. Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant // *Applied catalysis A: General*. 2002. V. 237. № 1–3. P. 11–19.
8. Hagelaar G.J.M. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models // *Plasma Sources Science and Technology*. 2005. V. 14. № 4. P. 722–733.
9. NIST Chemical kinetics database. <http://kinetics.nist.gov>.