ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 4, с. 305–309

ПЛАЗМОХИМИЯ

УДК 544.556.1

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ И МАТЕРИАЛОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2022 г. А. Ю. Рябов[a], *, С. В. Кудряшов[a], Т. В. Петренко[a]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия*

**E-mail: andrey@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2022 г.
После доработки 11.03.2022 г.
Принята к публикации 12.03.2022 г.

Изучено влияние геометрии и материалов плазмохимического реактора на окисление пропилена в присутствии воды. Рассмотрены одно- и двухбарьерные разрядные ячейки с коаксиальным и планарным расположением электродов, диэлектрические барьеры выполнены из стекла марки “пирекс” или стеклотекстолита. Показано, что геометрия и материал электродов реактора не оказывают существенное влияние на состав и содержание продуктов реакции. Основными продуктами окисления пропилена являются соединения с общей формулой C_3H_xO, углеводородные газы C_1–C_4, метанол и ацетальдегид. В водном растворе идентифицированы перекись водорода, нитрат ионы, наблюдается изменение pH раствора с 7 до 3. Для реактора с одним диэлектрическим барьером установлен незначительный унос металлов в водный раствор с поверхности электродов.

Ключевые слова: пропилен, барьерный разряд, геометрия реактора, стекло, стеклотекстолит, вода, перекись водорода

DOI: 10.31857/S0023119322040143

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики электрического разряда во многом зависят от параметров разрядной ячейки, в которой он реализован. Геометрия плазмохимического реактора и материалы, из которых изготовлены электроды влияют на образование активных частиц плазмы и превращение органических веществ в ней [1–3].

Ранее показано [4], что окисление пропилена воздухом под действием барьерного разряда (БР) в присутствии воды приводит к образованию окиси пропилена, соответствующих гидроксильных и карбонильных соединений. Применение воды в качестве среды покрывающей стенки плазмохимического реактора предотвращает процессы полимеризации и глубокого окисления исходного углеводорода и продуктов его превращения, а сам способ окисления пропилена представляет практический интерес, поскольку не требует применения катализаторов, высокой температуры, растворителей и протекает при атмосферном давлении.

Для решения задачи о масштабировании процесса необходимо получить информацию о влиянии геометрии и материалов плазмохимического реактора на протекание реакции окисления пропилена.

В настоящей статье представлены результаты окисления пропилена в присутствии воды под действием БР в различных вариантах исполнения плазмохимического реактора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Исследование проведено на примере окисления смеси пропилена с воздухом в присутствии воды. На экспериментальной установке, представленной в работе [4], с использованием разных вариантов плазмохимического реактора.

Вариант № 1 реактора является двухбарьерной коаксиальной конструкцией, диэлектрический барьер – стекло толщиной 1.5 мм. Величина межэлектродного зазора в разрядной зоне составляет 1 мм, ее длина 10 см, объем равен 8.2 см^3;

Вариант № 2 – реактор коаксиальной конструкции с одним диэлектрическим барьером, стеклом толщиной 2 мм. Второй электрод выполнен из нержавеющей стали. Зазор между диэлектриком и металлическим электродом равен 1 мм, длина разрядной зоны 10 см, объем – 7 см^3.

Вариант № 3 представлен однобарьерной конструкцией планарного типа, диэлектрическим барьером является стеклотекстолит, металлическим электродом – дюраль алюминий. Толщина барьера 1 мм, зазор между стеклотекстолитом и металличе-

Таблица 1. Основные вольт-кулоновские характеристики разряда и параметры плазмохимических реакторов

Наименование	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3	Вариант № 4
Объем разрядной зоны, $см^3$	8.2	7.0	4.8	9.6
Газовый промежуток, мм	1	1	1	2
Напряжение горение (U_i), В	1796	2330	2395	3115
Приведенная напряженность электрического поля, Td	71.8	93.2	93.9	124.6
Заряд в импульсе (q), Кл	1.44×10^{-6}	2.25×10^{-6}	1.95×10^{-6}	1.65×10^{-6}
Активная мощность, Вт	1.1	2.1	2.0	2.6

ским электродом составляет 1 мм, длина разрядной зоны 16 см, при объеме 4.8 $см^3$.

Вариант № 4 является вариантом № 3 с величиной зазора газового промежутка 2 мм, и объемом разрядной зоны 9.6 $см^3$.

Объемный расход газовой смеси составлял 60 $см^3$/мин, воды – 0.4 $см^3$/мин. Состав исходной смеси равен $[C_3H_6] = 9\%$, $[H_2O] = 2\%$, [Воздух] = = 89%. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции выполнен с помощью газового хроматографа (HP 6890, США), оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором.

Для определения концентрации H_2O_2 в продуктах реакции использовали методику [5] с применением спектрофотометрического метода.

Методика определения нитрат ионов основывалась на работе [6] с использованием спектрофотометра, а также с применением метода капиллярного электрофореза на приборе Капель 105М, Россия.

Анализ микроэлементов металлов в водном растворе выполнен методом атомно-эмиссионного спектроскопии (iCAP-6500, США).

Во всех экспериментах использовался один и тоже генератор высоковольтных импульсов напряжения с частотой их повторения 400 Гц. Расчет электрических параметров БР по вольт-кулоновским характеристикам (ВКХ) разряда осуществляли графическим способом [7].

Активную мощность разряда (W) рассчитывали по уравнению:

$$W = fU_iq, \quad (1)$$

где f – частота повторения импульсов напряжения (Гц), U_i – напряжение горения разряда (В), q – величина переносимого заряда за один импульс (Кл).

Напряжение горение разряда (U_i) определяли по выражению:

$$U_i = C_bU_{\min} \div C_b + \left(C_bC_g \div (C_b - C_g)\right), \quad (2)$$

где C_b и C_g – емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка соответственно (Ф), $U_{\min}$ – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микроразряды в разрядном промежутке (В).

Энергозатраты (P, кВт · ч/кг) на окисление пропилена рассчитывали по формуле:

$$P = (Wt) \div M_{\text{прод.}}, \quad (3)$$

где W – активная мощность разряда (Вт), t – продолжительность эксперимента (ч), $M_{\text{прод.}}$ – масса превращенного пропилена (кг).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображена ВКХ разряда для разных вариантов плазмохимических реакторов, а в табл. 1 представлены их основные параметры. Видно, что вариант №1 (реактор с двухбарьерной системой) имеет самое низкое значение напряжения горения разряда (U_i = 1796 В) и перенесенного заряда в отдельном импульсе ($q = 1.44 \times 10^{-6}$ Кл), при большем внешним напряжении высоковольтных импульсов (~11000 В).

Для всех реакторов с одним диэлектрическим барьером ВКХ разряда имеет повышенные значения напряжения горения разряда и перенесенного заряда, при меньшем внешнем напряжении высоковольтных импульсов (~8000 В). Для них наблюдается практически двухкратное увеличение активной мощности разряда.

Варианты реакторов № 3 и № 4 отличаются величиной газового зазора между электродом и диэлектриком, что приводит к повышению приведенной напряженности поля в разрядном промежутке с ~94 до 125 Td, но увеличение перенесенного заряда не происходит.

Изменение активной мощности разряда оказывает заметное влияние на конверсию пропилена и энергозатраты на его превращение (табл. 2). Использование реакторов с одним диэлектрическим барьером выгоднее по энергозатратам в сравнении с реактором с двумя барьерами, и приводит к большей конверсии пропилена.

Для реакторов с вариантами исполнения № 2 и № 3 конверсия пропилена и образование перекиси водорода отличаются при сравнимой активной мощности разряда и напряженности электриче-

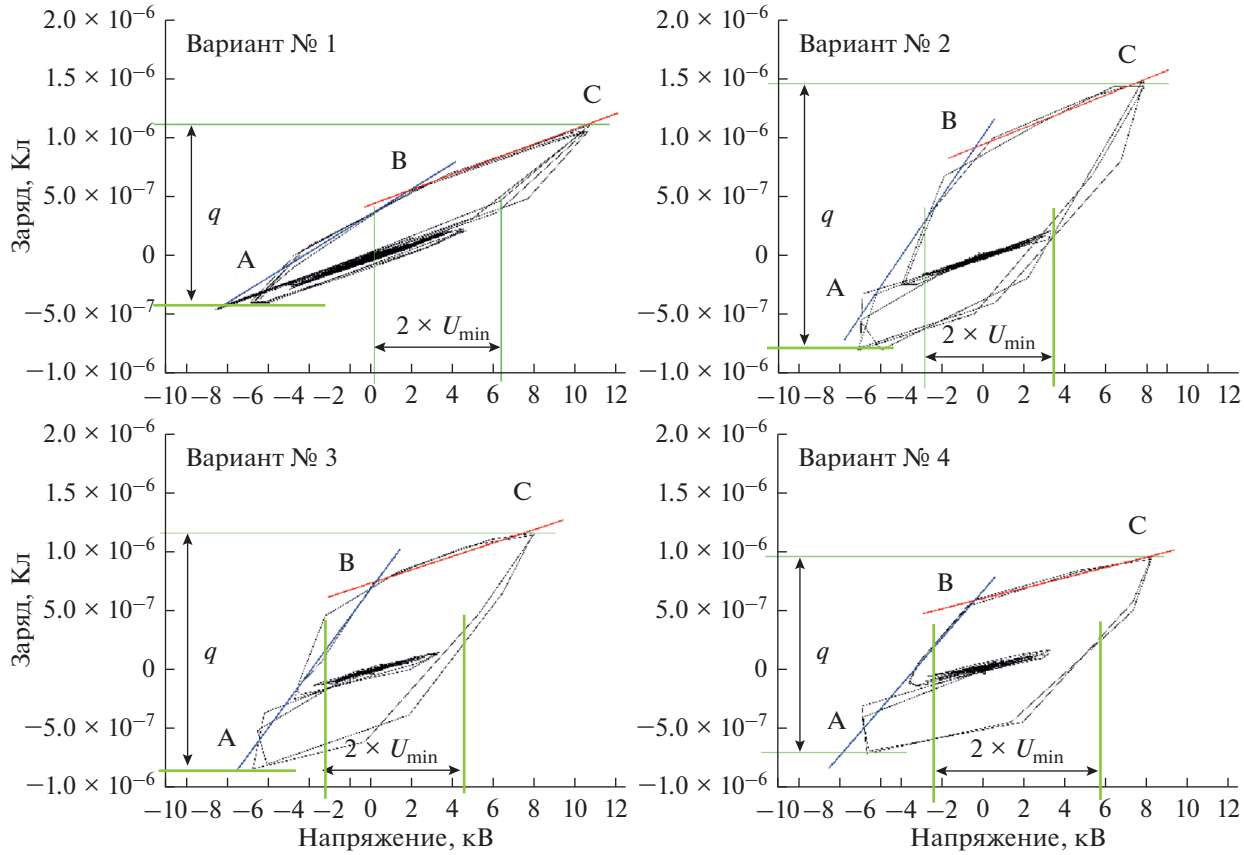

Рис. 1. Вольт-кулоновская характеристика БР в смеси пропилен-воздух-вода для различных вариантов плазмохимических реакторов. U_{min} – минимальное внешнее напряжение, при котором наблюдаются микроразряды в разрядном промежутке, q – величина переносимого заряда за один импульс, линии AB и BC – соответствуют емкости диэлектрического барьера и разрядного промежутка.

ского поля (табл. 1). По-видимому, это связано с разницей в величине удельной мощности разряда, равной 0.3 и 0.42 Вт см$^{-3}$ соответственно. Видно, что для реактора с вариантом № 3 удельная мощность разряда больше, что приводит к росту конверсии пропилена и содержания перекиси водорода в водном растворе.

Увеличение газового промежутка разрядной зоны в реакторе с 1 до 2 мм (варианты № 3 и № 4 соответственно) не приводят к повышению конверсии пропилена и дополнительному образованию перекиси водорода. Для реактора с вариантом № 4 более высокое значение напряженности электрического поля не приводит к увеличению величины перенесенного заряда (табл. 1), соответственно не повышается конверсия пропилена.

Как показано ранее [4], окисление пропилена в БР в присутствии воды приводит к образованию

Таблица 2. Конверсия, энергозатраты и содержание продуктов окисления пропилена в зависимости от типа реактора

Наименование	Вариант № 1	Вариант № 2	Вариант № 3	Вариант № 4
Углеводороды C_1–C_4	34.7	36.0	33.8	33.5
Продукты C_3H_xO	53.3	46.6	49.6	49.8
Другие	12.0	17.4	16.6	16.7
Конверсия C_3H_6, %	6.4	17.8	20.3	20.1
Энергозатраты, кВт · ч/кг	22.7	15.9	14.2	15.9
H_2O_2, моль/л	0.05	0.09	0.14	0.13

Таблица 3. Содержание металлов и нитрат ионов в водном растворе при превращении воды в воздухе и аргоне в зависимости от типа реактора

Реактор	Al, ppm	Cu, ppm	Mg, ppm	Mn, ppm	(NO_3^-), ммоль/л	pH раствора
Вариант № 1 (H_2O + Воздух)	–	–	–	–	0.6	2.9
Вариант № 1 (H_2O + Ar)	–	–	–	–	–	5
Вариант № 3 (H_2O + Воздух)	0.0247	0.0024	0.0011	0.0056	0.2	3.0
Вариант № 3 (H_2O + Ar)	0.0018	0.0009	0.0003	0.0003	–	5.2

продуктов с общей формулой C_3H_xO, углеводородных газов и других веществ. Продукты с общей формулой C_3H_xO включат в себя соединения – окись пропилена, пропаналь, ацетон, аллиловый спирт, акролеин, изопропанол, пропанол. Углеводороды C_1–C_4 представлены предельными и непредельными газами. Соединения, обозначенные в табл. 2 как “другие” представлены метанолом, ацетальдегидом, уксусной и пропионовой кислотами.

Из табл. 2 видно, что в зависимости от геометрии и конструкции плазмохимического реактора содержание веществ изменяется не значительно, для однобарьерной системы наблюдается меньшее количество продуктов C_3H_xO и “других” веществ, преимущественно метанола и ацетальдегида. Содержание соединений в продуктах группы C_3H_xO практически неизменно и сравнимо с ранее полученными результатами в схожих условиях [4, 8].

Кроме кислородсодержащих соединений в водном растворе наблюдается образование перекиси водорода, количество которой изменяется в зависимости от варианта реактора (табл. 2). Для реакторов с однобарьерной системой электродов ее количество в несколько раз больше по сравнению с 1-м вариантом с двухбарьерной системой.

Образование перекиси водорода в электрических разрядах отмечается многими авторами [9]. Наиболее вероятным направлением ее появления является превращение гидроксильных и перекисных радикалов, образовавшихся под действием БР.

Окисление пропилена воздухом в присутствии воды изменяет pH раствора на выходе из реактора с 7 до ~ 3. Высокая кислотность водного раствора характерна для всех вариантов плазмохимических реакторов при окислении пропилена воздухом. Появление кислоты в водном растворе возможно в результате растворения оксидов азота в воде, их образование отмечается при воздействии активных частиц плазмы БР на воздухе [3, 10, 11].

С целью исследования протекания химической коррозии на поверхности металлического электрода реактора измерено содержание металлов и нитрат ионов в водном растворе при превращении воды в воздухе и аргоне.

Результаты представлены в табл. 3, видно, что для двухбарьерного реактора (вариант № 1) величина pH водного раствора для аргона и воздуха отличается существенно, при этом металлы в водном растворе не наблюдаются. Для однобарьерного реактора (вариант № 3) наблюдается унос металлов с поверхности электрода, однако для экспериментов с аргоном концентрация металлов в водном растворе почти на порядок меньше, чем в случае использования воздуха.

Количество металлов в водном растворе практически пропорционален составу сплава, из которого изготовлен электрод реактора (вариант № 3, дюраль алюминий марки D-16), и не оказывают заметное влияние на электрические параметры разряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изменение геометрии и конструкции плазмохимического реактора, а также материала электродов не оказывает заметного влияния на состав и содержание продуктов окисления пропилена в присутствии воды, и не является препятствием для дальнейшего масштабирования процесса окисления пропилена в БР.

При использовании реактора с двумя диэлектрическими барьерами наблюдается более низкая активная мощность разряда в сравнении с реактором, имеющий один барьер. Использование в качестве барьера стекла “пирекс” или стеклотекстолита не влияет на электрические характеристики барьерного разряда.

Под действием БР в водном растворе образуется перекись водорода. Использование воздуха в качестве окислителя пропилена сопровождается

образованием нитрат ионов в воде, что проводит к снижению pH раствора с 7 до ~ 3.

Для реактора с одним диэлектрическим барьером наблюдается незначительный унос металлов с поверхности электродов, не оказывающий заметного влияния на параметры разряда.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zeghioud H., Nguyen-Tri P., Khezami L. et al.* // J. Water Process Eng. 2020. V. 38. P. 101664.
2. *Mouele E.S.M. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. P. 105758.
3. *Li S., et al.* // Chem. Eng. J. 2020. V. 388. P. 124275.
4. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V.31. P.649–661.
5. *Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередько А.Н.* // Химия высоких энергий. 2021. Т. 22. № 3. С. 237.
6. *Sunil K., Narayana B.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2008. V. 81. № 4. P. 422.
7. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1971. 376 с.
8. *Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
9. *Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S.* // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
10. *Locke B.R., Shih K.Y.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2011. V. 20. P. 034006.
11. *Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.* Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ, 1989. 174 с.
12. *Ryu S., Park H.* / Journal of Electrostatics. 2009. V. 67. P. 723.