

КОНВЕРСИЯ ЭТИЛЕНА В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ**А.Ю. Рябов, С.В. Кудряшов**

Андрей Юрьевич Рябов (ORCID 0000-0001-5686-3006)*, Сергей Владимирович Кудряшов (ORCID 0000-0002-6734-2123)

Институт химии нефти СО РАН, просп. Академический, 4, Томск, Россия

E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru*, ks@ipc.tsc.ru

Изучена селективная конверсия этилена и его смесей с аргоном и воздухом в барьерном разряде. Плазмохимическое превращение протекает без образования полимероподобных веществ или продуктов глубокого окисления до кислородсодержащих соединений и различных предельных и непредельных углеводородов. Синтез осуществляется в газожидкостном реакторе в присутствии воды, что обеспечивает вывод образовавшихся веществ из разрядной зоны и исключает повторное воздействие на них плазмы разряда. Обработка этилена в барьерном разряде приводит к образованию предельных и непредельных углеводородов C_1 – C_{5+} с преобладанием соединений с четырьмя атомами углерода в молекуле, суммарное содержание которых в продуктах реакции достигает 58,4 мас.%. Добавка к этилену аргона не оказывает существенного влияния на состав и содержание веществ в продуктах реакции, наблюдается увеличение конверсии этилена с 5,4 до 58,9 мас.%. Обработка смеси этилена с добавками воздуха приводит к образованию гидроксильных и карбоксильных соединений с суммарным содержанием в продуктах ~29 мас.% и предельных, и непредельных углеводородов C_1 – C_4 с преимущественным содержанием ацетилена до ~47 мас.%. Конверсия этилена за один проход реакционной смеси через реактор в данных условиях составляет 12,8 мас.%. В результате оценки потерь энергии электронов барьерного разряда в электронно-молекулярных взаимодействиях в процессе конверсии этилена установлено, что 78% энергии электронов барьерного разряда тратится в основном на возбуждение электронных состояний молекул этилена, а добавки аргона позволяют увеличить ее до 86%. В случае конверсии смесей этилена с добавками воздуха показано, что на возбуждение электронных состояний молекулы этилена тратится всего ~14% энергии разряда, а основное ее количество (65%) расходуется на возбуждение различных состояний молекул азота. Полученные данные использованы для разработки модели химической кинетики превращения этилена в барьерном разряде. Предложенная модель содержит более 280 реакций и хорошо согласуется с экспериментальными данными. В результате моделирования получены новые данные о поведении молекулы этилена в условиях плазмы барьерного разряда со средней энергией электронов 4–5 эВ. Полученные результаты будут полезны при разработке современных методов переработки этилена, ориентированных на технологическую простоту и компактность химического процесса, отвечающего принципам «зеленой химии» и низкого уровня углеродного следа в окружающей среде.

Ключевые слова: этилен, барьерный разряд, окисление, димеризация, кинетика

Для цитирования:

Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. Конверсия этилена в барьерном разряде: эксперимент и моделирование. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.12t.

For citation:

Ryabov A.Yu., Kydryashov S.V. Ethylene conversion in a barrier discharge: experiment and modeling. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 6–14. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.12t.

ETHYLENE CONVERSION IN A BARRIER DISCHARGE: EXPERIMENT AND MODELING

A.Yu. Ryabov, S.V. Kydryashov

Andrey Yu. Ryabov (ORCID 0000-0001-5686-3006)*, Sergey V. Kudryashov (ORCID 0000-0002-6734-2123)
 Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
 E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru*, ks@ipc.tsc.ru

The selective conversion of ethylene and its mixtures with argon and air in a barrier discharge has been studied. Plasma chemical transformation proceeds without the formation of polymer-like substances or products of deep oxidation to oxygen-containing compounds and various saturated and unsaturated hydrocarbons. Synthesis is carried out on a set-up with a gas-liquid reactor in the presence of water, which ensures the elimination of formed substances from the discharge area and prevents repeated exposure to barrier discharge plasma. The treatment of ethylene in a barrier discharge leads to the formation of saturated and unsaturated hydrocarbons C_1 – C_{5+} with a predominance of compounds with four carbon atoms in the molecule, the total content of which in the reaction products reaches 58.4 wt.%. The addition of argon to ethylene does not significantly affect the set and content of substances in the reaction products, an increase in ethylene conversion is observed, the maximum value of which reaches 58.9 wt.%. The treatment of a mixture of ethylene with air additives leads to the formation of hydroxyl and carboxyl compounds with a total content of ~29 wt.% in the products, and saturated and unsaturated hydrocarbons C_1 – C_4 with a predominant acetylene content up to ~47 wt.%. The conversion of ethylene in one pass of the reaction mixture through the reactor under these conditions is 12.8 wt.%. When evaluating the energy losses of barrier discharge electrons in electron-molecular interactions during the conversion of ethylene, it was found that 78% of the energy of barrier discharge electrons is spent mainly on excitation of the electronic states of ethylene molecules, and argon additives can increase it to 86%. In the case of conversion of ethylene mixtures with air additives, it is shown that only ~14% of the discharge energy is spent on the excitation of the electronic states of the ethylene molecule, and the main amount (65%) is spent on the excitation of various different states of nitrogen molecules. The data obtained were used to develop a model of the chemical kinetics of ethylene conversion in a barrier discharge. The proposed model contains more than 280 reactions and is in good agreement with experimental data. As a result of the simulation, new data were obtained on the behavior of an ethylene molecule in a barrier discharge plasma with an average electron energy of 4–5 eV. The results obtained will be useful in the development of modern ethylene processing methods focused on the technological simplicity and compactness of the chemical process that meets the principles of "green chemistry" and low carbon footprint in the environment.

Keywords: ethylene, barrier discharge, oxidation, dimerization, kinetics

ВВЕДЕНИЕ

Значение этилена в мире масштабно и разнообразно, он используется в качестве промежуточного продукта при производстве широкого спектра пластиков, резины, синтетических волокон и различных растворителей. Этилен активно применяется как стимулятор роста и созревания плодов у растений. Существующие многочисленные процессы получения и превращения этилена способствуют повышению его концентрации в атмосфере, что негативно сказывается на окружающей среде и вносит свой вклад в глобальное потепление.

Актуальна разработка современных методов переработки этилена, ориентированных на технологическую простоту метода и компактность химического процесса, отвечающего принципам «зеленой химии» и низкого уровня углеродного следа в окружающей среде. Возможным вариантом превращения этилена является плазмохимия и применение электрических разрядов, используемых в промышленности.

Конверсия углеводородов в плазме электрических разрядов в ценные нефтехимические продукты исследована достаточно давно. Накопленный объем знаний в области плазмохимии [1] и превращений углеводородов в электрических раз-

рядом показывает [2, 3], что плазмохимические методы преимущественно ориентированы на получение газообразных продуктов (водород, синтез-газ, этилен и другие) [4-9]. Дальнейшее развитие плазмохимической технологии ограничивается низкой селективностью процессов в разряде с образованием широкого спектра продуктов реакции. Например, окисление этилена в барьерном разряде (БР) с целью получения окиси этилена [10, 11], в работе отмечается образование окиси этилена и других кислородсодержащих соединений, оксидов углерода, а также различных газообразных углеводородов. Механизм образования данных продуктов не ясен, указывается только активная роль атомарного кислорода в появлении некоторых веществ. Не рассматриваются процессы активации этилена в барьерном разряде и роль углеводородных радикалов в образовании продуктов реакции. Неясными являются вопросы о повторном воздействии разряда на образовавшиеся вещества и их дальнейшем превращении. Фактическое отсутствие данных по кинетике превращения органических веществ в плазме электрических разрядов затрудняет не только интерпретацию механизма образования продуктов реакции, но и управление плазмохимическим процессом.

Ранее авторами показано, что превращение смеси метан-вода в газожидкостном реакторе с барьерным разрядом позволяет существенно сократить спектр образующихся продуктов и избавиться от твердых, полимероподобных отложений на стенках плазмохимического реактора [12]. Селективное превращение углеводородов в барьерном разряде позволило рассмотреть механизм плазмохимических реакций и обсудить кинетику образования продуктов [12, 13]. На основании теоретических расчетов потерь энергии электронов в барьерном разряде в исходной смеси были обоснованы направления конверсии углеводорода и образования основных продуктов реакции. Несмотря на значительное упрощение кинетических расчетов, было достигнуто хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Дальнейшее развитие данного подхода для оценки направленности протекания окислительной и неокислительной конверсии этилена в барьерном разряде является целью настоящего исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Эксперименты по превращению этилена проведены на лабораторной установке, общий вид которой представлен на рис. 1.

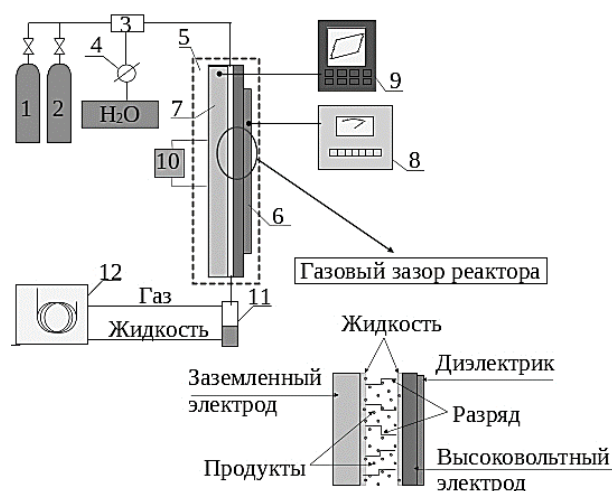


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 – баллон с этиленом, 2 – баллон с воздухом (аргоном), 3 – смеситель, 4 – перистальтический насос, 5 – плазмохимический реактор, 6 – высоковольтный электрод, 7 – заземленный электрод, 8 – генератор высоковольтных импульсов напряжения, 9 – цифровой осциллограф, 10 – термостат, 11 – приемник, 12 – газовый хроматограф

Fig. 1. Experimental setup: 1 – ethylene cylinder, 2 – air (argon) cylinder, 3 – mixer, 4 – peristaltic pump, 5 – plasma-chemical reactor, 6 – high-voltage electrode, 7 – grounded electrode, 8 – high-voltage pulse generator, 9 – digital oscilloscope, 10 – thermostat, 11 – receiver, 12 – gas chromatographer

Поток этилена и воздуха (или аргона) 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 всему объему разрядной зоны, образуя на поверхности электродов подвижный, жидкий слой. Оставшаяся в разрядном промежутке газовая смесь из олефина, воздуха (аргона) и паров воды подвергается воздействию БР. Образовавшиеся продукты реакции растворяются в подвижном, жидком слое и 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). Зазор в разрядной зоне составляет 1 мм, площадь разрядной зоны равна 48 см², 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 находилась в интервале от 0,9 до 2,2 Вт в зависимости от состава исходной смеси. Объемный расход газовой смеси составлял 60 см³/мин, воды –

0,3 см³/мин. Анализ газообразных и жидких продуктов реакции проводился с помощью газового хроматографа, оборудованного детектором по теплопроводности, и пламенно-ионизационным детектором.

Для моделирования химической кинетики превращения этилена в БР применяли упрощенный подход, в котором БР считается однородным, а напряженность поля на разрядном промежутке постоянной [14-16]. Модель химической кинетики учитывает электронно-молекулярные реакции в БР, представленные в виде реакций мономолекулярного распада. Расчет эффективной константы скорости мономолекулярного распада веществ в результате электронного воздействия выполнен с помощью полученного нами ранее выражения [12]:

$$k_{eff} = \frac{k_e \cdot W_s \cdot f}{q_e \cdot v_e \cdot \frac{E}{n} \cdot n_0}, \quad (1)$$

где k_e – константа скорости электронно-молекулярной реакции, W_s – удельная энергия БР, f – частота повторения импульсов напряжения. q_e – элементарный заряд электрона, v_e – дрейфовая скорость электронов, E/n – приведенная напряженность электрического поля, n_0 – постоянная Ломмонта.

Моделирование химической кинетики включает несколько этапов:

1. На основании экспериментальных данных, определение активной мощности БР и напряженности электрического поля в разрядном промежутке реактора по форме вольт-кулоновской характеристики (ВКХ).

2. Расчет потерь энергии электронов для реакционной смеси и вычисление констант скоростей электронно-молекулярных реакций с использованием Bolsig+ [17], а также эффективной константы скорости для электрон-молекулярных взаимодействий по формуле (1).

3. Моделирование химической кинетики с помощью программного пакета Kintecus [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление этилена воздухом в присутствии воды в БР приводит к образованию кислородсодержащих продуктов (оксигенатов) и газообразных углеводородов предельного и непредельного строения. На рис. 2 представлен групповой состав продуктов реакции в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси.

Начальная концентрация воздуха в исходной смеси оказывает заметное влияние на окисление этилена, увеличение содержания воздуха в исходной смеси способствует образованию оксигена-

тов и углеводородных газов с числом атомов углерода в молекуле равным 2. Одновременно наблюдается противоположный тренд с уменьшением углеводородных соединений с четырьмя атомами углерода. Максимальное количество кислородсодержащих соединений в продуктах реакции составляет 28,1 мас.% при содержании воздуха в исходной смеси 89%. Увеличение содержания углеводородных газов (преимущественно ацетилен) происходит с 23,4 до 50,9 мас.% при повышении концентрации воздуха в исходной смеси. Снижение количества углеводородных соединений (в основном – бутенов и бутана) в продуктах реакции наблюдается с 58,4 до 7,4 мас.%. На образование других углеводородов содержание воздуха в исходной смеси существенного влияния не оказывает.

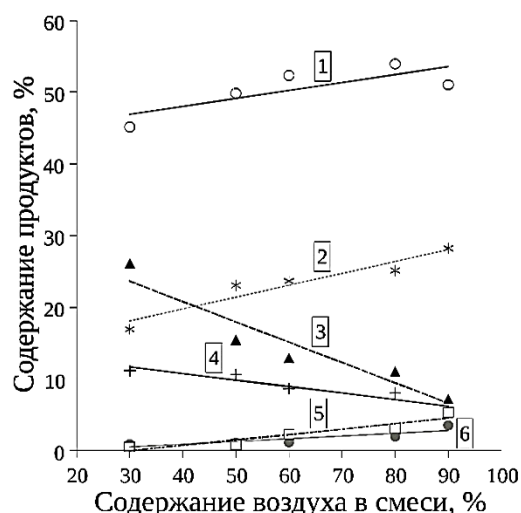


Рис. 2. Групповой состав продуктов окисления этилена в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси.

Примечание: 1 – C₂, 2 – Оксигенаты, 3 – C₄, 4 – C₃, 5 – C₅₊, 6 – C₁
 Fig. 2. Group composition of products of ethylene oxidation versus the air content in the initial mixture. Note: 1 – C₂, 2 – Oxigenate, 3 – C₄, 4 – C₃, 5 – C₅₊, 6 – C₁

В табл. 1 представлен состав и содержание основных продуктов превращения этилена в зависимости от наличия или отсутствия воздуха в исходной смеси. Кислородсодержащими продуктами (оксигенатом) являются метанол, ацетальдегид и этанол. Содержание окиси этилена не превышает 1% мас. и включено в соединения «другие» (табл. 1). Углеводородные газы представлены предельными и непредельными соединениями с 1-6 атомами углерода в молекуле.

Одновременное образование кислородсодержащих продуктов и различных углеводородов при окислении этилена кислородом в барьерном разряде отмечается и другими авторами [11, 12].

Мы предполагаем, что механизм окисления этилена в БР включает активацию молекул не только кислорода, но и этилена. Если реакции электронного возбуждения молекулы кислорода и образование атомов кислорода в БР хорошо изучены [5], то для молекулы этилена данных недостаточно. В литературе приводятся сведения об основных каналах диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена и соответствующие значения коэффициентов вероятности протекания данных реакций. Результаты получены, основываясь на теоретических расчетах фрагментации молекулы этилена в результате электронно-молекулярного взаимодействия при энергии электронов равной 50 эВ [19], в то время как средняя энергия электронов в БР составляет 4-5 эВ [5, 16].

Таблица 1

Конверсия, состав, содержание продуктов и энергозатраты на конверсию этилена в БР (кВт·ч/кг) в зависимости от состава исходной смеси. Для этилена:

[C₂H₄] = 98% и [H₂O] = 2%; для смесей этилена:

[C₂H₄] = 9%, [Воздух/Ар] = 89%, [H₂O] = 2%

Table 1. Conversion (wt%), composition, content of products, and power consumption for the conversion of ethylene in DBD (kW·h/kg), depending on the composition of the initial mixture. For ethylene: [C₂H₄] = 98% and [H₂O] = 2%; for ethylene mixtures: [C₂H₄] = 9%, [Air/Ar] = 89%, [H₂O] = 2%

Состав	Содержание, мас. %		
	C ₂ H ₄ -Воздух-H ₂ O	C ₂ H ₄ -H ₂ O	C ₂ H ₄ -Ar-H ₂ O
CH ₄	3,5	0,5	0,5
C ₂ H ₂	47,1	18,8	19,4
C ₂ H ₆	3,8	4,7	6,1
C ₃ H ₆	1,0	2,7	1,9
C ₃ H ₈	1,5	7,0	7,0
C ₃ H ₄	2,7	2,3	1,5
C ₄ H ₈ -1/C ₄ H ₆	0,9	11,6	5,9
C ₄ H ₁₀ /i-C ₄ H ₈	4,6	45,4	40,6
C ₄ H ₈ -2	1,6	1,4	2,7
C ₅ +	—	6,0	14,4
CH ₃ OH	6,9	—	—
CH ₃ CHO	10,3	—	—
C ₂ H ₅ OH	10,9	—	—
Другие	5,2	—	—
X, %	12,8	5,4	58,9
P, кВт·ч/кг	36,1	7,9	6,6

Для установления механизма окисления этилена в БР необходимо предложить возможные направления/каналы диссоциации электронно-возбужденной молекул этилена в БР. В связи с чем, нами экспериментально исследовано неокислительное превращение этилена в БР.

Замена воздуха на аргон в исходной смеси приводит к образованию в продуктах реакции углеводородных соединений, сравнимых по составу и содержанию с превращением этилена без воздуха (табл. 1).

На рис. 3 представлены результаты превращения этилена в среде аргона в зависимости от содержания его в исходной смеси. Образующиеся продукты реакции представлены предельными и непредельными углеводородами с числом атомов углерода 1–6 в молекуле, преимущественно C₂ и C₄ (ацетилен и бутены с бутаном). Изменение состава исходной смеси оказывает слабое влияние на конечное содержание углеводородов в продуктах реакции, при разбавлении этилена аргоном увеличивается количество углеводородов C₅+, с 6,0 до 14,4%, снижается содержание соединений C₄ с 58,4 до 49,2%.

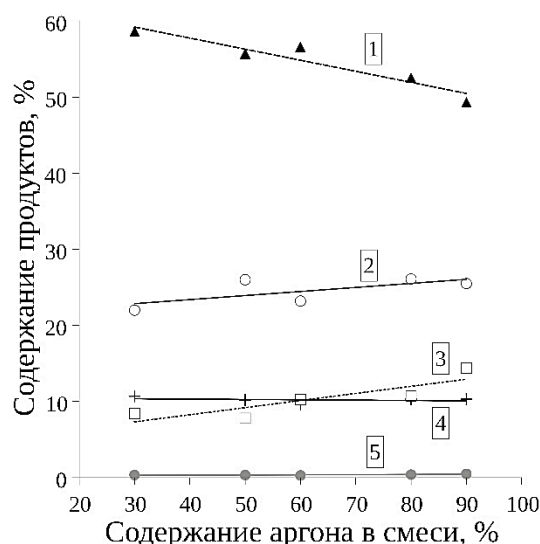


Рис. 3. Групповой состав продуктов превращения этилена в зависимости от содержания аргона в исходной смеси. Примечание: 1 — C₄, 2 — C₂, 3 — C₅+, 4 — C₃, 5 — C₁

Fig. 3. Group composition of ethylene conversion products versus the argon content in the initial mixture. Note: 1 — C₄, 2 — C₂, 3 — C₅+, 4 — C₃, 5 — C₁

Наличие воздуха в исходной смеси способствует осуществлению в плазме БР одновременно двух процессов как окислительной конверсии этилена с образованием оксигенатов, так и неокислительного превращения этилена в углеводороды. Конверсия этилена изменяется в интервале значений от ~ 6 до 13%, энергозатраты на его превращение находятся в интервале значений от ~ 8 до 36 кВт·ч/кг. Использование аргона инициирует только неокислительную конверсию этилена, при этом происходит увеличение конверсии олефина до 58,9% и снижение энергозатраты на его превращение до 6,6 кВт·ч/кг

(табл. 1). Конверсия этилена без добавок составляет 5,4%, что значительно ниже чем, в присутствии воздуха или аргона, и связано с большим количеством этилена в исходной смеси. Энергозатраты в этом случае составляют 7,9 кВт·ч/кг (табл. 1).

Такое значительное увеличение конверсии этилена можно объяснить различием как в скорости протекания электронно-молекулярных реакций, так и формой ВКХ разряда для разных смесей. Расчет электрических параметров БР по ВКХ осуществляли графическим способом по методике [12, 14].

Полученные значения активной мощности разряда для этилена составляют 2,2 Вт, добавление к нему воздуха не оказывает существенного влияния на основные электрические характеристики разряда, и для смеси этилен-воздух активная мощность разряда соответствует ~ 2,0 Вт. Наличие аргона в исходной смеси существенно изменяет ВКХ разряда, для смеси этилен-аргон-вода активная мощность разряда составляет 0,9 Вт. Отличается и приведенная напряженность поля (E/n) на разрядном промежутке для смеси этилен – аргон – вода, оцененное значение составляет 36,3 Td, а для смесей этилен – вода и этилен – воздух – вода – 99,8 и 94,5 Td, соответственно. Почти трехкратное снижение величины (E/n) для смеси с аргоном существенно повлияет на процессы электронно-молекулярного взаимодействия в плазме электрического разряда и последующие химические превращения исходных соединений.

Анализ потерь энергии электронов при столкновениях с молекулами исходной газовой смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции, раскрыть особенности протекания плазмохимической реакции и осуществить моделирование химической кинетики превращения этилена в БР.

В табл. 2 приведены значения потерь энергии электронов БР в различных смесях этилена. Расчеты выполнены в программе Bolsig+ [17], сечения рассеяния электронов молекулами этилена, аргона, кислорода, азота и воды взяты из базы данных [19].

Смесь этилена с водой имеет самые низкие значения средней энергии электронов по сравнению с его смесями с аргоном или воздухом, соответственно 2,6, 3,8 и 4,4 эВ. Основные потери энергии электронов БР приходятся на возбуждение электронных состояний молекулы этилена ~ 78%. Добавление воздуха к этилену приводит к кратному снижению возбужденных состояний молекул этилена, более 64% энергии электронов разряда расходуется на возбуждение различных состояний молекул азота и только ~ 14% энергии приходится на молекулы этилена. Наличие аргона в смеси с этиленом, наоборот, увеличивает количество возбужденных молекул этилена на электронных уровнях до ~ 86% (табл. 2), что приводит к большей его диссоциации, а как следствие, к увеличению конверсии этилена в сравнении со смесью этилена с воздухом (табл. 1).

Таблица 2

Потери энергии электронов БР для смесей этилен-аргон-вода, этилен-вода и этилен-воздух-вода, значения получены при приведенной напряженности поля (E/n) на разрядном промежутке равной 36,3; 99,8 и 94,5 Td, соответственно

Table 2. Energy losses of DBD electrons in various mixtures of ethylene at a reduced field strength (E/n) of 36.3, 99.8, and 94.5 Td, respectively for mixtures of ethylene-argon-water, ethylene-water, and ethylene-air-water

Потери энергии, %		Колебательные уровни	Электронные уровни	Ионизация	Средняя энергия, эВ
C ₂ H ₄ -H ₂ O	H ₂ O	1,1	0,1	0	2,6
	C ₂ H ₄	21,1	77,7	0,1	
C ₂ H ₄ -Воздух-H ₂ O	H ₂ O	0,4	0,2	0	4,4
	N ₂	45,3	18,5	0,7	
	O ₂	1,0	18,0	0,6	
	C ₂ H ₄	0,4	13,5	1,3	
C ₂ H ₄ -Ar-H ₂ O	H ₂ O	5,2	0,5	0	3,8
	Ar	0,5*	1,0	0,1	
	C ₂ H ₄	7,8	86,1	0,4	

Примечание: * - упругие соударения Ar

Note: * - elastic collisions Ar

Теоретические расчеты потерь энергии электронов БР показывают, что возбуждение электронных уровней молекул этилена происходит во

всех реакционных смесях, независимо от фактической напряженности поля и средней энергии электронов (табл. 2), или значительного разбавления

этилена в разрядной зоне другим газом. Значение пороговой энергии электронного возбуждения молекулы этилена (~ 3,6 эВ) в сравнении со значениями пороговой энергии возбуждения других молекул реакционной смеси ($O_2 \sim 4,5$ эВ, $N_2 \sim 8,9$ эВ, $H_2O \sim 7,0$ эВ, $Ar \sim 11,5$ эВ [20]) – низкое. Это определяет большую скорость образования углеводородных радикалов под действием БР. Из-за большого процента возбужденных молекул азота энергозатраты на окисление этилена воздухом растут (табл. 1), что делает окислительную конверсию этилена невыгодной в сравнении с неокислительным превращением этилена.

Для дальнейшей интерпретации полученных результатов разработана модель химической кинетики превращения этилена в БР, включающая более 290 реакций, значения констант скорости химических реакций взяты из базы данных [21]. Метод моделирования кинетики химических реакций в БР и расчет констант скоростей электронно-молекулярных реакций основан на работе авторов [12].

Моделирование кинетики химических реакций проведено с применением программного пакета Kintecus [22] без учета растворения продуктов реакции в воде, набор реакций ограничен процессами с участием углеводородов C_6 . Оптимизация набора реакций проведена с применением программного пакета Atropos [23] на основании коэффициентов чувствительности реакций, рассчитанных с использованием Kintecus.

Таблица 3

Основные каналы диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена, коэффициенты вероятности протекания реакции R_{DE} , по данным [24] и полученные авторами (α)

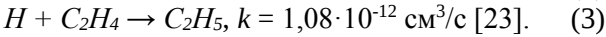
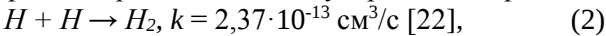
Table 3. Main channels of dissociation of an electronically excited ethylene molecule, reaction probability coefficients R_{DE} according to literature data [24] and those obtained by the authors (α)

№	Канал реакции	R_{DE}	α
1	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_3 + H + e$	0,32	0,68
2	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_2 + H_2 + e$	0,24	0,02
3	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H_2 + 2H + e$	0,16	0,22
4	$C_2H_4 + e \rightarrow C_2H + H_2 + H + e$	0,08	0,01
5	$C_2H_4 + e \rightarrow CH_4 + C + e$	0,08	0,01
6	$C_2H_4 + e \rightarrow CH_3 + CH + e$	0,06	0,03
7	$C_2H_4 + e \rightarrow CH_2 + CH_2 + e$	0,06	0,03

В табл. 3 приведены основные каналы диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена и соответствующие коэффициенты вероятности протекания реакции (R_{DE}), согласно данным

[24]. С использованием приведенных данных осуществлено моделирование химической кинетики превращения этилена в БР и расчет содержания образовавшихся продуктов реакции, результаты представлены в табл. 4 (расчет № I).

В табл. 4 приведен расчетный состав (расчет № I) и экспериментальное содержание продуктов превращения этилена в БР в присутствии воды. Видно, что наблюдается ~ 10 кратное расхождение в содержании водорода и углеводородов C_3 в продуктах реакции. Малое количество молекулярного водорода в эксперименте подразумевает низкую скорость реакций с его участием. Анализ набора реакций показывает, что весь атомарный водород расходуется на гидрирование непредельных соединений, несмотря на высокие значения константы скорости образования молекулярного водорода:



Образование молекулярного водорода возможно только в результате диссоциации молекул этилена (табл. 3, реакции 2 и 4) при разрядном иницировании процесса.

Таблица 4

Расчетный (№ I and № II) и экспериментальный (Exp.) составы газообразных продуктов превращения смеси этилен–вода (X, %)

Table 4. Calculated (No I and No II) and experimental (Exp.) compositions of the gaseous products of the ethylene-water mixture conversion (X, % mol.)

Продукты	Состав, %		
	Exp.	№. I	№. II
H_2	1,9	14,9	1,8
CH_4	0,5	2,5	0,6
C_2H_2	18,2	23,5	20,6
C_2H_6	4,4	3,0	1,2
C_3	11,9	1,1	11,5
C_4	56,9	47,3	59,2
C_{5+}	6,3	7,7	5,1
X	5,4	4,4	4,2

Аналогичная ситуация с образованием молекул метана, наблюдается 5-кратное превышение его содержания в расчетном составе (табл. 4, расчет № I) по сравнению с экспериментом. При рассмотрении упрощенного набора кинетических реакций видно, что появление метана происходит в результате диссоциации возбужденных молекул этилена (табл. 3, реакции 5).

Расхождение результатов моделирования и эксперимента связано с использованием в модели, при расчете констант скоростей электронно-моле-

кулярных реакций, данных из работы [24]. Авторами приведены основные каналы диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена и соответствующие значения коэффициентов вероятности протекания данных реакции (R_{DE}) (табл. 3). Данные результаты получены, основываясь на теоретических расчетах фрагментации молекулы этилена в результате электронно-молекулярного взаимодействия при энергии электронов равной 50 эВ, в то время как средняя энергия электронов в БР составляет 4-5 эВ [1]. Можно предположить, что основные каналы диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена останутся прежними, но коэффициенты вероятности фрагментации молекулы этилена будут другими.

При моделировании кинетики превращения этилена в БР, расчет констант скоростей электронно-молекулярных реакций проводили по выражению (1).

Дальнейшая оценка эффективной константы скорости для каждого канала диссоциации этилена проводилась с учетом соответствующего коэффициента вероятности фрагментации молекулы, приведенных в табл. 3:

$$k_{eff}^N = k_{eff} \cdot R_{DE}, \quad (4)$$

где R_{DE} – коэффициент вероятности протекания реакции, отражающий вклад реакции в диссоциацию этилена по данным [24], k_{eff} – эффективная константа скорости возбуждения электронных уровней этилена.

В результате подбора коэффициента вероятности протекания реакции и определения эффективной константы скорости (k_{eff}^N) для каждого канала диссоциации этилена получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных для содержания продуктов превращения этилена в БР в присутствии воды, результаты представлены в табл. 4 (расчет № II).

Полученные значения коэффициентов вероятности реакций диссоциации молекулы этилена (α) под действием электронного удара в БР указаны в табл. 3. Сравнение коэффициентов (α) и (R_{DE}) показывает, что при более низкой средней энергии электронов происходит изменение направления диссоциации молекулы этилена. При энергии электронов в 50 эВ [24] наблюдалась фрагментация молекулы этилена до C_2H_3 радикала и превращение до молекулы ацетилена. Значения R_{DE} составляли соответственно 0,32 и 0,40 (табл. 3). Для БР со средней энергией электронов в 4-5 эВ, в котором происходит преимущественно образование C_2H_3 радикала и атомарного водорода $\alpha = 0,68$, вероятность протекания других реакций значительно снижается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена селективная конверсия этилена в барьерном разряде, процесс протекает без образования полимероподобных веществ или продуктов глубокого превращения. Рассмотрено влияние добавок воздуха и аргона на состав и содержание продуктов реакции, и показана эффективность реакции димеризации этилена в непредельные углеводородные газы по сравнению с реакцией его окисления в оксигенаты. Превращение чистого этилена приводит к образованию преимущественно бутенов, что может быть основанием для нового, не термического способа получения ценных веществ. Разбавление этилена аргоном увеличивает его конверсию и не приводит к повышению энергозатрат на его превращение, в отличие от окисления воздухом.

Оценка потерь энергии электронов в барьерном разряде показывает, что в случае применения воздуха энергия разряда расходуется преимущественно на возбуждение различных состояний молекул азота, что влечет за собой снижение конверсии этилена. В случае этилена наблюдается возбуждение электронных уровней молекул этилена, и наличие аргона только увеличивает их количество, обеспечивая большую диссоциацию молекул этилена и увеличение его конверсии.

Разработана модель химической кинетики превращения этилена в барьерном разряде. В результате моделирования получены новые фундаментальные знания о процессах распада молекулы этилена под действием электронов барьерного разряда со средней энергией 4-5 эВ. В сравнении с литературными данными, при воздействии на молекулу этилена электронами в 50 эВ основные каналы диссоциации электронно-возбужденной молекулы этилена имеют такие же направления образования частиц, но из-за более низких значений средней энергии электронов в барьерном разряде фрагментация молекулы этилена выражена, преимущественно, в отрыве атома водорода от молекулы этилена.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out with financial support from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FWRN-2021-0003.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Fridman A.** Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge university press. 2008. DOI: 10.1017/CBO9780511546075.
2. **Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В.** Деструкция водных растворов 2,4-дихлорфенола в плазменно-каталитическом реакторе барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 103-111. **Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V.** Destruction of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol in a plasma-catalytic barrier discharge reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 103-111. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
3. **Лещик А.В., Очередько А.Н., Рябов А.Ю., Петренко Т.В., Кудряшов С.В.** Температурный эффект при окислении бензола и толуола под действием барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 18-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.10t. **Leshchik A.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Petrenko T.V., Kudryashov S.V.** Effect of temperature on benzene and toluene oxidation in a barrier discharge. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 18-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.10t.
4. **Miao Y., Yokochi A., Jovanovic G., Zhang S., Jouanne A.** Application-oriented non-thermal plasma in chemical reaction engineering: A review. *Green Energy Environ.* 2023. V. 1. N 1. P. 100004. DOI: 10.1016/j.gerr.2023.100004.
5. **Yabe T., Sekine Ya.** Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: A review. *Fuel Process. Technol.* 2018. V. 181. P. 187–198. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.09.014.
6. **Chen H.L., Lee H.M., Chen S.H., Chao Y., Chang M.B.** Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production – Interaction, integration, and prospects. *Appl. Catal. B.* 2008. V. 85. N 1-2. P. 1–9. DOI: 10.1016/j.apcatb.2008.06.021.
7. **Puliyalil H., Jurković D.L., Dasireddy V.D.B.C., Likozar B.** A review of plasma-assisted catalytic conversion of gaseous carbon dioxide and methane into value-added platform chemicals and fuels. *RSC Adv.* 2018. V. 48. P. 27481–27508. DOI: 10.1039/C8RA03146K.
8. **Tiwari S., Caiola A., Bai X., Lalsare A., Hu J.** Microwave plasma-enhanced and microwave heated chemical reactions. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2020. V. 40. P. 1–23. DOI: 10.1007/s11090-019-10040-7.
9. **Slaets J., Loenders B., Bogaerts A.** Plasma-based dry reforming of CH₄: Plasma effects vs. thermal conversion. *Fuel.* 2024. V. 360. P. 130650. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130650.
10. **Sreethawong T., Suwannabart T., Chavadej S.** Ethylene epoxidation in low-temperature AC dielectric barrier discharge: effects of oxygen-to-ethylene feed molar ratio and operating parameters. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2008. V. 28. P. 629–642. DOI: 10.1007/s11090-008-9149-8.
11. **Xiong H., Zhu X., Lu S., Zhou C., Xu W., Zhou Z.** Enhancement of plasma-catalytic oxidation of ethylene oxide (EO) over Fe\\Mn catalysts in a dielectric barrier discharge reactor. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 788. P. 147675. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.147675.
12. **Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.** A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism. *J. Phys. D.* 2016. V. 49. P. 025205. DOI: 10.1088/0022-3727/49/2/025205.
13. **Ryabov A.Yu., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N.** Modeling the kinetics of nonoxidative conversion of a propane–water mixture in dielectric-barrier discharge plasma. *High Energy Chem.* 2021. V. 55. P. 238–242. DOI: 10.1134/S0018143921030103.
14. **Brandenburg R.** Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. P. 053001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426.
15. **Jahromi Z., Mardani A., Mahdi salehi M.** Numerical study of exhaust chemical composition in a methane DBD plasma actuator under different operating conditions. *Fuel.* 2024. V. 361. P. 130649. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130649.
16. **Sim J-W., Kim T-H., Kang N., Lee H.J., Lee E-H.** Effective thermo-electric-mechanical modeling of capacitively coupled plasma in low-pressure conditions: Modeling and application in dry etching. *Appl. Math. Model.* 2024. V. 127. P. 32–59. DOI: 10.1016/j.apm.2023.11.021.
17. **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. V. 14. N 4. P. 722–733. DOI: 10.1088/0963-0252/14/4/011.
18. **Ianni J.C.** Kintecus V5.5. 2023. <http://www.kintecus.com>.
19. Viehland database [Electronic source]. – Access mode: www.lxcat.net.
20. NIST Chemical kinetics database. – URL: <http://kinetics.nist.gov>.
21. **Ianni J.C.** Atropos V1.00, 2023 <http://www.kintecus.com/atropos.htm>.
22. **Varga T., Olm C., Nagy T., Zsely I.G., Valko E., Palvolgyi R., Curran H.J., Turanyi T.** Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach. *Int. J. Chem. Kinet.* 2016. V. 48. N 8. P. 407–422. DOI: 10.1002/kin.21006.
23. **Blitz M.A., Pilling M.J., Robetson S.H., Seakins P.W., Speak T.H.** Global master equation analysis of rate data for the reaction C₂H₄ + H ⇌ C₂H₅: ΔH⁰⊖C₂H₅. *J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 125. P. 9548–9565. DOI: 10.1021/acs.jpca.1c05911.
24. **Janev R.K., Reiter D.** Collision processes of C_{2,3}H_y and C_{2,3}H_y hydrocarbons with electrons and protons. *Phys Plasmas.* 2004. V. 11. P. 780–829. DOI: 10.1063/1.1630794.

Поступила в редакцию 01.03.2024

Принята к опубликованию 11.04.2024

Received 01.03.2024

Accepted 11.04.2024