

## 科研与开发

# 冷等离子体条件下分子氧丙烯气相环氧化

郭明星<sup>1</sup>, 尹淑慧<sup>2</sup>, 郭洪臣<sup>3</sup>, 王祥生<sup>3</sup>, 官为民<sup>3</sup>

(1. 大连海事大学环境科学与工程学院, 辽宁大连 116026; 2. 大连海事大学物理系, 辽宁大连 116026; 3. 大连理工大学催化化学与工程系, 辽宁大连 116012)

**摘要:**研究了冷等离子体对分子氧和丙烯直接气相合成环氧丙烷(PO)的活化作用,主要考察了反应气配比、介质阻挡放电电压及反应气总流速对丙烯环氧化反应的影响。在总反应气流速为 40.4 mL/min, 介质阻挡放电电压为 21.5 kV, 介质阻挡放电频率为 1.38 kHz,  $V(\text{C}_3\text{H}_6):V(\text{空气})=1:99$  的条件下,得到的丙烯转化率和 PO 的选择性分别为 63.51% 和 29.28%。

**关键词:**介质阻挡放电;冷等离子体;分子氧;环氧丙烷

中图分类号:TQ123.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)06-0030-03

## Gas-phase epoxidation of propylene using cold plasma

GUO Ming-xing<sup>1</sup>, YIN Shu-hui<sup>2</sup>, GUO Hong-chen<sup>3</sup>, WANG Xiang-sheng<sup>3</sup>, GONG Wei-min<sup>3</sup>

(1. School of Environmental Science &amp; Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

2. Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China;

3. Department of Catalytic Chemistry &amp; Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

**Abstract:** The role of cold plasma activation in the gas phase epoxidation of propylene using molecular oxygen was studied for the first time. The plasma was obtained by applying dielectric barrier discharge (DBD) to the mixture of air and propylene at room temperature and atmospheric pressure. The study successfully demonstrated that synthesis of PO from  $\text{C}_3\text{H}_6$  and air in DBD plasma and observed the effect of  $V(\text{C}_3\text{H}_6):V(\text{air})$  ratio, dielectric barrier discharge voltage and total flow velocity on the propylene epoxidation. When total flow velocity of the mixture of air and  $\text{C}_3\text{H}_6$  is 40.4 mL/min, dielectric barrier discharge voltage is 21.5 kV, discharge frequency, 1.38 kHz,  $V(\text{C}_3\text{H}_6):V(\text{air})$  ratio, 1/99, the conversion of propylene and the selectivity of PO can be 63.51% and 29.28% respectively.

**Key words:** dielectric barrier discharge; cold plasma; molecular oxygen; PO

环氧丙烷(PO)是一种重要化工原料,目前工业生产环氧丙烷的方法主要有氯醇法和共氧化法,此2种技术分别伴有大量废物排放和大量联产品产生。丙烯直接气相环氧化生成 PO 的生产路线,长期以来一直受到国内外学者关注。迄今在分子氧直接环氧化路线上主要有2个方面工作:一方面是直接用  $\text{O}_2$  作为氧化剂<sup>[1-6]</sup>,另一方面是使  $\text{O}_2$  与  $\text{H}_2$  先原位生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  再与丙烯环氧化<sup>[7-9]</sup>。其中又以分子氧( $\text{O}_2$  或空气)直接气相环氧化丙烯生成环氧丙烷这一催化工艺最简单,生产成本最低。但是由于丙烯分子具有一个含有活泼  $\alpha$ -H 的甲基,这使得丙烯的氧化反应变得复杂而降低了环氧丙烷的选择性,因此以分子氧为氧化剂进行丙烯直接环氧化反应成为催化界最具挑战性的课题之一。近年来冷等

离子体技术在物质转化反应中的应用研究非常活跃<sup>[10-13]</sup>,冷等离子体技术对反应物分子的活化几乎不引起体系温度上升,反应物分子可以在室温或接近室温的条件下被活化,在十分温和的条件下完成化学反应。笔者利用介质阻挡放电方法,在室温、常压下将丙烯和空气的混合气进行冷等离子体活化,进行了分子氧和丙烯直接气相合成环氧丙烷的可行性研究,迄今尚未发现国内外有类似报道。

## 1 实验部分

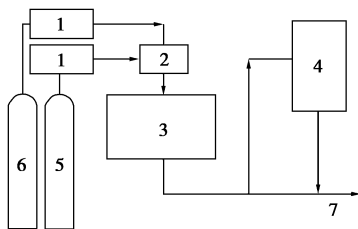
实验装置流程如图1所示。非平衡等离子体由交流高压电源通过具有双介质结构的反应器对反应物产生高压放电获得。交流高压电源的峰值和重复频率可调。反应器采用筒-筒式电极结构,反应器

收稿日期:2006-02-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20233050)

作者简介:郭明星(1975-),男,博士,讲师,主要从事非热等离子体及催化研究,guogmx01@163.com;郭洪臣(1964-),男,博士,副教授,主要从事分子筛催化及等离子体催化研究。

壳体为硬质玻璃。反应在室温、常压下进行,原料丙烯(工业聚合级)和空气用 D07-18/ZM 型双通道质量流量计控制并按比例混合后进入反应器。用 GC/MS(HP6890GC/5973MSD)对反应产物进行鉴定,采用 GC7890F(火焰离子化检测器,30 m × 0.32 mm × 0.5 μm PEG20M 毛细管柱)和 GC7890T(热导检测器 TCD,2.0 m × 3 mm GDX-502 填充柱)对反应产物进行跟踪分析。采用碳平衡法计算丙烯转化率和 PO 及各产物的选择性。



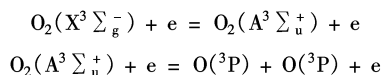
1—质量流量计;2—混合器;3—介质阻挡反应器;4—色谱仪;  
5—空气瓶;6—丙烯瓶;7—排空口

图1 反应装置流程图

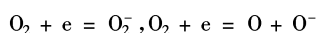
## 2 结果与讨论

### 2.1 利用空气提供氧源进行丙烯环氧化反应的可行性研究

空气中的  $N_2$  在通常的热化学反应中是不活泼的气体,但是变成等离子态后就具有极高的化学活性。基态  $N_2$  分子跟电子碰撞直接电离,即使是生成基态氮分子离子  $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$ ,也需要 15.63 eV 的能量。而在实验中所采用的等离子体发生器产生的平均电子能量 < 10 eV,因此在本实验的等离子体条件下, $N_2$  是不参与反应的。但在空气中放电可产生氧等离子体,氧等离子体中的基态氧分子  $O_2(X^3\Sigma_g^-)$  可被高能自由电子碰撞激发到高能态  $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ ,并随之离解成氧原子。如下式所列:



由于氧分子和氧原子的电子亲和势都比较大,当  $O_2$  同电子碰撞时,有可能捕获电子生成负离子。

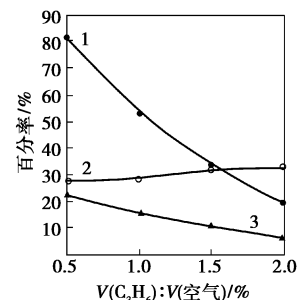


此外,实验中有  $O_3$  生成,分体实验证明单独的  $O_3$  对丙烯环氧化没有效果。

### 2.2 反应气比对丙烯环氧化反应的影响

控制介质阻挡放电电压为 21.5 kV,介质阻挡放电频率为 1.38 kHz,反应气总流速为 121.2 mL/min,改变反应气配比,考察  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值对丙

烯环氧化反应的影响,见图 2。由图 2 可见,  $V(C_3H_6):V(空气) = 0.5\%$  时,丙烯转化率、PO 选择性及 PO 收率分别为 82.25%、27.80% 和 22.87%。随着  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值进一步增加,丙烯转化率及 PO 收率迅速降低。当  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值增加到 2% 时,丙烯转化率及 PO 收率分别降低为 19.99% 和 6.66%,PO 选择性略有升高(33.31%)。这是因为  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值的增加,增大了在微放电中单位体积内丙烯分子的数量,也增加了等离子体内的电子密度,使得更多的电子向正电极运动,从而削弱了电场强度,降低了对丙烯与  $O_2$  的活化作用,因而随着  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值的增加,丙烯转化率迅速降低。同时随着  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值的增加,增大了丙烯的浓度,使得丙烯分子与在微放电中形成的活性氧物种反应生成 PO 的几率升高,因而 PO 的选择性略有增大(约 5 个百分点),但由于丙烯转化率的迅速降低(约 62 个百分点),使得 PO 的收率也随着  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值的增大而降低。



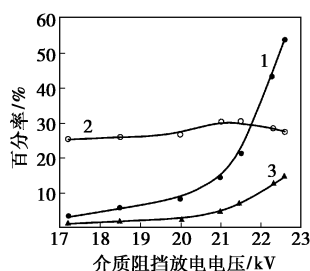
1—丙烯转化率;2—PO 的选择性;3—PO 的收率

图2  $V(C_3H_6):V(空气)$  比值对丙烯环氧化反应的影响

### 2.3 介质阻挡放电电压对丙烯环氧化反应的影响

在介质阻挡放电频率为 1.38 kHz,  $V(C_3H_6):V(空气) = 1:99$ ,总反应气流速为 161.6 mL/min 条件下,考察介质阻挡放电电压  $U$  对丙烯环氧化反应的影响(见图 3)。由图 3 可见,随着介质阻挡放电电压的升高,丙烯转化率先缓慢增加(在  $U < 21$  kV 时)然后迅速增加(在  $U > 21$  kV 时),PO 的选择性先升高然后降低,PO 的收率缓慢增加。在氧等离子体中产生的活性氧物种,按是否有利于目的产物(PO)的生成可分为 2 种:环氧化可利用的氧物种和其他氧物种。在  $U < 21$  kV 时,随着介质阻挡放电电压的不断升高,微放电内所产生的高能电子数增加,使得高能电子与丙烯及氧气发生非弹性碰撞而产生的环

氧化可利用的活性氧物种增加,因此丙烯的转化率、PO 的选择性及 PO 的收率均缓慢增加。在  $U > 21$  kV 时,随着放电电压继续增大,在微放电中强氧化性氧物种浓度随之提高,使得丙烯被迅速活化并发生深度氧化反应的几率增大,生成 PO 产物的几率减少,因而丙烯的转化率迅速增加,PO 的选择性缓慢降低。这二者的不同作用使得 PO 的收率缓慢增加。

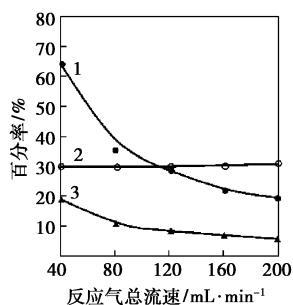


1—丙烯转化率;2—PO 的选择性;3—PO 的收率

图 3 介质阻挡放电电压对丙烯环氧化反应的影响

#### 2.4 反应气总流速对丙烯环氧化反应的影响

控制介质阻挡放电电压为 21.5 kV,介质阻挡放电频率为 1.38 kHz,  $V(\text{C}_3\text{H}_6):V(\text{空气}) = 1:99$ ,考察反应气总流速对丙烯环氧化反应的影响如图 4。



1—丙烯转化率;2—PO 的选择性;3—PO 的收率

图 4 反应气总流速对丙烯环氧化反应的影响

由图 4 可见,随着反应气总流速的增加,丙烯转化率及 PO 收率均逐渐降低,PO 选择性略有增加。这是因为随着原料气总流速增加,注入功率密度降低,微放电中单位体积内高能电子及活性物种数量随流速增加不断减少,因此丙烯转化率逐渐降低。随着体系能量密度的降低,可能更有利于环氧化可利用的活性氧物种的生成,另外随着反应产物在等离子体区停留时间的减少,也减少了生成的 PO 再被氧化的几率,可能是这 2 方面的原因使得 PO 的选择性略有增加。丙烯的转化率逐渐降低,PO 的选择性略有增加,使得 PO 的收率呈缓慢降低趋势。

### 3 结语

在室温、常压下,用介质阻挡放电等离子体技术实现了从分子氧和丙烯原料出发直接进行气相环氧化反应。在总反应气流速为 40.4 mL/min,介质阻挡放电电压为 21.5 kV,介质阻挡放电频率为 1.38 kHz,  $V(\text{C}_3\text{H}_6):V(\text{空气}) = 1:99$  的条件下,丙烯转化率和 PO 的选择性分别可达 63.51% 和 29.28%。反应气配比、介质阻挡放电电压及反应气总流速是影响丙烯环氧化反应的主要因素。

#### 参考文献

- [1] Lu J Q, Luo M F, Lei H, *et al.* Epoxidation of propylene on NaCl-modified  $\text{Ce}_{1-x}\text{Cu}_x$  oxide catalysts with direct molecular oxygen as the oxidant [J]. *J Catal*, 2002, 211: 552 - 555.
- [2] Lu J Q, Luo M F, Lei H, *et al.* Epoxidation of propylene on NaCl-modified silver catalysts with air as the oxidant [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2002, 237: 11 - 19.
- [3] Luo M F, Lu J Q, Li C. Epoxidation of propylene over Ag-CuCl catalysts using air as the oxidant [J]. *Catal Lett*, 2003, 86(1/2/3): 43 - 46.
- [4] Lu G Zh, Zuo X B. Epoxidation of propylene by air over modified silver catalyst [J]. *Catal Lett*, 1999, 58(1): 67 - 70.
- [5] Jin G J, Lu G Z, Guo Y L, *et al.* Epoxidation of propylene by molecular oxygen over modified Ag-MoO<sub>3</sub> catalyst [J]. *Catal Lett*, 2003, 87(3/4): 249 - 252.
- [6] Jin G J, Lu G Z, Guo Y L, *et al.* Direct epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag-MoO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst [J]. *Catal Today*, 2004, 93/94/95: 171 - 180.
- [7] Uphade B S, Akita T, Nakamura T, *et al.* Vapor-phase epoxidation of propene using H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> over Au/Ti-MCM-48 [J]. *J Catal*, 2002, 209(2): 331 - 340.
- [8] Anil K S, Susumu S, Tsubota S, *et al.* A Three-dimensional mesoporous titanasilicate support for gold nanoparticles: vapor-phase epoxidation of propene with high conversion [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1546 - 1548.
- [9] Wang R P, Guo X W, Wang X S, *et al.* Effects of preparation conditions and reaction conditions on the epoxidation of propylene with molecular oxygen over Ag/TS-1 in the presence of hydrogen [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 261: 7 - 13.
- [10] Liu C J, Yu K L, Zhang Y P, *et al.* Characterization of plasma treated Pd/HZSM-5 catalyst for methane combustion [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2004, 47(2): 95 - 100.
- [11] Pietruszka B, Heintze M. Methane conversion at low temperature: the combined application of catalysis and non-equilibrium plasma [J]. *Catal Today*, 2004, 90(1/2): 151 - 158.
- [12] Nozaki T, Hattori A, Okazaki K. Partial oxidation of methane using a microscale non-equilibrium plasma reactor [J]. *Catal Today*, 2004, 98(4): 607 - 616.
- [13] Zhang X L, Zhu A M, Gong W M, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over catalyst under pulse corona plasma [J]. *Catal Today*, 2004, 89: 97 - 102. ■