

Спектроскопическое исследование продуктов превращения метана и циклогексана в тлеющем разряде

С.Е. Боганов¹, С.В. Кудряшов², А.Ю. Рябов²,
А.В. Клишкин³, М.П. Егоров¹, О.М. Нефедов^{1*}

¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

²Институт химии нефти СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 3

³Институт оптики атмосферы СО РАН
634055, г. Томск, пл. акад. Зюева, 1

Поступила в редакцию 30.05.2008 г.

Методом матричной ИК-спектроскопии проведено исследование продуктов, возникающих в тлеющем разряде в среде аргона, с небольшими добавками (0,2–0,8 мол.%) метана или циклогексана как в отсутствие, так и присутствии добавок кислорода (до 2 мол.%), при давлении $\sim 10^{-1}$ торр. В образующихся продуктах зафиксирован ряд стабильных и лабильных электронейтральных интермедиатов, что позволило сделать выводы о протекающих реакциях с участием метана и циклогексана в условиях холодной плазмы при низком давлении. В частности, показана обратимость распада метана в условиях холодной плазмы, продемонстрирована склонность циклогексана к раскрытию цикла и получены свидетельства нерадикального механизма образования низших алкенов и олефинов из циклогексана в этих условиях.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, тлеющий разряд, плазма, метан, циклогексан.

Введение

В настоящее время активно развиваются исследования в области механизмов и кинетики радикально-цепных реакций органических соединений в неравновесных условиях плазмы электрических разрядов. В первую очередь это связано с поиском новых нетрадиционных методов переработки углеводородного сырья. Большинство работ в этой области посвящено изучению превращений газообразных углеводородов C_1 – C_4 , в основном метана. Реакции превращения этих углеводородов характеризуются низкой селективностью, что затрудняет их исследование. Данных по механизмам и кинетике элементарных реакций для углеводородов C_6 и выше практически нет.

Одним из основных подходов исследования кинетики и механизмов химических реакций в электрических разрядах является математическое моделирование. При этом построение достоверной математической модели требует знания состава плазмы. Такая информация может быть получена с помощью прямой спектроскопической диагностики.

В настоящей статье представлены результаты исследования продуктов превращения углеводородов в плазме тлеющего разряда с помощью прямой спектроскопической регистрации лабильных интермедиатов наряду со стабильными продуктами распада методом матричной ИК-спектроскопии. Метод матричной ИК-спектроскопии успешно применялся ранее для анализа интермедиатов, возникающих в микроволновом разряде [1–3].

Экспериментальная часть

Эксперименты проведены на установке для матричной изоляции, в которую входят: вакуумный криостат, внутри которого находится зеркальная медная подложка, охлаждаемая до ~ 10 К микрокриогенной системой замкнутого цикла Displex CSW-208R (APD Cryogenics Inc.), система подготовки реакционной смеси и вакуумная система. Давление в криостате измерялось с помощью манометрических преобразователей ПМИ-2 (10^{-4} – 10^{-7} торр) и ПМТ-2 (10^{-1} – 10^{-4} торр). В ходе экспериментов давление в криостате при напылении матриц составляло около 10^{-5} торр (10^{-6} торр до напыления и после напыления матриц). Температуру подложки измеряли с помощью кремниевого диода DT-470-SD12, прикрепленного к подложке, и контролировали температурным контроллером Lake Shore, Model 330-11 (Lake Shore Cryotronics, Inc.). Реакционную смесь, состоящую из Ar, углеводорода и кислорода, пропускали через кварцевую трубку,

* Сергей Евгеньевич Боганов (bog@ioc.ac.ru); Сергей Владимирович Кудряшов (ks@ipc.tsc.ru); Андрей Юрьевич Рябов (andrey@ipc.tsc.ru); Антон Владимирович Клишкин (tosha@asd.iao.ru); Михаил Петрович Егоров (mpe@ioc.ac.ru); Олег Матвеевич Нефедов (nefedov@ioc.ac.ru).

вакуумно плотно присоединенную к криостату. Давление смеси в трубке измеряли с помощью манометрического преобразователя ПМТ-2 и поддерживали при $\sim 10^{-1}$ торр.

Глеющий разряд в реакционной смеси зажигали с помощью электродов из тонкой алюминиевой фольги, намотанных поверх кварцевой трубки. На электроды подавалось переменное напряжение в пределах 2–15 кВ при частоте 500–2000 Гц с генератора импульсов высокого напряжения. Активная мощность разряда составляла 1–4 Вт.

Использованные смеси готовились по стандартной манометрической процедуре [1] и содержали 0,2–0,8 мол.% углеводорода (CH_4 или C_6H_{12})

и 0–2 мол.% кислорода в аргоне. Матрицы напыляли на охлажденную медную подложку, расстояние от подложки до границы светящейся области плазмы составляло ~ 80 мм. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре IFS-113v Bruker в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 1 см^{-1} .

Результаты и обсуждение

Эксперименты с метаном

На рис. 1 показан типичный спектр продуктов разряда в смеси $\text{Ar}\text{--}\text{CH}_4$. Характеристические частоты поглощения наблюдавшихся продуктов приведены в табл. 1.

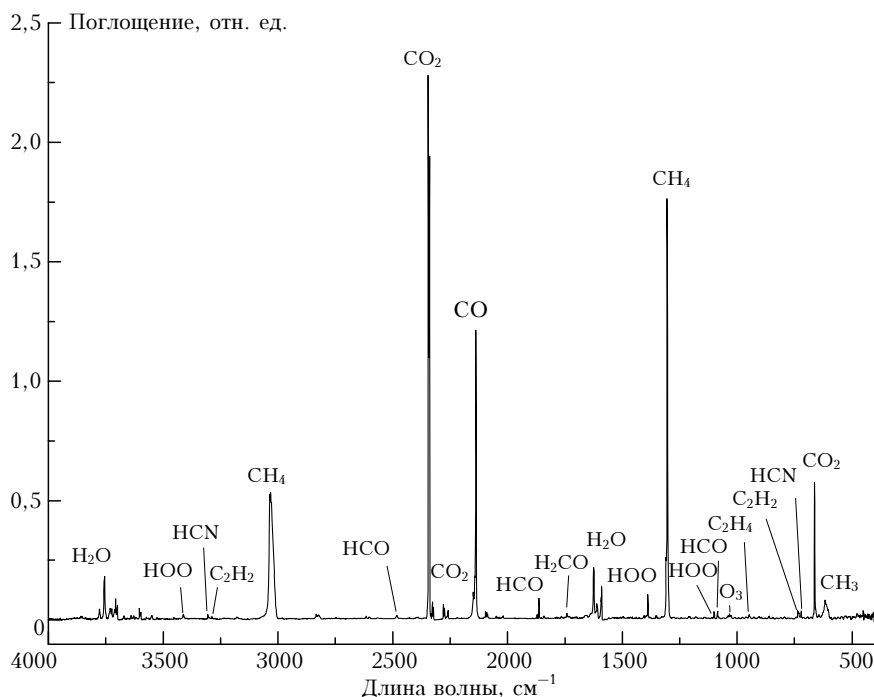


Рис. 1. Матричный ИК-спектр (10 К) продуктов разряда (10–15 кВ, 1 кГц) в смеси $\text{Ar} - \text{CH}_4$ (0,8 мол.%), количество CH_4 , прошедшего через реактор, — 0,25 ммоль

Таблица 1

ИК-полосы, зарегистрированные в экспериментах и идентичные для смесей $\text{Ar}\text{--}\text{CH}_4$ и $\text{Ar} - \text{CH}_4 - \text{O}_2$

Длина волны, см^{-1}	Отнесение	Длина волны, см^{-1}	Отнесение	Длина волны, см^{-1}	Отнесение
3777	H_2O	2834	—	1441	C_2H_4
3756	H_2O	2798	H_2CO	1389	HOO
3731	—	2483	HCO	1335	C_2H_2
3723	—	2345	CO_2	1310	CH_4
3711	H_2O	2339	CO_2	1306	CH_4
3707	—	2327	—	1299	CH_4
3700	—	2322	—	1101	HOO
3603	—	2280	$^{13}\text{CO}_2$	1086	HCO
3597	—	2274	$^{13}\text{CO}_2$	1035	O_3
3413	HOO	2259	—	948	C_2H_4
3306	HCN	2139	CO	737	C_2H_2
3289	C_2H_2	1872	NO	735	C_2H_2
3037	CH_4	1864	HCO	731	C_2H_2
3033	CH_4	1742	H_2CO	721	HCN
3028	CH_4	1624	H_2O	663	CO_2
3021	CH_4	1608	H_2O	661	CO_2
2864	H_2CO	1590	H_2O	617	CH_3

Как видно из табл. 1 и рис. 1, в отсутствие кислорода основными продуктами распада метана (матричный ИК-спектр метана подробно описан в [4]) являются ацетилен [5] и этилен [6] — продукты рекомбинации радикала СН и метилена CH_2 [3]. Наряду с этими продуктами зарегистрировано образование заметных количеств метильного радикала CH_3 [7, 8], причем его образование было заметно выше при малых степенях превращения метана, т.е. при более низких частотах и напряжениях на электродах. Этот факт согласуется с представлением об образовании метильного радикала на начальных стадиях химических превращений метана в низкотемпературной плазме и последующей деструкции этого радикала [9]. Продукта рекомбинации метильных радикалов — этана — среди продуктов не выявлено.

Повышение давления в криостате в ходе разряда указывало на образование молекулярного водорода, не конденсирующегося в матрицу. Вследствие наличия в любой вакуумной системе микротечей, а также из-за десорбции адсорбированных газов с поверхностей вакуумной системы и криостата в реакционной смеси всегда присутствуют небольшие количества воды [10], кислорода, азота и двуокиси углерода (в использованной вакуумной системе кислород присутствует в количестве менее 0,01 мол.%). Наличие кислорода и азота определило образование в ходе разряда заметных количеств двуокиси [11] и моноокиси углерода [12, 13], а также цианистого водорода [14] и следовых количеств формальдегида H_2CO [15] (см. табл. 1). Цианистый водород образуется за счет реакции возбужденных молекул азота с СН-радикалом, а формальдегид является продуктом взаимодействия

молекулярного и/или атомарного кислорода с метиленом [3]. Кроме того, отмечено образование радикалов HO_2 [16], HCO [17,18] и озона [19]. Образование радикалов HO_2 свидетельствует о наличии в реакционной системе атомарного водорода и/или кислорода [16].

Добавление в реакционную смесь кислорода полностью подавляло образование ацетилена и HCN , а также понижало выход этилена, что свидетельствует об активном перехвате кислородсодержащими частицами СН-радикалов и менее активном перехвате метилена CH_2 . В зарегистрированных спектрах не были обнаружены полосы метильного радикала. В то же время наблюдалось существенное увеличение интенсивностей полос H_2O и CO_2 , радикалов HOO и HCO , а также формальдегида. Количество CO в матрице при этом практически не изменялось, очевидно вследствие его быстрого окисления до CO_2 .

Таким образом, на основе проведенных тестовых экспериментов можно заключить, что использованный нами экспериментальный подход представляется весьма перспективными для прямой спектроскопической идентификации высокореакционных интермедиатов процессов превращений углеводородов в тлеющем разряде.

Эксперименты с циклогексаном

Перед проведением экспериментов с разрядом был зарегистрирован матричный ИК-спектр циклогексана ($\text{c-C}_6\text{H}_{12}$). Спектр полностью согласуется с описанным в [20, 21] для смеси конформеров «ванна» и «кресло» (рис. 2, табл. 2). Тлеющий разряд в смесях $\text{Ar} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ (0,3–0,4%) приводил

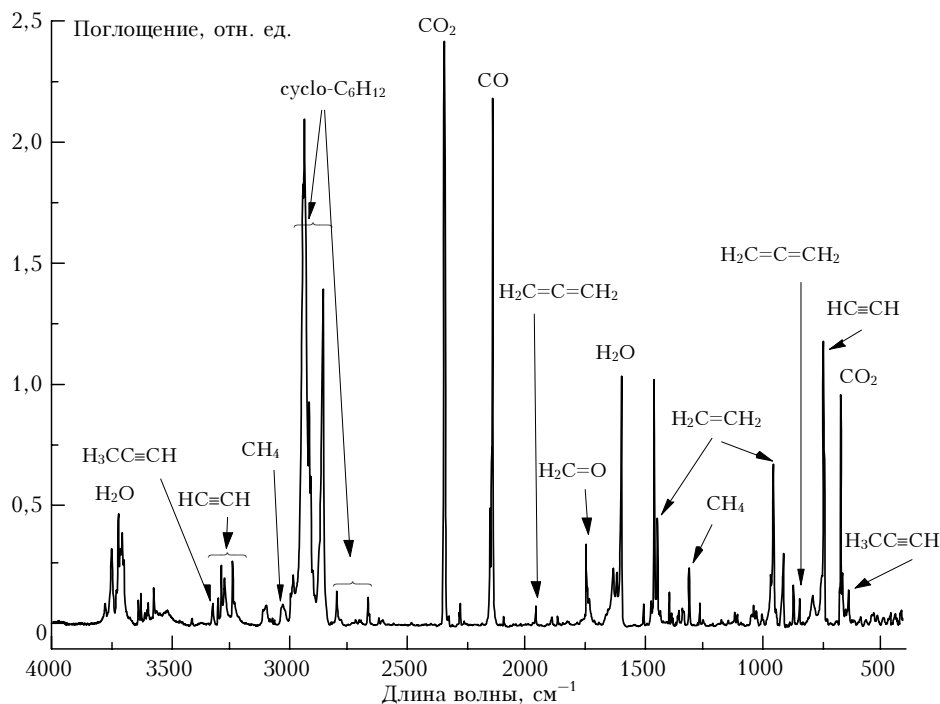


Рис. 2. Матричный ИК-спектр продуктов разряда (10 кВ, 1 кГц) в смесях $\text{Ar} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ (0,4%) — O_2 (2%), напылено: $\text{c-C}_6\text{H}_{12} - 0,05$ ммоль и $\text{O}_2 - 0,27$ ммоль

Таблица 2

ИК-полосы, зарегистрированные в экспериментах и идентичные для смесей $\text{Ar} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ и $\text{Ar} - \text{c-C}_6\text{H}_{12} - \text{O}_2$

Длина волны, cm^{-1}	Отнесение	Длина волны, cm^{-1}	Отнесение	Длина волны, cm^{-1}	Отнесение
3777	H_2O	2666	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1306	CH_4
3757	H_2O	2660	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1268	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3731	—	2619	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1260	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3724	—	2345	CO_2	1247	—
3712	H_2O	2339	CO_2	1112	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3707	—	2328	CO^{18}O	1101	HOO
3700	—	2322	CO^{18}O	1041	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3638	—	2279	$^{13}\text{CO}_2$	1023	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3628	—	2274	$^{13}\text{CO}_2$	998	—
3574	H_2O	2259	—	960	C_2H_4
3323	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	2149	CO	948	C_2H_4
3303	C_2H_2	2143	CO	937	C_2H_4
3289	C_2H_2	2138	CO	913	диаллил
3276	C_2H_2	1956	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	906	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3240	C_2H_2	1863	HCO	864	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
3033	CH_4	1742	H_2CO	862	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$
2941	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1624	H_2O	837	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
2936	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1608	H_2O	801	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2^{\cdot}$
2929	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1593	H_2O	781	—
2916	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1590	H_2O	737	C_2H_2
2908	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1467	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	731	C_2H_2
2901	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1454	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	721	HCN
2898	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1450	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	663	CO_2
2874	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1440	C_2H_4	642	—
2863	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1389	HOO	629	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$
2856	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1380	$\text{C}_4\text{H}_{10}?$	617	CH_3
2798	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$	1335	C_2H_2	522	$\text{c-C}_6\text{H}_{12}$

к образованию довольно сложной смеси продуктов при ~50%-й конверсии $\text{c-C}_6\text{H}_{12}$. Степень превращения циклогексана несколько повышалась с увеличением приложенного напряжения или частоты разряда. Основными продуктами являлись ацетилен [5] и этилен [5, 6], наряду с которыми зарегистрировано образование меньших количеств аллена ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) [22], метилацетилена ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$) [22] и метана [4].

Данный набор продуктов указывает на глубокую деструкцию циклогексана в условиях эксперимента. Образование заметных количеств метана свидетельствует о протекании вторичных реакций нейтральных или заряженных частиц состава SH_n ($n = 2, 3$) с молекулярным или атомарным водородом, несомненно присутствующим в реакционной смеси. В спектрах также была зафиксирована слабая полоса CH_3 -радикала [7, 8] при 617 cm^{-1} и, предположительно, полоса аллильного радикала ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$) [22, 23] при 801 cm^{-1} (рис. 3), на что указывает некоторое увеличение интенсивности полосы диаллила (гекса-1,5-диена) [23] при отжиге матриц (35–40 К) с одновременным исчезновением полосы при 801 cm^{-1} за счет димеризации аллильного радикала в ходе диффузии в размягченной матрице. Кроме того, наблюдались слабые полосы радикалов HOO [16] и HCO [17,18], полосы стабильных кислородсодержащих продуктов CO_2 [11], CO [12,13], H_2CO [15], H_2O [10], а также HCN

[14], образующихся в результате попадания следов атмосферных газов в зону разряда и в матрицу из-за наличия микротечей в установке.

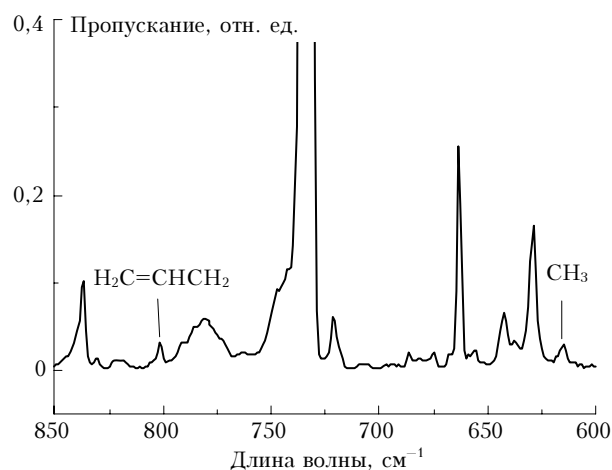


Рис. 3. Фрагмент матричного ИК-спектра продуктов разряда (10 кВ, 1 кГц) в смесях $\text{Ar} - \text{c-C}_6\text{H}_{12}$ (0,4%) – O_2 (2%)

Добавление в реакционную смесь кислорода (до 2%) не оказывало влияния на образование перечисленных выше алкенов и алкинов. Вместе с тем из спектра исчезали полосы метильного и аллильного радикалов и цианистого водорода и заметно

увеличивался выход кислородсодержащих продуктов. Слабое влияние добавок кислорода на выход непредельных органических соединений свидетельствует о преимущественно нерадикальных путях их образования. В частности, в отличие от разряда в метановых смесях (см. выше), димеризация CN и CH_2 не может быть основным путем образования ацетилена и этилена.

В то же время, как и в случае метана, образование HCN в отсутствие кислорода и его исчезновение при добавлении кислорода в экспериментах с циклогексаном предполагают присутствие в реакционной среде CN -радикалов, дающих цианистый водород при взаимодействии с возбужденными молекулами азота [3].

Таким образом, использованные условия оказались слишком жесткими для прямой регистрации первичных лабильных интермедиатов, образующихся при разряде из циклогексана. Это подтверждается теоретическим расчетом спектра потерь энергии электронов в тлеющем разряде (рис. 4).

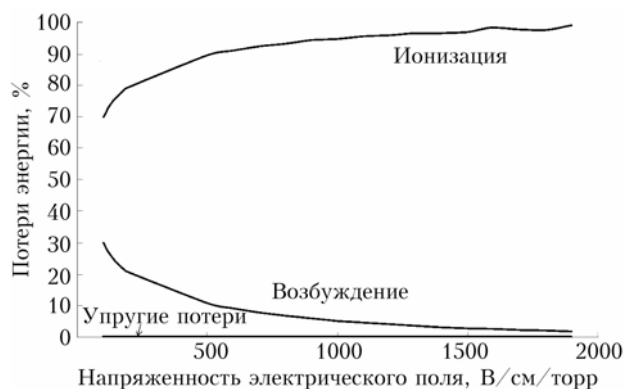


Рис. 4. Кривые потерь энергии электронов в тлеющем разряде. Смесь Ar — 99%: CH_4 — 1%, давление 0,1 торр

Математическое моделирование с использованием программного комплекса BOLSIG [24] показало, что в использованных условиях энергия электронов достигает примерно 80 эВ. При столь высокой энергии электронов концентрация активных заряженных частиц в реакционной зоне оказывается крайне высокой и плазмохимические реакции, как можно ожидать, контролируются не столько реакциями радикальных, сколько заряженных частиц [25]. Тем не менее использованный подход позволил впервые осуществить прямую спектроскопическую регистрацию ряда радикальных частиц, возникающих из циклогексана (CH_3 -радикал и, предположительно, аллильный радикал) или в ходе взаимодействия продуктов распада циклогексана с кислородом (HOO , HCO). Получены также косвенные данные (образование HCN), свидетельствующие об образовании CN -радикалов в ходе распада циклогексана в условиях тлеющего разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации (Программа поддержки ведущих научных школ, грант № НШ-

6075.2006.3) и Российской академии наук (Программа Президиума РАН П-09).

1. Крейдок С., Хинклиф А. Матричная изоляция. М.: Мир, 1978. 176 с.
2. Jacox M.E. The spectroscopy of molecular reaction intermediates trapped in the solid rare gases // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 31. N 2. P. 108–115.
3. Tevault D.E. Plasma reactions of methane in nitrogen and nitrogen/oxygen carriers by matrix isolation FTIR spectroscopy // Plasma Chem. and Plasma Process. 1985. V. 5. N 4. P. 369–390.
4. Govender M.G., Ford T.A. The infrared spectrum of matrix-isolated methane—rotation or dimerization? // J. Mol. Struct. 2000. V. 550–552. P. 445–454.
5. Sundararajan K., Sankaran K., Viswanathan K.S., Kulkarni A.D., Gadre S.R. $\text{H}-\pi$ Complexes of Acetylene—Ethylene: A Matrix Isolation and Computational Study // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. N 8. P. 1504–1510.
6. Rytter E., Gruen D.M. Infrared spectra of matrix isolated and solid ethylene. Formation of ethylene dimers // Spectrochim. acta. A. 1979. V. 35. N 3. P. 199–207.
7. Jacox M.E. Matrix isolation study of the infrared spectrum and structure of the CH_3 free radical // J. Mol. Spectrosc. 1977. V. 66. N 2. P. 272–287.
8. Pacansky J., Koch W., Miller M.D. Analysis of the structure, infrared spectra, and Raman spectra for methyl, ethyl, isopropyl, and tert-butyl radicals // J. Amer. Chem. Soc. 1991. V. 113. N 1. P. 317–328.
9. Mankelevich Y.A., Suetin N.V., Ashfold M.N.R., Boxford W.E., Orr-Ewing A.J., Smith J.A., Wills J.B. Chemical kinetics in carbon depositing d.c.-arc jet CVD reactors // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. N 3–7. P. 383–390.
10. Ayers G.P., Pullin A.D.E. The i.r. spectra of matrix isolated water species—I. Assignment of bands to $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{D}_2\text{O})_2$ and HDO dimer species in argon matrices // Spectrochim. acta. A. 1976. V. 32. N 10. P. 1629–1639.
11. Schriver A., Schriver-Mazzuoli L., Vigin A.A. Matrix isolation spectra of the carbon dioxide monomer and dimer revisited // Vibrat. Spectrosc. 2000. V. 23. N 1. P. 83–94.
12. Andrews L., Johnson G.L. Infrared spectra of $\text{CO}\cdots\text{HF}$ and $\text{N}_2\text{O}\cdots\text{HF}$ complexes in solid argon at 12 K // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. N 6. P. 2875–2880.
13. Dubost H. Infrared absorption spectra of carbon monoxide in rare gas matrices // J. Chem. Phys. 1976. V. 12. N 2. P. 139–151.
14. King C.M., Nixon E.R. Matrix isolation study of hydrogen cyanide dimer // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 4. P. 1685–1695.
15. Nelander B. Infrared spectrum of water formaldehyde complex in solid argon and solid nitrogen // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 1. P. 77–84.
16. Jacox M.E., Milligan D.E. Spectrum and structure of the HO_2 free radical // J. Mol. Spectrosc. 1972. V. 42. N 3. P. 495–513.
17. Milligan D.E., Jacox M.E. Matrix isolation study of the infrared and ultraviolet spectra of the free radical HCO . The hydrocarbon flame bands // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. N 1. P. 277–288.
18. Jacox M.E. Vibrational and electronic spectra of neutral and ionic combustion reaction intermediates trapped in rare-gas matrixes // Accounts of Chem. Res. 2004. V. 37. N 9. P. 727–734.

19. *Lakhlifi A., Girardet C., Dahoo R., Brosset P., Gauthier-Roy B., Abouaf-Marguin L.* Interpretation of the infrared spectrum of ozone trapped in inert matrices // *Chem. Phys.* 1993. V. 177. N 1. P. 31–44.
20. *Squillacote M., Sheridan R.S., Chapman O.L., Anet F.A.L.* Spectroscopic detection of the twist-boat conformation of cyclohexane // *J. Amer. Chem. Soc.* 1975. V. 97. N 11. P. 3244–3246.
21. *Le Roy M.A.* Analyse des specters d'absorption infrarouge du cyclohexane en matrice d'argon et en solution solide dans le cyclohexane deuterie // *Comptes Rendus Hebdomadaires des Sceances de l'Academie des Sciences. Serie B.* 1976. V. 283. P. 281–283.
22. *Huang J.W., Graham W.R.M.* Fourier transform infrared study of tricarbon hydride radicals trapped in Ar at 10 K // *J. Chem. Phys.* 1990. V. 93. N 3. P. 1583–1596.
23. *Мальцев А.К., Королев В.А., Неведов О.М.* Первое прямое ИК-спектроскопическое исследование свободного аллильного радикала // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1982. № 10. С. 2415.
24. *BOLSIG* [Электрон. прогр.]. режим доступа: <http://www.siglo-kinema.com/bolsig.htm>, свободный.
25. *Kogelschatz U.* Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications // *Plasma Chem. and Plasma Process.* 2003. V. 23. N 1. P. 1–46.

S.E. Boganov, S.V. Kydryashov, A.Yu. Ryabov, A.V. Klimkin, M.P. Egorov, O.M. Nefedov.
The spectroscopic investigation of transformation products of methane and cyclohexane in a glow discharge.

The spectroscopic investigation of products occurring in glow and microwave discharges in argon containing little admixtures (0.2–0.8 mole %) of methane and cyclohexane without and with oxygen additives (up to 2 mole %) at pressure of $\sim 10^{-1}$ Torr is conducted. As a result of investigation, a number of stable and instable electro neutral intermediates was stated. On the basis of the obtained results, the conclusions on single reactions with methane and cyclohexane in cold plasma conditions at low pressure were made. In particular, methane decay reversibility in cold plasma conditions and cyclohexane tendency to cycle decay was shown; illustrations of the nonradical formation mechanism of lower alkenes and olefin from cyclohexane in these conditions were obtained.