



(51) МПК  
**C07C 27/12** (2006.01)  
**C07C 31/125** (2006.01)  
**C07C 35/08** (2006.01)  
**C07C 47/02** (2006.01)  
**C07C 49/04** (2006.01)  
**C07C 49/11** (2006.01)  
**B01J 19/08** (2006.01)

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: **2004135440/04**, 03.12.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**03.12.2004**

(45) Опубликовано: **10.02.2007** Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 6730275 B2**, 04.05.2004. **SU 2001566 C1**, 30.10.1993. **Н.И.Гельперин**, Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1981, т.1, стр.182, 183. **RU 2127248 C1**, 10.03.1999. **WO 99/11572 A1**, 11.03.1999. **А.И.Долгинов**, Техника высоких напряжений в электроэнергетике. М.: Энергия, 1968, стр.82-84.

Адрес для переписки:

**634021**, г.Томск, пр. Академический, 3,  
Институт химии нефти СО РАН, ПИО

(72) Автор(ы):

**Рябов Андрей Юрьевич (RU)**,  
**Кудряшов Сергей Владимирович (RU)**,  
**Сироткина Екатерина Егоровна (RU)**,  
**Щеголева Галина Семеновна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН)**  
**(RU)**

(54) **СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу окисления жидких углеводородов в барьерном разряде в плазмохимическом барботажном реакторе смесями кислорода с гелием, аргоном или азотом. Обычно используют гелий, аргон, азот в количестве от 20 до 80%. Как правило, окисление ведут в

присутствии твердых добавок, в качестве которых используют оксиды алюминия, никеля, молибдена, меди или цеолитный катализатор ZSM-5, содержащий 1,2% Fe. Способ позволяет снизить энергетические затраты на окисление исходного углеводорода в барьерном разряде. 2 з.п. ф-лы, 2 табл.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 293 075** (13) **C2**

(51) Int. Cl.  
*C07C 27/12* (2006.01)  
*C07C 31/125* (2006.01)  
*C07C 35/08* (2006.01)  
*C07C 47/02* (2006.01)  
*C07C 49/04* (2006.01)  
*C07C 49/11* (2006.01)  
*B01J 19/08* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2004135440/04, 03.12.2004**

(24) Effective date for property rights: **03.12.2004**

(45) Date of publication: **10.02.2007 Bull. 4**

Mail address:

**634021, g.Tomsk, pr. Akademicheskij, 3,  
Institut khimii nefiti SO RAN, PIO**

(72) Inventor(s):

**Rjabov Andrej Jur'evich (RU),  
Kudrjashov Sergej Vladimirovich (RU),  
Sirotkina Ekaterina Egorovna (RU),  
Shchegoleva Galina Semenovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut khimii nefiti SO RAN (IKhN SO RAN) (RU)**

(54) **METHOD FOR OXIDATION OF LIQUID HYDROCARBONS IN BARRIER DISCHARGE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology.

SUBSTANCE: invention relates to a method for oxidizing liquid hydrocarbons in barrier discharge carried out in the bubble reactor with mixtures of oxygen with helium, argon or nitrogen. Method involves using helium, argon and nitrogen taken in the amount 20-80%. The

oxidation process is carried out in the presence of solid additives wherein aluminum, nickel, molybdenum, copper oxides or zeolite catalyst ZSM-5 comprising 1.2% of Fe is used. Method provides reducing energy consumptions for oxidation of the parent hydrocarbon in the barrier discharge.

EFFECT: improved oxidizing method.

3 cl, 2 tbl, 10 ex

RU 2 2 9 3 0 7 5 C 2

RU 2 2 9 3 0 7 5 C 2

Изобретение относится к окислению жидких углеводородов в барьерном электрическом разряде в гидроксильные и карбонильные соединения без разрушения углеродного скелета исходной молекулы. Полученные продукты могут использоваться в качестве промежуточных продуктов для органического и нефтехимического синтеза.

5 Известен способ проведения плазмохимических реакций с использованием барьерного разряда (патент №2118912, опубл. 20.09.1998 г.), однако получить таким способом жидкие углеводороды не удается.

Наиболее близким к предлагаемому способу является процесс окисления углеводородов кислородом в проточном газоразрядном реакторе с барьерным разрядом (патент России 10 №2127248, опубл. 10.03.99 г.). Окисление углеводородов приводит к образованию гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода, что и в исходном соединении.

Основным недостатком данного способа является высокие энергетические затраты на превращение исходного углеводорода.

15 Задача изобретения - снижение энергетических затрат на окисление исходного углеводорода в барьерном разряде.

Технический результат достигается тем, что углеводороды окисляют в барботажном плазмохимическом реакторе с барьерным разрядом кислородом воздуха, смесями кислорода с гелием, аргоном, азотом без и в присутствии твердых добавок  $Al_2O_3$ ,  $Ni_2O_3$ , 20  $MoO_3$ ,  $CuCl_2$ , цеолитного катализатора (ZSM-5+1.2% Fe).

В качестве исходных углеводородов используют н-гексан и циклогексан.

Во всех примерах температура стенок реактора 10°C, давление - 1.2 атм, амплитуда импульсов напряжения 28 кВ, частота повторения 50 Гц. Удельная энергия разряда - 2.8.10<sup>-2</sup> Вт.ч.л<sup>-1</sup>.

25 Способ иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Окисление н-гексана и циклогексана проводят кислородом воздуха.

Энергозатраты на превращение н-гексана и циклогексана составляют 21.9 и 8.2 кВт.ч.кг<sup>-1</sup> соответственно. Энергозатраты и данные по составу продуктов в таблице 1.

Пример 2. Окисление н-гексана и циклогексана проводят кислородом по прототипу.

30 Энергозатраты на превращение н-гексана и циклогексана составляют 29.2 и 16.6 кВт.ч.кг<sup>-1</sup> соответственно. Состав продуктов и энергозатраты на превращение исходного углеводорода приведены в таблице 1.

Пример 3. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%). Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 4.0 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

35 Пример 4. Окисление циклогексана проводят смесью Ar(50%)-O<sub>2</sub>(50%). Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 4.7 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

Пример 5. Окисление циклогексана проводят смесью N<sub>2</sub>(80%)-O<sub>2</sub>(20%). Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 8.0 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

40 Пример 6. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%) в присутствии 0.7 мас.% MoO<sub>3</sub>. Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 3.2 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

Далее во всех примерах масса твердой добавки составляет 0.7 мас.% от массы углеводорода.

45 Пример 7. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%) в присутствии Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 3.1 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

Пример 8. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%) в присутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 3.6 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

Пример 9. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%) в присутствии CuCl<sub>2</sub>. Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 3.2 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

50 Пример 10. Окисление циклогексана проводят смесью He(20%)-O<sub>2</sub>(80%) в присутствии цеолитного катализатора ZSM-5+1.2% Fe. Энергозатраты на превращение циклогексана составляют 3.6 кВт.ч.кг<sup>-1</sup>.

Состав продуктов реакции и селективность их образования в примерах 3-10, как в

примере 1.

Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет окислять жидкие углеводороды в присутствии добавок или без них в барботажном плазмохимическом реакторе с барьерным разрядом кислородом воздуха, или смесями воздуха с инертными газами с малыми энергетическими затратами.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50

Таблица 1.

Состав продуктов окисления гексана и циклогексана и энергозатраты на превращение исходного углеводорода.

Углеводород	Продукты	Содержание, мас. %		Энергозатраты, кВт.ч.кг <sup>-1</sup>	
		Барботажный реактор	Прототип	Барботажный реактор, воздух	Прототип, кислород
Гексан		Пример 1	Пример 2	Пример 1	Пример 2
	Гексаналь	20.00	22.06		
	Гексанон-3,	24.21	21.45		
	Гексанон-2				
	Гексанол-3	29.47	27.49	21.9	29.2
	Гексанол-2	18.64	19.90		
Циклогексан	Гексанол-1	7.66	7.74		
	Циклогексанон	42.53	47.66		
	Циклогексанол	56.44	52.11	8.2	16.6

Таблица 2.

Энергозатраты на превращение циклогексана в примерах 3-10.

Пример	3	4	5	6	7	8	9	10
Энергозатраты, кВт.ч.кг <sup>-1</sup>	4.0	4.7	8.0	3.2	3.1	3.6	3.2	3.6

**Формула изобретения**

1. Способ окисления жидких углеводородов в плазмохимическом реакторе смесями кислорода с гелием, аргоном или азотом, отличающийся тем, что окисление проводят в барьерном разряде в барботажном реакторе.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют гелий, аргон, азот в количестве от 20 до 80%.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что окисление ведут в присутствии твердых добавок, в качестве которых используют оксиды алюминия, никеля, молибдена, меди или цеолитный катализатор ZSM-5, содержащий 1,2% Fe.