



На правах рукописи

ГАЗИЗУЛЛИН РАМИС РАШИТОВИЧ

**СТИМУЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ФРАГМЕНТАЦИИ АРЕНОВ
И ГЕТАРЕНОВ НИЗКОВОЛЬТНЫМИ
ЭЛЕКТРОННО-ИМПУЛЬСНЫМИ РАЗРЯДАМИ
В ЖИДКОЙ ФАЗЕ**

Специальность 02.00.04 - Физическая химия
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нижний Новгород 2018г.

Работа выполнена на кафедре «Технология электрохимических производств и химии органических веществ» Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бодриков Иван Васильевич

Официальные оппоненты: **Федосеев Виктор Борисович**
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г. А. Разуваева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нелинейной оптики и полимеризующихся сред

Артемов Александр Николаевич
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского», профессор кафедры химии нефти (нефтехимического синтеза)


Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук», Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук, г. Сыктывкар.

Защита состоится «28» декабря 2018 года в 11-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.165.06, созданного при Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева и на сайте <http://www.nntu.ru/content/aspirantura-i-doktorantura/dissertacii>

Автореферат разослан « 15 » ноября 2018 г.

Учёный секретарь диссертационного совета



Т.Н. Соколова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Большое количество публикаций и материалов конференций, опубликованных в последние несколько лет в области нетермической плазмы атмосферного давления, показывают возрастающий интерес мирового сообщества к данной теме. Изучение низкотемпературной плазмы дает новые возможности синтеза при температуре и давлении окружающей среды. Электронное возбуждение молекул, возникающее при плазма-жидкостном взаимодействии, индуцирует протекание реакции трансформации субстрата, выступая в роли индуктора превращения субстрата-актора. Плазма-жидкостное взаимодействие используется для таких процессов, как обезвреживание сточных вод, дезинфекция и для синтеза продуктов. Также большое внимание уделяется изучению разрушения фенола, нитрофенола, пероксида водорода и органических красителей в воде.

Однако плазма в жидкости является малоизученной областью по сравнению с плазмой в газовой фазе. Основная причина этого заключается в том, что она находится в сильно неравновесном состоянии и генерируется как в газе, так и в жидкости. Недостаточность фундаментальных знаний в физике плазмы в жидкости обусловлена также с тем, что применимы лишь несколько методов диагностики такой плазмы. Это связано со сложной геометрией разряда и окружающей жидкости. Оптическая эмиссионная спектроскопия является одной из наиболее часто используемых диагностических средств для жидкой плазмы, однако интерпретация результатов часто приводит к ошибочным заключениям.

Таким образом, применение низковольтных разрядов для индуцирования реакций позволит расширить принципы активирования реакционных систем и обеспечить возможность реализации новых направлений химических превращений субстратов физическими методами активирования реакционной системы.

Цель работы. Определение направлений фрагментации хлорбензола, полихлорированных бифенилов (ПХБ), тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида под действием электрических разрядов в жидкой фазе.

Основные задачи исследования:

1. Разработать и создать лабораторную экспериментальную установку, обеспечивающую стимулирование процесса индуцированной фрагментации субстратов в жидкой среде.
2. Определить состав продуктов электронно-импульсного индуцированного процесса ПХБ, хлорбензола, тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида.
3. Определить влияние параметров электрических разрядов и материала электродов на состав продуктов превращения хлорбензола, как модельного представителя конгенеров ПХБ.
4. Предложить вероятные схемы превращения модельных субстратов: хлорбензола, тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида в реакциях низковольтного электронно-импульсного индуцирования.

Научная новизна работы. Сформированы принципы стимулирования индуцированных реакций фрагментации воздействием низковольтных импульсных разрядов в индуцированных химических реакциях, разработана установка, позволяющая реализовывать метод низковольтного электронно-импульсного индуцирования в жидкой фазе для превращения органических веществ. Определены энергетические характеристики электрических разрядов при проведении процесса электронно-импульсного индуцирования.

Экспериментально подтверждена возможность применения метода электронно-импульсного индуцирования для утилизации ПХБ с получением товарных продуктов.

Исследован характер воздействия электронно-импульсного индуцирования на серосодержащие органические соединения, и предложена схема превращения субстратов на примере тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида для получения сероуглерода.

Практическая значимость работы. Разработаны основы принципов утилизации жидких органических отходов методом низковольтного электронно-импульсного индуцирования.

Разработана экспериментальная установка активирования реакционных систем экстремальным воздействием на реагирующую систему.

Результаты исследований позволяют разработать и реализовать энергоэффективную технологию электроразрядного возбуждения молекул, что обеспечит расширение методов активирования реакционных систем и реализацию новых направлений химических превращений.

В работе выявлена эффективность воздействия низковольтных электронно-импульсных разрядов на индуцирование реакций фрагментации наиболее термодинамически устойчивых молекулярных систем – гетероциклических соединений (3-метил-2-тиофенкарбоксальдегид, тиофен), хлорированных бензолов (хлорбензол) и бифенилов (совтол-10) и определены границы применимости эффекта индуцирования низковольтных разрядов для управляемой фрагментации субстратов.

На защиту выносятся:

- Энергоэффективный метод стимулирования химических реакций, протекающих на границе фаз твердое-жидкость при импульсном разряде.
- Методы индуцированного превращения хлорбензола, тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида действием низковольтных электронно-импульсных разрядов в жидкой фазе.
- Применение низковольтных разрядов и разработанной экспериментальной установки для рациональной переработки (утилизации) экологических загрязнений.

Апробация работы. Опубликованы 5 работ: 2 статьи в рецензируемых научных журналах. Получен 1 патент «Способ утилизации смеси хлорбензолов и полихлорбифенилов». Работа докладывалась на юбилейной 15 международной молодежной научно-технической конференция «Будущее технической науки» и на 21-ой сессии молодых ученых.

Структура диссертации. Работа изложена на 110 страницах, содержит 45 рисунков и 13 таблиц. Диссертация состоит из введения, 3 глав, вывода, списка литературных источников и приложения.

Во введении приводится обоснование актуальности решаемой в диссертации проблем, сформулирована цель работы, указана научная новизна и практическая значимость работы, даны основные положения, вынесенные на защиту.

В первой главе дан анализ литературных данных по состоянию современных исследований в области воздействия электрических разрядов на процессы деструкции и преобразования органических соединений, а также их физико-химические основы. Приведен краткий анализ данных по воздействию электрических разрядов на вещества. Описаны примеры научных исследований в области применения электрических разрядов как индуцированного активирования реакционных систем.

Вторая глава включает описание экспериментальной установки, режима работы, методик проведения экспериментов и анализа полученных результатов.

В третьей главе приводятся полученные результаты и их обсуждение. Из полученных результатов следует, что индуцированная низковольтными разрядами реакция обеспечивает полное превращение субстрата.

Воздействия разряда на диэлектрическую жидкость вызывает химические реакции в жидкости, развивается цепной радикальный процесс, характеризующийся первоначальным распадом на фрагменты и последующей рекомбинацией образующихся фрагментов.

Образование свободных радикалов сопровождается вторичными реакциями, с развитием цепи и ее обрывом. Основные продукты – водород, предельные этиленовые и ацетиленовые углеводороды и уголь.

При наличии кислорода в реакционной системе в зависимости от его концентрации образуются окислы углерода, кислородсодержащие органические соединения и вода, что значительно снижает выход продукта. Кислород активно

взаимодействует с радикалами, играя существенную роль в формировании конечных продуктов жидкофазного процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Экспериментальная установка (рисунок 1)* состоит из реактора и импульсного источника питания. В качестве электродов использовался графит для 3-метил-2-тиофенкарбонсальдегида и тиофена и медь для хлорбензола. Исследуемое соединение загружалось в реактор, в котором создавалась инертная атмосфера из гелия для исключения окислительных процессов. Реакция велась при напряжении 40 В для 3-метил-2-тиофенкарбонсальдегида и тиофена и 30, 40, 60 В для хлорбензола. Выбор напряжения был обусловлен минимальной энергией необходимой для разрыва связей в соединении. Импульсные формы тока определялись датчиком тока LA 25-NP, а напряжение фиксировалось цифровым осциллографом Rigol DS1104Z. Электрические разряды генерировались механическим замыканием электродов. Регулируемый источник тока позволяет установить необходимое напряжение между двумя электродами. Замыкание электродов производилось за счет электропривода, который управлялся микропроцессором. Алгоритм работы экспериментальной установки был основан на задании величины текущего тока, проходящий через датчик тока LA 25-NP. При значении текущего тока меньше заданного значения электроды начинали сближаться вплоть до того пока значение текущего тока не превысит заданной величины, то есть пока расстояние между электродами не будет равно расстоянию пробоя. После чего электроды разводятся до заданного значения.

Продукты реакции определялись при помощи газохроматографической масс-спектрометрии, газохроматографического детектора теплопроводности и ЯМР-спектроскопии. ЯМР-спектры регистрировали на приборе

*Опытная установка разработана совместно с аспирантом Е.Ю. Титовым.

Bruker Avance DPX-200, рабочая частота для ^1H составляла 200 МГц, для ^{13}C 50 МГц. Используемый растворитель дейтерохлороформ содержал 0,2 % внутреннего стандарта TMS. Для расчета материального баланса электроды взвешивались до и после эксперимента.

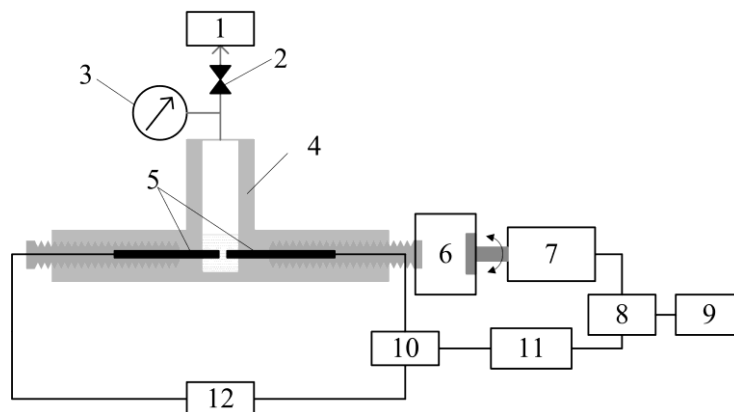


Рисунок 1 - Схема установки:

1 – газосборник; 2 – кран; 3 – манометр; 4 – корпус реактора;
 5 – электроды; 6 – муфта; 7 – шаговый двигатель; 8 – драйвер шагового двигателя; 9 – источник питания шагового двигателя; 10 – датчик тока;
 11 – микропроцессорная система управления; 12 – источник напряжения с емкостным накопителем энергии.

Для оценки эффективности воздействия низковольтных импульсных разрядов на смеси совтол-10 применялась установка с подвижными внутренними электродами. Для генерации разряда использовался импульсный источник тока. Импульсные формы тока и напряжения измеряли цифровым осциллографом с последующим расчетом среднеквадратичных значений тока и напряжения для вычисления мощности разрядов. В реактор, изготовленный из диэлектрического материала, помещались металлические электроды. Энергия к внутренним электродам подводится через внешние электроды, один выполнен в качестве боковой стенки, а другой в виде вращающегося вала с токоподводами. Вращение реактора предотвращает образование сплошной твердой фазы. В качестве подвижных электродов были использованы куски железа разной формы, являющиеся расходным материалом в процессе работы установки. Амплитуда импульсного напряжения, прикладываемая к внешним электродам,

составляла 500 В, с частотой следования импульсов $0,2 \text{ с}^{-1}$, длительностью импульса 70-80 мкс. Максимальный ток разряда составлял 3 кА.

Индукцирование химических реакций низковольтными импульсными разрядами проводится впервые. Поэтому при выборе моделей для исследования возникает коллизия: какие соединения способны вовлекаться в реакции под действием низковольтных разрядов, с одной стороны, и какие направления превращений будут реализовываться в условиях разрядов с другой. В работе на наш взгляд, найден некоторый компромиссный вариант: в качестве моделей выбраны ароматические модели, обладающие повышенной стабильностью, часть из которых представляет значительный препаративный интерес (получение сероуглерода, ацетилена и этилена), а также как модельные серосодержащие соединения – источники связанной серы в нефтях и нефтепродуктах (рисунок 2) (тиофен и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегид), которые также необходимо трансформировать в легкоудаляемые продукты, другая часть выбранных субстратов являются стойкими загрязнителями окружающей среды (рисунок 2) (полихлорбифенилы, хлорбензол) и требуется переработка (утилизация) их в востребованные продукты.

В качестве субстрата использовался Совтол-10, который представлял собой смесь конгенов ПХБ и хлорбензолов.

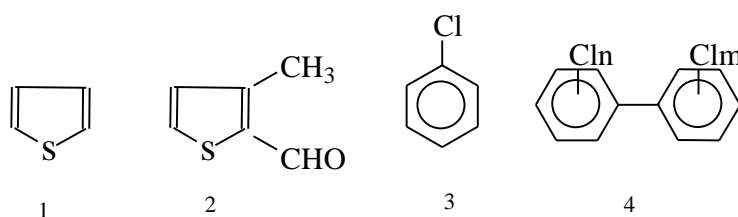


Рисунок 2- Модельные субстраты.

При электрическом разряде с применением внутренних электродов, в среде которых генерировались разряды, приводили углеводороды к деструкции с образованием водорода, сажи, ацетилена и других продуктов деструкции.

В исследуемых соединениях при воздействии электрических разрядов на подвижные электроды, погруженные в жидкость, возникают искровые разряды

разной силы. Сила разряда зависела в основном от накапливающихся в процессе работы продуктов электроэрозии (дисперсного металла и угля). При обработке в течение нескольких секунд появляются взвеси черного цвета, а в зоне разряда образуются пузыри газа, которые мгновенно выходят на поверхность. В процессе разряда наблюдалось повышение температуры реакционной смеси на 10 – 15 °С.

Фрагментация тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида под действием низковольтных электрических разрядов в жидкой фазе.

Жидкую фазу продуктов реакции тиофена анализировали при помощи ЯМР спектрометра. В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ. В спектре ¹³С ЯМР был обнаружен сигнал $CS_2\delta_C = 192,6$ м.д. ¹³С ЯМР-спектр приведен на рисунке 3.

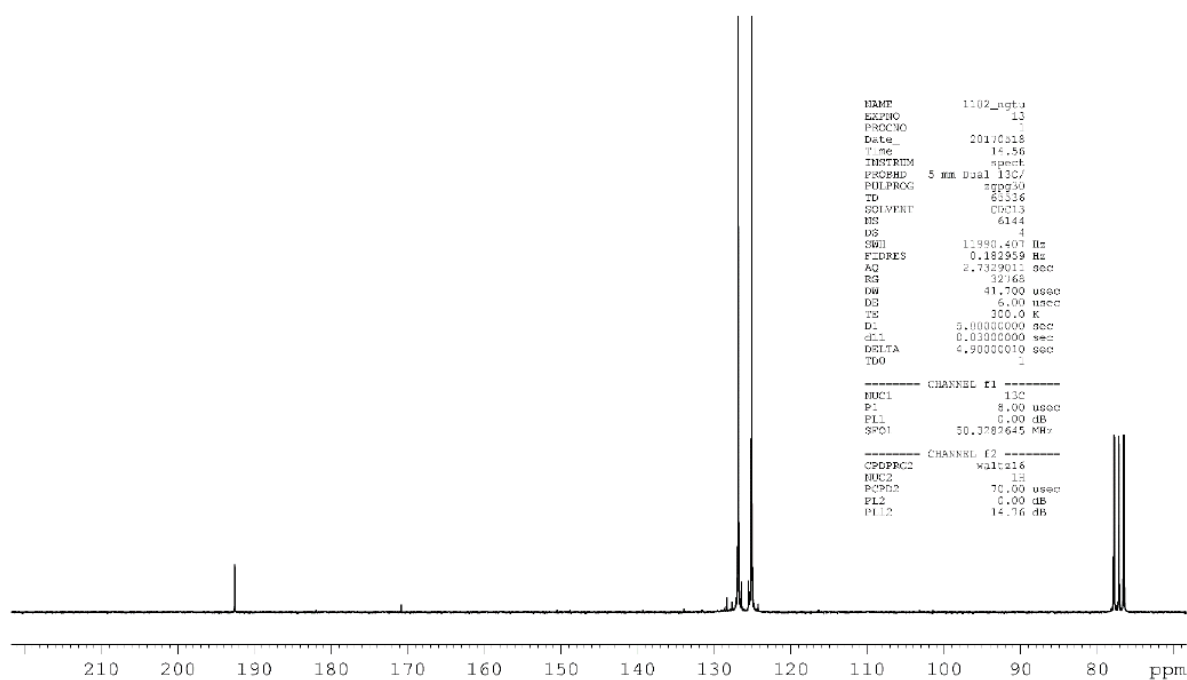


Рисунок 3- ¹³С ЯМР-спектр продуктов реакции тиофена после электрических разрядов. (Раствор жидкой фазы в CDCl₃).

На ЯМР-спектре четко отображается сигнал сероуглерода как основного продукта, однако для определения полного состава продуктов реакции необходимо провести анализ методом хромато-масс спектроскопии.

Анализ газовой части продукта осуществляли на хромато-масс спектрометре DSQII / Trace GC Ultra с массовым диапазоном 10–500 m/z. Данные приведены на рисунке 4 и 5.

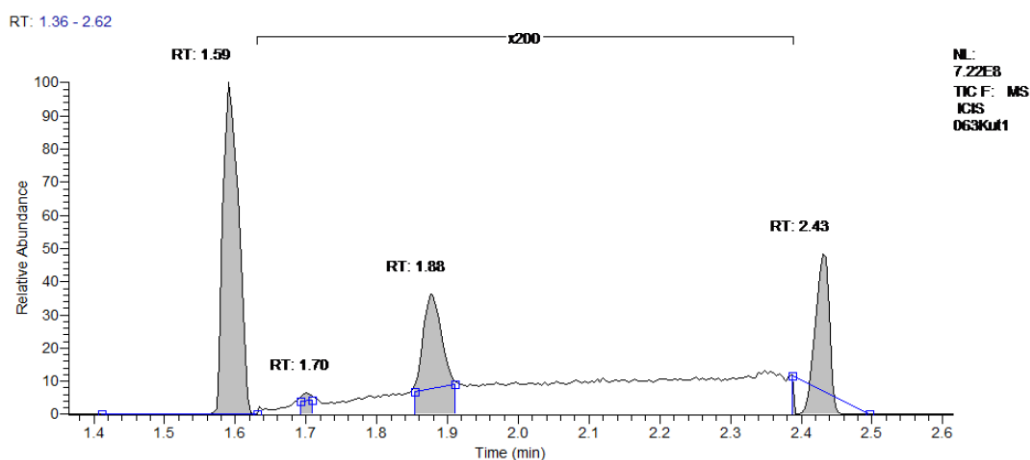


Рисунок 4- Хроматограмма продуктов в газовой части реакции тиофена при действии электрических разрядов:

1,59 - ацетилен, 1,7 - бутадиев, 1,88 - сероуглерод, 2,43 – тиофен.

Как видно из рисунка 4 основным продуктом в газовой фазе является ацетилен с небольшим содержанием бутадиев. Наличие сероуглерода в газовой фазе свидетельствует о том, что часть продуктов переходит в паровую фазу.



Рисунок 5- Хроматограмма газообразных продуктов реакции тиофена при действии электрических разрядов: водород.

Хроматографический анализ (рисунок 5) показал также водород в газовой части продуктов реакции.

Определение направления превращения заместителей в тиофене проведено на примере фрагментации 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида при действии низковольтных разрядов. Анализ газовой части продуктов реакции 3-метил-2-тиофенкарбок-альдегида осуществляли на хромато-масс спектрометре DSQII / Trace GC Ultra. Хроматограммы приведены на рисунках 6 и 7.

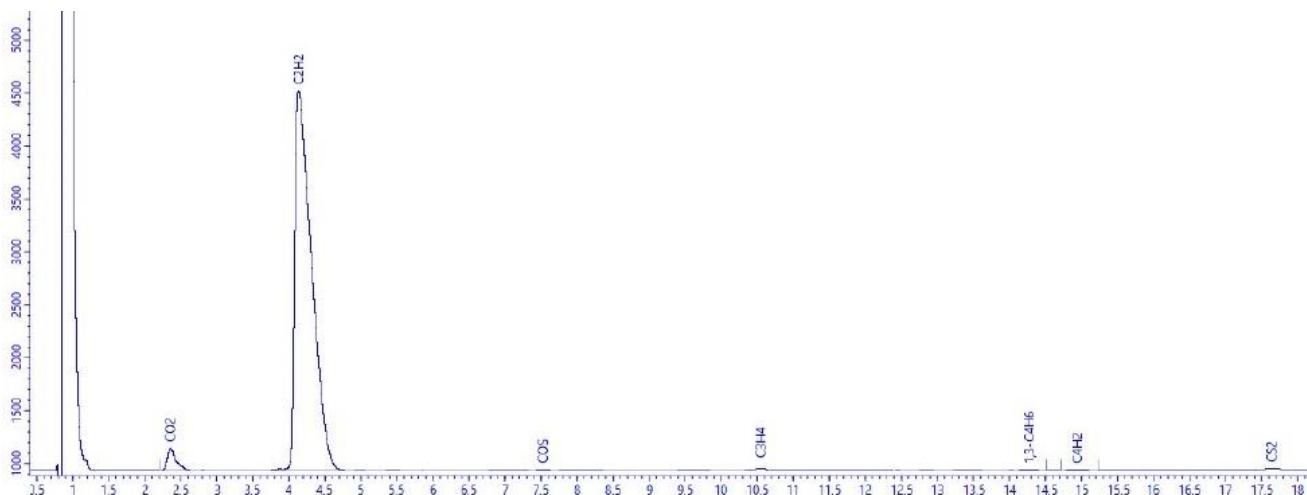


Рисунок 6- Хроматограмма продуктов в газовой части реакции 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида при действии электрических разрядов.

Было выявлено, что в газовой части образуется диоксид углерода, ацетилен, водород и следы карбонилсульфида, 1,2-диена (аллен), 1,3-бутадиена, диацетилена и сероуглерода.

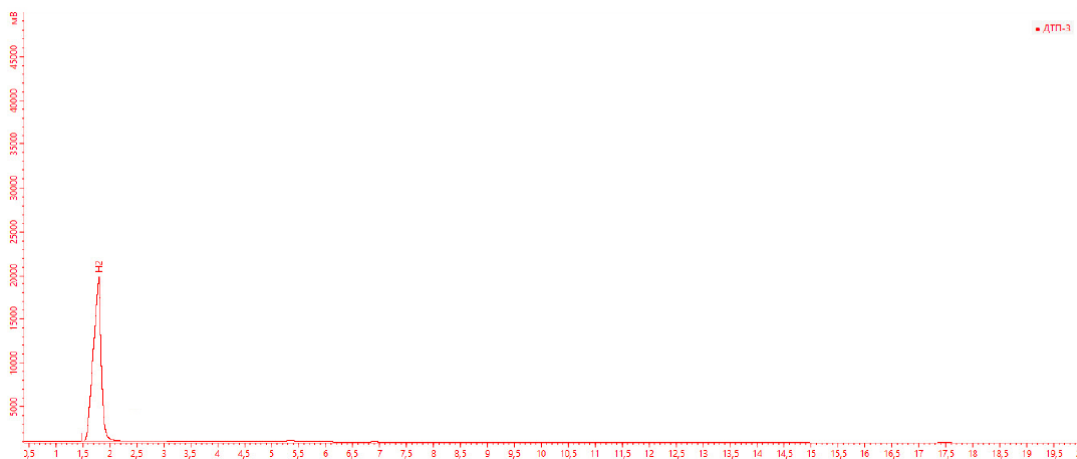


Рисунок 7- Хроматограмма продуктов в газовой части реакции 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида при действии электрических разрядов: водород.

По результатам анализа жидких компонентов реакции фрагментации 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида на хромато-масс спектрометре было выявлено, что продуктами реакции являются сероуглерод и следы бензола, тиюфена и метилтиюфена. Данные приведены на рисунке 8.

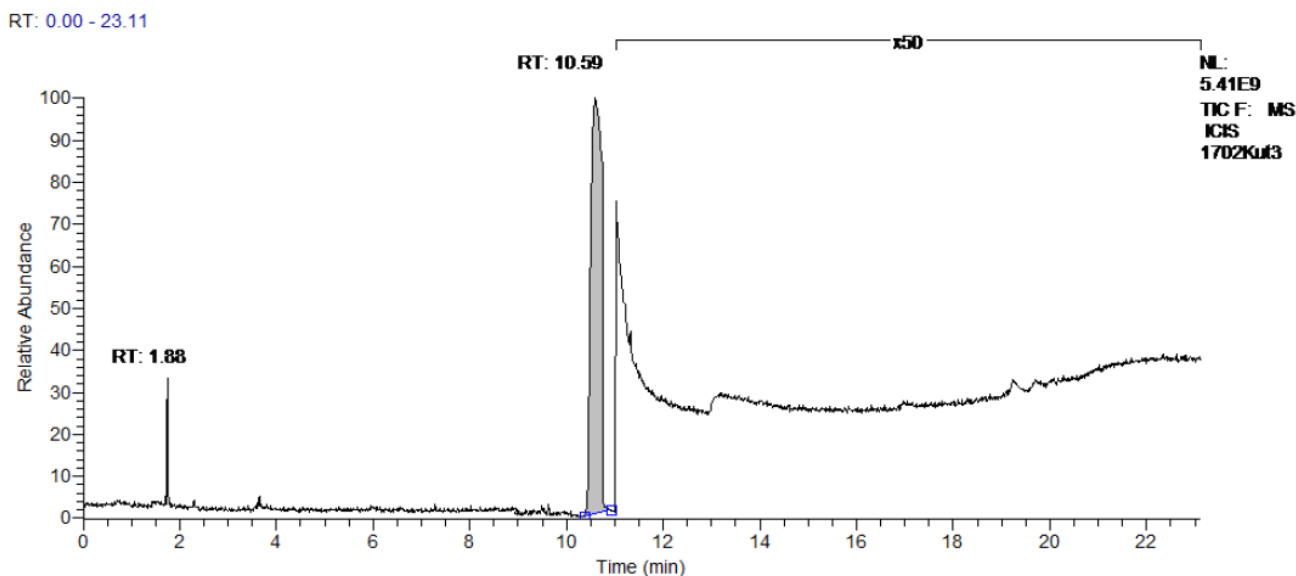


Рисунок 8- Хроматограмма продуктов в жидкой части реакции 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида при действии электрических разрядов:

1,88 - дисульфид углерода, 10,59- 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегид,
2,38 - бензол, 2,46 - тиюфен, 3,73 –метилтиюфен.

Фрагментация хлорбензола и полихлорированных бифенилов под действием низковольтных электрических разрядов в жидкой фазе.

Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа состава жидкофазных продуктов низковольтной электронно-индуцированной реакции хлорбензола в импульсном разряде приведены в таблице 1.

Результаты анализа газовой фазы хроматографическим методом показывают, что продуктами фрагментации в низковольтных разрядах являются ацетилен (98%) и бутадиен (2%). Твердая фаза состоит из сажи и хлоридов меди.

Таблица 1- Состав продуктов фрагментации хлорбензола при импульсных электрических разрядах, % масс

Продукты фрагментации	U, В		
	30	40	60
Бензол	59.1	34.2	38.2
Фенилацетилен	40.9	29.8	8.5
Нафталин	-	27.6	18.5
Антрацен	-	8.4	-
Винилнафталин	-	-	14.9
Хлорбифенил	-	-	19.9

Результаты хроматографического анализа газовой части продуктов показывают, что при превращении смеси конгенов совтол-10 образуются ацетилен, хлороводород и бутадиен. Данные анализа газовой фазы приведены на рисунке 9.

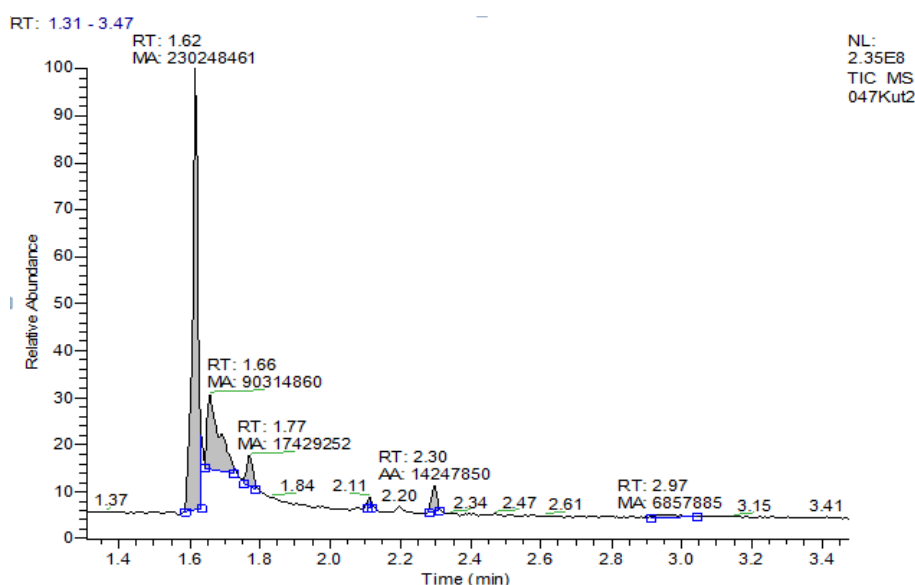


Рисунок 9- Хроматограмма продуктов в газовой части реакции ПХБ (совтол-10) при импульсных электрических разрядах.

Полный состав конгенов установлен в работе О. Н. Чупахина с сотр¹,

¹ Горбунова, Т.И. Полихлорбифенилы. Проблемы экологии, анализа и химической утилизации / Т. И. Горбунова, М. Г. Первова, О. Н. Забелина, В. И. Салоутин, О. Н. Чупахин. – М.: Красанд, –2011. – 400 с.

которая представляет самостоятельную задачу. В состав ПХБ входит 209 конгенов.

Результаты анализа адсорбированных веществ на поверхности продукта приведены в таблице 2. При этом элементный анализ показал, что массовая доля хлора в сухом остатке составляет 6,65 %. Экстракция сухого остатка уменьшала содержание хлора до 0,26 %. Результаты анализа проведенного по ГОСТ Р 53217-2008 «Определение содержания хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов» показали суммарное содержание конгенов ПХБ равное 907,3 мг/кг.

Состав адсорбированных веществ на поверхности продукта определяли хромато-масс-спектрометрическим методом прямого ввода.

Таблица 2- Состав адсорбированных веществ на поверхности продукта

Вещество	Молекулярный вес	Содержание, % мол. в исходной смеси Совтол - 10	Содержание, % мол. на поверхности продукта
Дихлорбензолы	145	4	-
Трихлорбензолы	180	8.2	17.8
Тетрахлорбензолы	214	0.3	0.9
Хлорбифенилы	188	0.1	1.9
Дихлорбифенилы	222	1.5	10
Трихлорбифенилы	256	9.9	24.2
Тетрахлорбифенил	290	15	17
Пентахлорбифенил	324	30	22.8
Гексахлорбифенил	358	29	5.1
Гептахлорбифенил	392	2	0.3

Анализ структуры² продукта проводился на электронном микроскопе высокого разрешения. На рисунке 10 представлена структура частиц сажи. По данным анализа полученная сажа имеет аморфную структуру с размером частиц менее 100 нм.

² Выражаю благодарность Александру Николаевичу Москвичеву за участие в установлении структуры

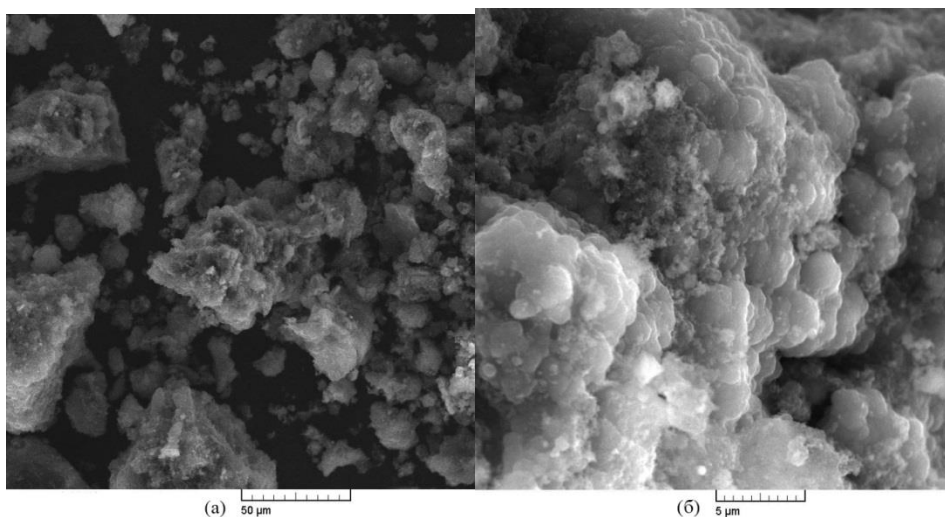


Рисунок 10- Структура частиц угля при увеличении:
 (а) увеличение 1.00 кх; (б) увеличение 8.02 кх.

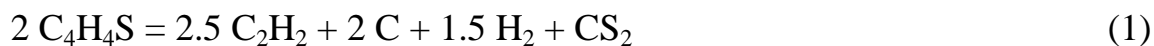
Сероуглерод в реакционной смеси определен газожидкостной хроматографией. Он является основным продуктом в жидкой фазе при превращении тиофена. В спектре ЯМР ^{13}C жидкой фазы проявился сигнал $\delta\text{C} = 192,6$ ppm, который принадлежит сероуглероду. Продукты реакции фрагментации 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида, найденные в газовой фазе: CS_2 , C_2H_2 , H_2 , C_4H_4 , CO_2 , C_4H_2 , метилацетилен (C_3H_4), COS. Продукты, обнаруженные в жидкой фазе при превращении 3-метил-2-тиофенкарбок-альдегида: CS_2 и в небольших количествах бензол, тиофен, метилтиофен. Основные продукты фрагментации приведены в таблице 3. Конверсия тиофена составила 34,3%. Конверсия 3-метил-2-тиофенкарбок-альдегида составила 39,5%. Конверсия субстратов не достигает 100% из-за наличия мертвых зон в реакторе, в которых соединения не подвергаются воздействию разрядов.

Таблица 3 Состав основных продуктов фрагментации, % масс

субстрат	CS_2	C_2H_2	H_2	сажа	CO_2	COS
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	45,2	37,8	2,2	14,6		
$\text{C}_6\text{H}_6\text{SO}$	30,1	24,7	2,7	22,8	17,4	0,2

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

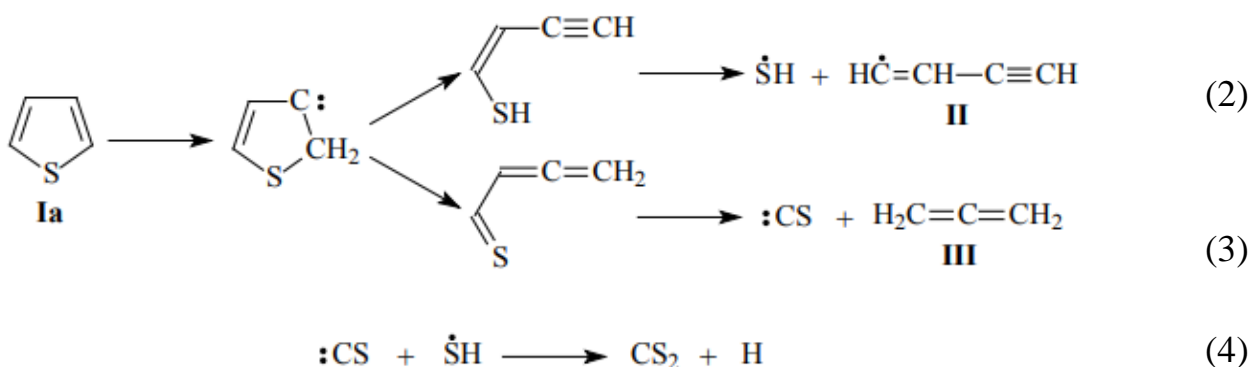
Если исключить вклад небольшого количества бутадиена (C_4H_6), баланс основных продуктов разложения тиофена описывается уравнением (1):

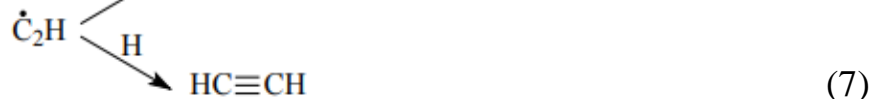


Вероятный механизм образования CS_2 представлен как результат рекомбинации свободного радикала $\dot{S}H$ и частицы типа карбена $:CS$, которые генерируются по уравнению (2) и (3) схемы 1. Экспериментальные результаты в принципе не противоречат этой схеме. Действительно, миграция водорода характеризуется как самый низкий энергетический путь для начала процесса фрагментации (312,08 кДж/моль) по сравнению с непосредственным расщеплением связей C-C (559,27 кДж/моль), C-S (371,43 кДж/моль), C-H (495,34 кДж/моль). Свободный радикал II, по-видимому, в основном ответственен за образование ацетилена, углерода (сажи) и водорода

Аллен III не обнаружен среди продуктов фрагментации. Вероятно, он претерпевает превращения в соответствии с реакцией (8) в карбены которые могут в результате рекомбинации давать этилен, но этилен не был обнаружен в продуктах реакции. Мы предполагаем, что дальнейший путь преобразования $:CH_2$ является образование сажи и водорода в соответствии с реакцией (9). Свободный радикал \dot{C}_2H может вовлекаться в процесс рекомбинации с водородом, приводя к ацетилену.

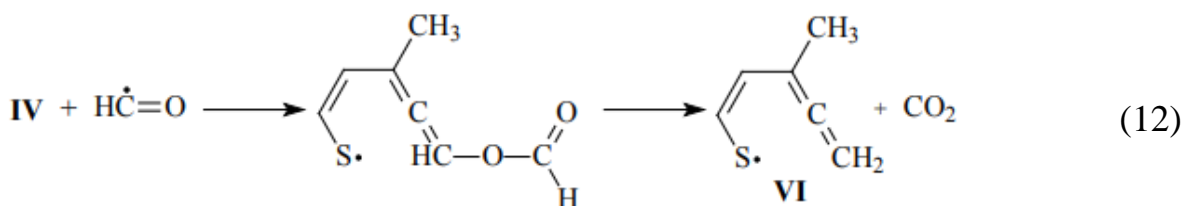
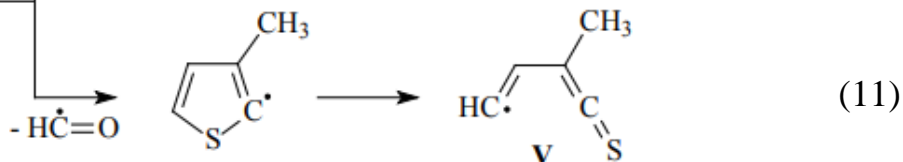
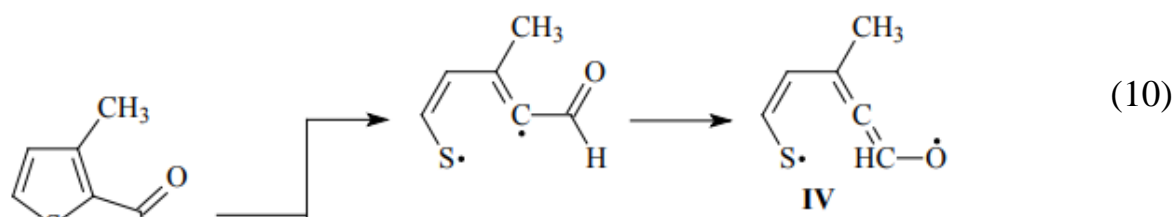
Схема 1

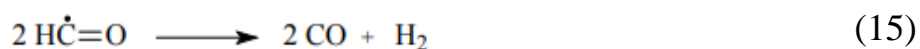




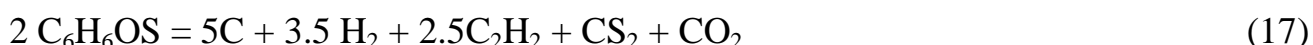
Направление фрагментации соединений можно оценивать по его массе спектра. Масс-спектр 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида отображает следующие сигналы: $m/z = 126$ (87%; $\text{M}^{\bullet+}$), 125 (100%, $\text{M}^{\bullet+} - \text{H}$), 97 (50%; $\text{M}^{\bullet+} - \text{HCO}$), 69 (21%, $\text{M}^{\bullet+} - \text{C}_2\text{H}_5$), 45 (48%, $\text{M}^{\bullet+} - \text{C}_5\text{H}_5\text{O}$). Таким образом, формил радикал может легко оторваться от Ib. Далее он может подвергаться трансформации в соответствии с реакциями (13 – 16) (схема 2). Однако глиоксаль и формальдегид не были обнаружены в продуктах реакции. Вероятно, превращение формильного радикала протекает в соответствии с реакцией (15) с дополнительной рекомбинацией с образованием CO_2 и C . Механизм преобразования радикалов V и VI аналогичен механизму их образования из метилтиофена.

Схема 2





Если исключить вклад минорных продуктов, балансовое уравнение фрагментации производного тиофена Ib опишется уравнением:



Полученные результаты показывают, что фрагментация тиофена и 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида возможна при низких напряжениях и температуре. Влияние заместителя является очевидным из состава продуктов и предлагаемого вероятного механизма. При превращении 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида по сравнению с тиофеном образуются более длинноцепочечные соединения: C_4H_2 (1,1%), C_3H_4 (0,6%), C_4H_4 (0,4%). При превращении тиофена образуется небольшое количество C_4H_6 (0,2%). Формильная группа при превращении 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида несколько уменьшает образование сероуглерода из-за образования карбонилсульфида.

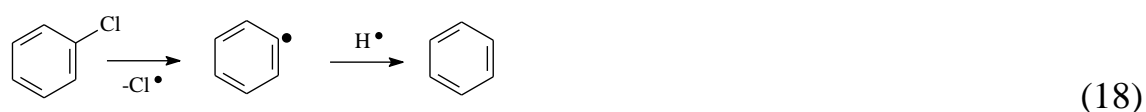
Таким образом, реакцию фрагментации при низковольтных разрядах в жидкой среде обеспечивает возможность органосульфидов при температурах, близких к окружающей среде. Следовательно, действие жидкофазных разрядов можно использовать в нефтехимической промышленности для обессеривания нефтепродуктов в качестве альтернативы гидроочистке, которую проводят при высоких температурах.

Результаты анализа жидких продуктов хлорбензола показывают, что при импульсных электрических разрядах происходит дегалогенирование хлорбензола с частичной деструкцией и образованием новых соединений.

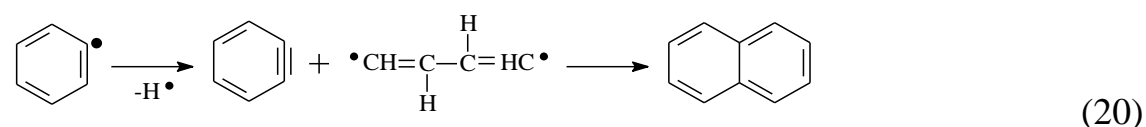
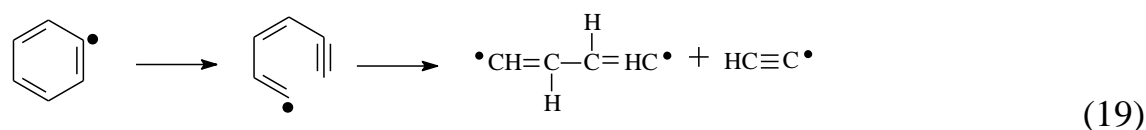
Следовательно, импульсные электрические разряды можно использовать как метод для дегалогенирования хлорорганических соединений.

На основе выявленных направлений превращения хлорбензола можно предположить вероятный механизм фрагментации хлорированных бензолов при действии низковольтных разрядов.

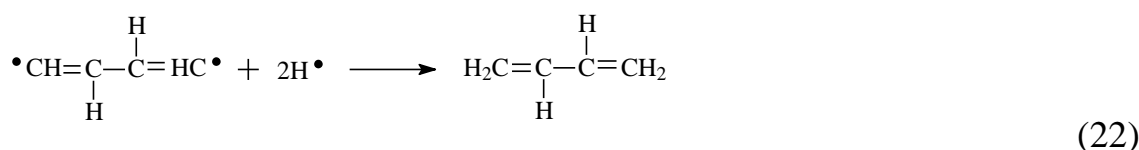
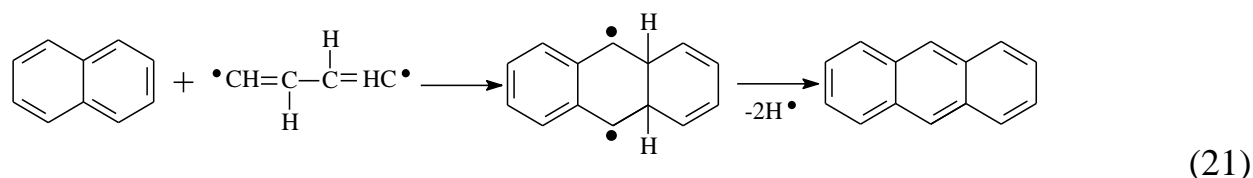
В первой стадии процесса при электрических разрядах наиболее вероятен разрыв связи C-Cl в ароматическом кольце. Рекомбинация полученного фенильного радикала с водородом приводит к образованию основного продукта – бензола.

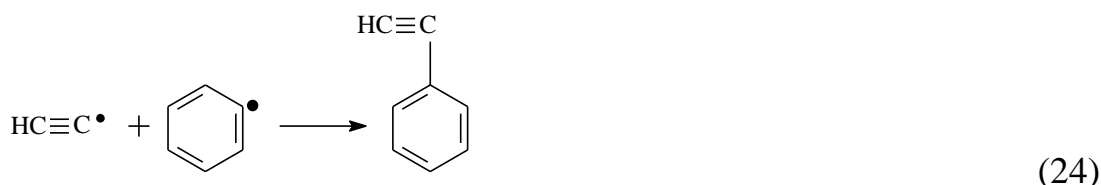


Наряду с этим направлением образующийся фенильный радикал может претерпевать каскадную деградацию по типу бета-распада с последующей рекомбинацией и переносом свободнорадикальных фрагментов:

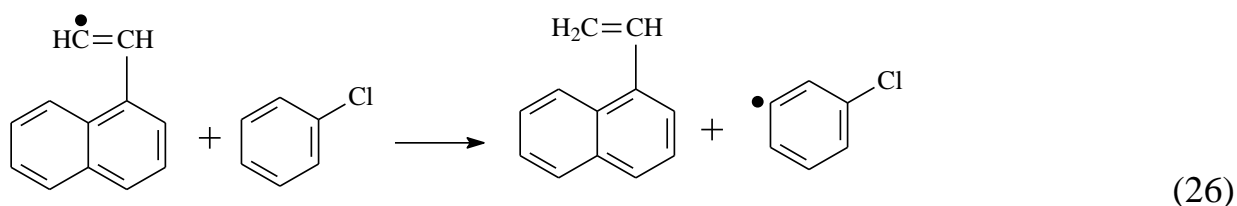
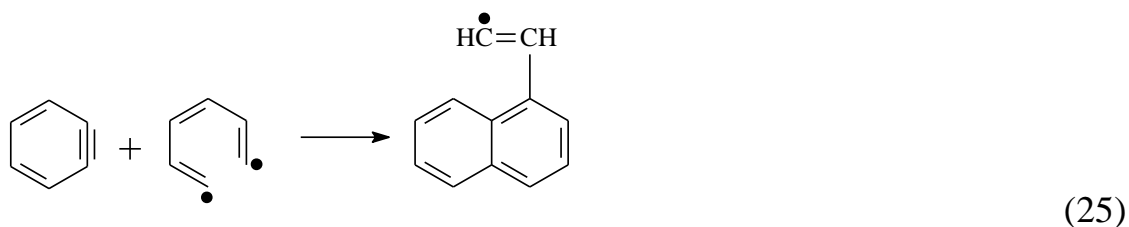


Возникновение и рост молекул полиядерного типа, вероятно, происходит за счет присоединения бирадикала к ароматическим соединениям в зоне разряда. Выделяющийся в ходе реакции водород участвует в реакциях рекомбинации с этинилрадикалом и с бирадикалом дивинила:

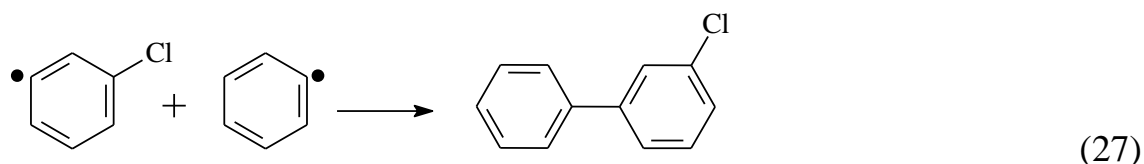




Трансформация хлорбензола в винилнафталин свидетельствует о возможности реализации разрядно-индуцированного канала с участием ариана в конденсации с бензолом, образующимся на первой стадии процесса дехлорирования хлорбензола, или бирадикалом, образующимся при распаде бензола. В условиях импульсного разряда молекула бензола также претерпевает трансформацию с разрывом связи С-С и последующим образованием бирадикала, который вовлекается в реакцию с арином, приводя к винилнафталину:



Предложенная схема образования винилнафталина косвенно подтверждается реализацией канала превращения хлорбензола в хлорибифенил, который реализуется только при напряжении 60 В (см. табл. 1):



Таким образом, полученные результаты по фрагментации хлорбензола при действии низковольтных электрических разрядов представляют интерес как основа энергоэффективной технологии рациональной переработки углеводородов и их производных, а также полихлорированных бифенилов в востребованные продукты.

Данные по составу газовой среды продуктов реакции ПХБ (совтол-10) (Рисунок 9) показали, что основным продуктом газовой фазы является ацетилен и хлороводород. Результаты анализа сухого остатка показали, что металл при электрическом разряде диспергирует с образованием активной площади, связывая образовавшийся хлор и хлороводород, о чем свидетельствует небольшой пик хлороводорода и наличие хлора в сухом осадке. Образовавшийся углерод имеет разветвленную поверхность (рисунок 10), в порах которой остается ПХБ (таблица 2), что осложняет его полную деградацию без дополнительных мер. Нами разработан эффективный метод исчерпывающего удаления хлорсодержащих адсорбированных конгенов, основанный на экстракционном процессе.

Отсутствие диоксинов в полученных продуктах реакции при полном превращении ПХБ в сухой остаток с дальнейшей экстракцией открывает перспективу применения формируемого принципа для создания технологии переработки полихлорированных бифенилов и других полихлорированных отходов в востребованные и безопасные продукты.

Выводы

1. Создан новый энергоэффективный принцип стимулирования индуцированных химических реакций, заключающийся в воздействии на реакционную систему низковольтными импульсными разрядами в жидкой среде. В разработанном принципе сопряжены два процесса: генерирование низковольтных импульсных электрических разрядов и индуцированное химическое превращение субстратов реакционной системы.

2. Генерируемые низковольтные электрические разряды в жидкой среде диэлектриков как метод экстремального воздействия на вещество отличается высокой управляемостью, обуславливаемой быстрой и эффективной закалкой локально возникающих в каналах пробоя микросодержащих реакционных частиц жидкой средой, температура которой составляет 20-25⁰С. Такой принцип обеспечивает быстрый «сброс» энергии реакционных

фрагментов в ходе их релаксации и повышение селективности индуцированных процессов.

3. Впервые определены направления реагирования хлорбензола как модели конгенера полихлорбифенила при действии низковольтных электрических разрядов. Установлено, что основными продуктами реакции в жидкой фазе является бензол, фенилацетилен, нафталин, винилнафталин и антрацен. При напряжении 60 В импульсные разряды приводят к образованию хлорбифенила. В газовой части содержится ацетилен и водород, твердой фазе - наноразмерный углерод. Полученные результаты превращения хлорбензола явились основой при подборе условий переработки (утилизации) полихлорбифенила действием низковольтных импульсных разрядов в востребованные вещества (ацетилен, водород и сажа).

4. При действии низковольтных импульсных разрядов на жидкий тиофен получает развитие индуцированная реакция фрагментации. Основными продуктами реакции являются ацетилен, сероуглерод и бутадиен. Газообразные и легкокипящие соединения концентрируются в основном в сборнике газа. Более тяжелые продукты реакции остаются в реакторе (в жидкой фазе). Полученные результаты указывают на возможность применения разрабатываемых принципов для очистки нефтепродуктов от серосодержащих соединений.

5. Выявлена судьба заместителей в тиофене при фрагментации 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида при действии низковольтных разрядов. Судя по продуктам реакции, карбоксильная группа отщепляется в первую очередь в виде CO_2 и COS . Метильная группа наиболее вероятно отщепляется одновременно с разрывами связей C-S и C-H ароматического остова, приведя к образованию тиофена, ацетилена, сероуглерода и бутадиена.

6. Предложен вероятный механизм деградации хлорбензола и полихлорбифенила и фрагментации 3-метил-2-тиофенкарбоксальдегида и тиофена с учетом энергии разрядов, генерируемых низковольтными импульсными разрядами.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Бодриков, И. В. Низковольтная электронно-индуцированная реакция хлорбензола в жидкой фазе / И. В. Бодриков, А. М. Кутьин, Е. Ю. Титов, Д. Ю. Титов, **Р. Р. Газизуллин** // Химия высоких энергий .— 2017 .— №1. — С. 64-68.
Bodrikov, I. V. Low-Voltage Electron-Induced Reaction of Chlorobenzene in Liquid Phase / I. V. Bodrikov, A. M. Kut'in, E. Yu. Titov, D. Yu. Titov, and **R. R. Gazizullin** // High Energy Chemistry, –2017. –Vol. 51. –No. 1. –P. 60-64.
2. Титов, Е. Ю. Установка генерации низковольтных разрядов в жидких диэлектрических средах / Е. Ю. Титов, Д. Ю. Титов, И. В. Бодриков, А. М. Кутьин, Ю. А. Курский, **Р. Р. Газизуллин** // Химия высоких энергий. –2018. –№ 6. том 52.–С. 501-502.
Titov, E. Yu. A Device for Generation of Low-Voltage Discharges in Liquid Dielectric Media / E. Yu. Titov, D. Yu. Titov, I. V. Bodrikov, A. M. Kut'in, Yu. A. Kurskii, **R. R. Gazizullin** // High Energy Chemistry. –2018. –V. 52. –No. 6. –P. 512–513.
3. Бодриков, И. В. Способ утилизации смеси хлорбензолов и полихлорбифенилов / И. В. Бодриков, А. М. Кутьин, Е. Ю. Титов, Д. Ю. Титов, **Р. Р. Газизуллин**, В. Ю. Хатьков, С. А. Поднебеснов. // патент № 2016134334 от 22.08.2016.
4. **Газизуллин, Р.Р.** Электронно-индуцированные реакции деградации и дехлорирования хлорированных углеводородов / И.В. Бодриков, А.М. Кутьин, Е.Ю. Титов, Д.Ю. Титов, **Р.Р. Газизуллин** // Будущее технической науки. –Н. Новгород, –2016.
5. **Газизуллин, Р.Р.** Жидкофазная электронно-индуцированная карбонизация полихлорированных бифенилов в низковольтных разрядах / Е.Ю. Титов, **Р.Р. Газизуллин** // 21-я сессия молодых ученых. –Н. Новгород, –2016.