

Научная статья

УДК 544.556.1

doi: 10.17223/24135542/27/4

Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора

**Алена Валерьевна Лещик¹, Андрей Николаевич Очередыко²,
Сергей Владимирович Кудряшов³, Андрей Юрьевич Рябов⁴,
Татьяна Васильевна Петренко⁵**

^{1, 2, 3, 4, 5} Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия

¹ ms.leshchik7@gmail.com

² andrew@ipc.tsc.ru

³ s.v.kudryashov@gmail.com

⁴ andrey@ipc.tsc.ru

⁵ uvikon@ipc.tsc.ru

Аннотация. Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол воздухом в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия. Установлено, что контроль температуры реактора в процессе окисления бензола в плазме барьерного разряда целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции. Предложен возможный механизм процесса.

Ключевые слова: барьерный разряд, фенол, прямое окисление бензола

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

Для цитирования: Лещик А.В., Очередыко А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Петренко Т.В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом: влияние температуры реактора // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2022. № 27. С. 54–62. doi: 10.17223/24135542/27/4

Original article

doi: 10.17223/24135542/27/4

Direct oxidation of benzene to phenol in a barrier discharge reactor: effect of reactor temperature

**Alena V. Leshchik¹, Andrey N. Ochered'ko², Sergey V. Kudryashov³,
Andrey Yu. Ryabov⁴, Tat'yana V. Petrenko⁵**

*^{1, 2, 3, 4, 5} Science Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

¹ ms.leshchik7@gmail.com

² andrew@ipc.tsc.ru

³ s.v.kudrjashov@gmail.com

⁴ andrey@ipc.tsc.ru

⁵ uvikon@ipc.tsc.ru

Abstract. In this study, the influence of the reactor temperature on the main parameters of the benzene oxidation process in a barrier discharge was studied. When treated at atmospheric pressure plasma, are formed a liquid product and a precipitate. The resulting products were analyzed by GC, GC-MS, IR-spectroscopy and NMR. The results showed that under increase in the temperature of the plasma-chemical treatment of benzene leads to a decrease in the content of diatomic phenols in the reaction products.

Keywords: barrier discharge, phenol, direct oxidation of benzene

Acknowledgments: The work was carried out within the framework of the state task of the Institute of Chemical Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project FWRN-2021-0003).

For citation: Leshchik, A.V., Ochered'ko, A.N., Kudryashov, S.V., Ryabov, A.Yu., Petrenko T.V. Direct oxidation of benzene to phenol in a barrier discharge reactor: effect of reactor temperature // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2021, 27, 54–62. doi: 10.17223/24135542/27/4

Введение

Фенол является одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза, в настоящее время ~ 95% мирового объема фенола производится по кумольному методу. К преимуществу этого метода относят то, что наряду с фенолом образуется ацетон. Конверсия кумола в полезные продукты не превышает 5%, селективность по фенолу ~ 95% [1]. Однако высокие экономические затраты на проведение процесса заставляют исследователей искать новые пути получения фенола. Перспективным направлением считается прямое окисление бензола в фенол. Наряду с каталитическими способами активно разрабатываются плазмохимические методы [2, 3].

В работе [2] показана принципиальная возможность получения фенола из бензола с использованием барьерного разряда (БР). Однако исследователи отмечают, что окисление бензола всегда сопровождается образованием отложений на поверхности электродов реактора, что существенно снижает селективность процесса и делает энергозатраты на получение фенола неоправданно высокими. Это способствовало тому, что основной фокус исследований сместился на разработку процессов очистки промышленных газов от примеси бензола [4]. Причиной низкой селективности плазмохимических процессов в первую очередь является отсутствие эффективного канала вывода продуктов реакции из зоны действия разряда, а также недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в электрических разрядах.

Авторами предложен способ увеличения селективности плазмохимических реакций с участием органических соединений в БР, заключающийся в подавлении процесса их полимеризации на поверхности электродов

реактора [5, 6]. БР возбуждается между электродами, покрытыми стекающей по ним пленкой из жидкого углеводорода (УВ) или воды. Образующиеся под действием БР продукты реакции растворяются в пленке и эффективно удаляются из разрядной зоны реактора, не подвергаясь дальнейшим превращениям.

В данной работе представлены результаты экспериментов по прямому окислению бензола в фенол воздухом в БР. Использование воздуха в качестве окислителя представляло интерес как с практической точки зрения, поскольку он дешевле кислорода, так и для выявления особенностей механизма окисления бензола.

Эксперименты проведены на установке, которая подробно описана в работах [5, 6]. Анализ состава продуктов реакции проводился с использованием хроматографа HP 6890 и хромато-масс-спектрометра Termo Scientific DFS.

Качественный анализ продуктов реакции с высокой молекулярной массой и твердых продуктов выполнен на ЯМР-Фурье спектрометре Bruker AVANCE AV300, ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700. УФ-спектры регистрировали на UV/VIS-спектрофотометре UVIKON 943. Элементный анализ проводили на приборе Vario EL Cube.

Поверхность и размеры твердых образцов исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D, вес измерен с помощью лабораторных электронных весов Sartorius RC 210P.

Конверсия бензола (X , мас. %) рассчитана по формуле

$$X = \frac{M_{\text{прод}}}{M} \times 100\%,$$

где $M_{\text{прод}}$ – масса продуктов реакции, мг; M – масса исходного углеводорода, мг.

Содержание продуктов реакции в послереакционной смеси (S , мас. %) определено по выражению

$$S = \frac{M_i}{M_{\text{прод}}} \times 100\%,$$

где M_i – масса i -го продукта реакции, мг.

Энергетические затраты на превращение исходного углеводорода (P , кВт·ч/кг) рассчитаны по формуле

$$P = \frac{Wt}{M_{\text{прод}}},$$

где W – активная мощность разряда, Вт; t – продолжительность эксперимента, с.

Методики регистрации электрических параметров разряда и расчета активной мощности подробно описаны в работах [5, 6].

Во всех экспериментах объемный расход бензола составлял 0,26 см³/мин, кислорода (воздуха) – 60 см³/мин, время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора – 10,5 с. Температура стенок реактора – 20°C, давление – атмосферное. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не

превышала 10 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР составляла 1,8 Вт.

Результаты и их обсуждение

В условиях эксперимента начальная концентрация бензола в исходной смеси контролировалась изменением температуры стенок реактора. Температуру регулировали в пределах от 10 до 40°C, что соответствовало диапазону начальных концентраций бензола в исходной смеси $2,0 \cdot 10^{-4}$ – $7,3 \cdot 10^{-4}$ г/см³.

Окисление бензола в БР воздухом сопровождается образованием фенолов различного строения. Основным продуктом окисления является фенол (до 80 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон), также обнаружены пирокатехин, *o*-гидроксибифенил, бифенил и другие соединения (рис. 1).

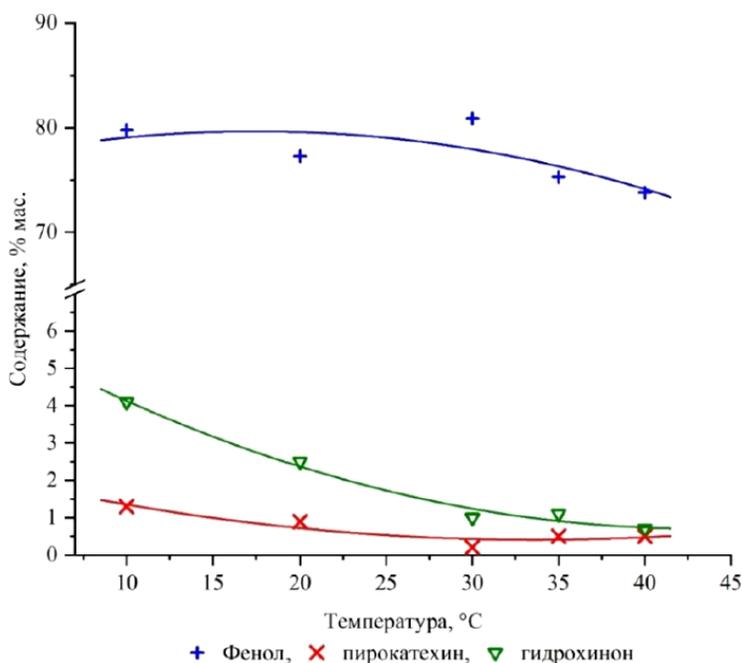


Рис. 1. Температурная зависимость содержания основных продуктов окисления бензола при его окислении воздухом в БР

В результате экспериментов установлено, что в исследуемом диапазоне температур конверсия бензола возрастает с 0,4 до 0,5 мас. %, что соответствует энергозатратам на его превращение ~ 30 и 25 кВт·ч/кг. При самой низкой температуре реактора в смеси продуктов окисления бензола содержание двухатомных фенолов больше, чем при самой высокой температуре исследованного диапазона (см. рис. 1). В частности, содержание гидрохинона возрастает в 4 раза.

Окисление бензола воздухом сопровождается образованием осадка, количество которого не превышает 13 мас. % относительно продуктов, собираемых в виде раствора в бензоле. На рис. 2 приведены изображения осадка, полученные на электронном микроскопе. Осадок представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм.

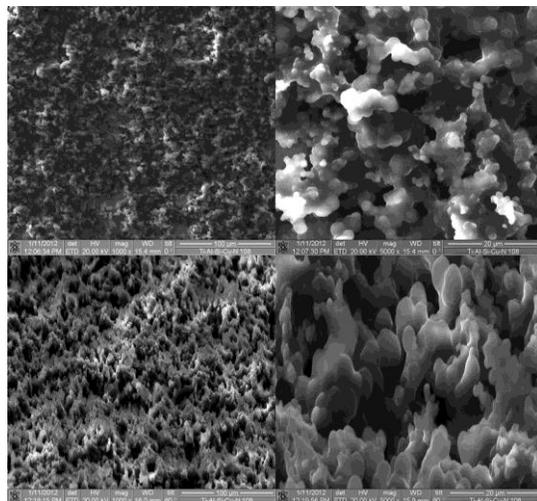


Рис. 2. Осадок, образовавшийся при окислении бензола воздухом (электронный микроскоп)

Для исследования осадков использовались оптические методы, элементный анализ и анализ литературных данных, а также ЯМР ^1H - и ^{13}C -спектроскопия. Было установлено, что в молекулярной структуре осадка содержатся фенольные и карбонильные группы. Так, в осадке были обнаружены гидрохинон и ризорцин, что можно объяснить их плохой растворимостью в бензоле. Также обнаружены фенохинон и полигидрохинон, которые могли образоваться при дальнейшем окислении двухатомных фенолов. Помимо этого, по результатам элементного анализа в состав осадка, полученного в среде воздуха, кроме вышеперечисленных соединений входит соединение, содержащее азот. Наличие полосы поглощения в УФ-спектрах осадка характерно как для аминифенолов, так и нитрозофенолов.

Несмотря на меньшее содержание кислорода в воздухе и снижение конверсии бензола при его окислении воздухом в БР содержание фенола в составе продуктов окисления бензола незначительно возрастает. Этот факт невозможно объяснить только с точки зрения более низкой концентрации кислорода в воздухе, поскольку из данных о плазмохимическом синтезе озона из воздуха известно и о влиянии на процесс содержащегося в воздухе азота [7].

Полученные результаты исследования процесса окисления бензола в плазме БР позволяют предположить вероятный механизм образования фенола.

Из данных о реакциях в низкотемпературной плазме известно, что инициирование химических превращений при этом происходит при воздействии

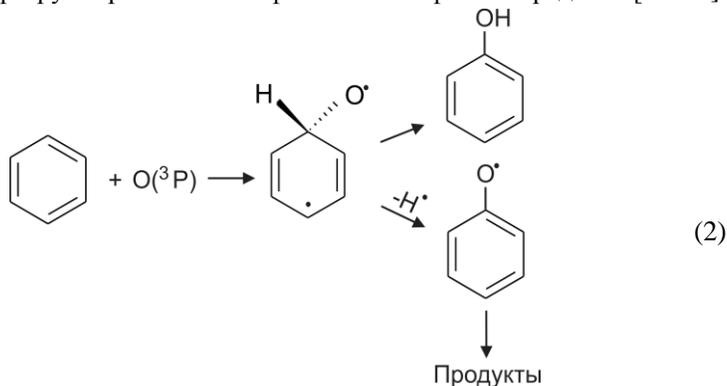
электронов разряда на молекулы исходной смеси [4, 7]. Затем частицы, образовавшиеся на стадии разрядного инициирования реакции, участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием стабильных продуктов.

Анализ потерь энергии электронов БР при столкновении с молекулами исходной парогазовой смеси позволяет оценить состав частиц, образовавшихся на стадии разрядного инициирования реакции, и дальнейшее направление ее протекания [8–11].

Под действием БР молекулы кислорода диссоциируют преимущественно с образованием атомарного кислорода в основном состоянии $O(^3P)$ [3]:



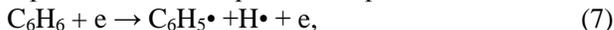
Присоединение образовавшегося атомарного кислорода к углеродному атому двойной связи молекулы бензола приводит к образованию аддукта, который затем перегруппировывается в фенол либо в фенокси радикал [12–14]:



Как следует из данных работы [3], нельзя исключать образование фенола и по радикально-цепному механизму:



Кроме того, согласно данным работы [12], молекула бензола из электронно-возбужденного состояния может диссоциировать с преимущественным образованием фенильного радикала и атомарного водорода:



который при взаимодействии с кислородом также может давать фенол по реакциям (3)–(5) или другие обнаруженные продукты [12–14].

Образование осадка при окислении бензола воздухом, вероятно, можно связать с дополнительным каналом превращения аддукта атомарного кислорода и бензола, приводящим к его деструкции. При этом, исходя из ранее сделанного авторами предположения о механизме окисления пропилена [5], где показано, что возбужденные молекулы азота влияют на содержание продуктов его окисления, в том числе на направление изомеризации аддукта пропилена и атомарного кислорода, можно предположить, что реакция возбужденных молекул азота с аддуктом атомарного кислорода и бензола и

есть тот дополнительный канал его превращений, который приводит к образованию отличных от фенола продуктов и осадка.

В целом эффект образования осадка при окислении бензола воздухом представляет интерес для выяснения особенностей механизма окисления ароматических углеводородов и получения новых данных о процессах самоорганизации в БР, но негативно влияет на возможные практические применения в будущем.

Заключение

Таким образом, контроль температуры реактора в процессе окисления бензола воздухом в плазме БР целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции. Окисление бензола сопровождается образованием незначительного количества осадка. Осадок представляет собой агрегаты из сферических частиц диаметром 1–5 мкм, содержит фенольные и карбонильные группы и обладает сложной структурой. Предложен возможный механизм прямого окисления бензола в БР, согласно которому образование фенола происходит преимущественно в результате присоединения атомарного кислорода, образовавшегося под действием электронов БР, к двойной связи бензола.

Полученные экспериментальные данные показывают принципиальную возможность разработки новых экологически чистых методов получения фенола из бензола с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы электрических разрядов, например БР.

Список источников

1. Schmidt R.J. Industrial catalytic processes – phenol production // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 280. № 1. P. 89–103.
2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., Tosi P. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. role of radical and ionic routes // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A 110. P. 7841–7847. doi: 10.1021/jp062406p
3. Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., Das T.N. Variable products in dielectric-barrier discharge assisted benzene oxidation // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. P. 693–698.
4. Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., Tosi P., Dilecce G., De Benedictis S. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4 (5). P. 548–555.
5. Kudryashov S., Ocheredyko A., Ryabov A., Shchyogoleva G. Oxidation of Propylene with Oxygen and Air in a Barrier Discharge in the Presence of Octane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2011. V. 31. P. 649–661.
6. Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. Art. 025205.
7. Kogelschatz U. Effect of Electron and/or Ion Nonthermality on Dust Acoustic Wave Propagation in a Complex Plasma in Presence of Positively Charged Dust Grains Generated by Secondary Electron Emission Process // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. P. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385
8. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann Equation to Obtain Electron Transport Coefficients and Rate Coefficients for Fluid Models // *Plasma Sources Science and Technology.* 2005. V. 14. P. 722–733.

9. Viehland database // LXCat team. 2022. URL: <https://nl.lxcat.net/contributors/>
10. Sanches I.P., Sugohara R.T., Rosani L., Lee M.T., Iga I. Cross sections for elastic electron collisions on two hydrocarbon compounds: *n*-butane and benzene in the intermediate-energy range // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2008. V. 41. Art. 185202.
11. Bettoga M., Winstead C., McKoy V. Elastic scattering of low-energy electrons by benzene // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112 (20). P. 8806–8812.
12. Cvetanovic R.J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen O(³P) with unsaturated hydrocarbons // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1987. V. 16. P. 261–326.
13. Taatjes C.A., Osborn D.L., Selby T.M. [et al.] Products of the Benzene + O(³P) Reaction // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114 (9). P. 3355–3370.
14. Nguyen T.L., Peeters J., Vereecken L. Theoretical reinvestigation of the O(³P) + C₆H₆ reaction: Quantum chemical and statistical rate calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. № 19. P. 3836–3849.

References

1. Schmidt R.J. Industrial catalytic processes – phenol production // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 280. № 1. P. 89–103.
2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., Tosi P. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. role of radical and ionic routes // *J. Phys. Chem.* 2006. V. A 110. P. 7841–7847. doi: 10.1021/jp062406p
3. Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., Das T.N. Variable products in dielectric-barrier discharge assisted benzene oxidation // *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 178. P. 693–698.
4. Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., Tosi P., Dilecce G., De Benedictis S. Chemical processes in the atmospheric pressure plasma treatment of benzene // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4 (5). P. 548–555.
5. Kudryashov S., Ochered'ko A., Ryabov A., Shchyogoleva G. Oxidation of Propylene with Oxygen and Air in a Barrier Discharge in the Presence of Octane // *Plasma Chemistry and Plasma Processing.* 2011. V. 31. P. 649–661.
6. Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. A new approach to the non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. Art. 025205.
7. Kogelschatz U. Effect of Electron and/or Ion Nonthermality on Dust Acoustic Wave Propagation in a Complex Plasma in Presence of Positively Charged Dust Grains Generated by Secondary Electron Emission Process // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. P. 1–46. doi: 10.1023/A:1022470901385
8. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. Solving the Boltzmann Equation to Obtain Electron Transport Coefficients and Rate Coefficients for Fluid Models // *Plasma Sources Science and Technology.* 2005. V. 14. P. 722–733.

Сведения об авторах:

Лещик Елена Валерьевна – аспирант, ведущий инженер, Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: ms.leshzhichik7@gmail.com

Очередько Андрей Николаевич – науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Кудряшов Сергей Владимирович – д-р хим. наук, гл. науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: s.v.kudrjashov@gmail.com

Рябов Андрей Юрьевич — науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Петренко Татьяна Васильевна – науч. сотр., Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия. E-mail: uvikon@ipc.tsc.ru

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Leshchik Alena V. – PhD student, leading engineer, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: ms.leshchik7@gmail.com

Ochered'ko Andrey N. – sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Kudryashov Sergey V. – Doctor of Chemical Sciences, ch. sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: s.v.kudryashov@gmail.com

Ryabov Andrey Yu. – scientific director. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: andrey@ipc.tsc.ru

Petrenko Tat'yana V. – sci. employee, Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia. E-mail: uvikon@ipc.tsc.ru

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 15.05.2022; принята к публикации 09.09.2022
The article was submitted 15.05.2022; accepted for publication 09.09.2022*