———— ПЛАЗМОХИМИЯ ———

УДК 544.556.1

ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ В РЕАКТОРЕ С БАРЬЕРНЫМ РАЗРЯДОМ

© 2022 г. А. Н. Очередько^а, С. В. Кудряшов^а, А. Ю. Рябов^а, А. В. Лещик^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

> **E-mail: andrew@ipc.tsc.ru* Поступила в редакцию 11.03.2022 г. После доработки 11.03.2022 г. Принята к публикации 13.03.2022 г.

Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол кислородом и 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 **DOI:** 10.31857/S002311932204012X

введение

Фенол является одним из крупнотоннажных продуктов органического синтеза, в настоящее время ~95% мирового объема фенола производят по кумольному методу [1]. К преимуществу этого метода относят то, что наряду с фенолом образуется ацетон. 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 кислородом и 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-массспектрометра 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.

Поверхность и размеры твердых образцов исследованы с применением сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D, вес измерен

Продукты	Содержание, мас. %	
	кислород	воздух
Фенол	74.4	77.3
Двухатомные фенолы	9.1	3.4
из них пирокатехин	2.3	0.9
гидрохинон	6.8	2.5
Другие	16.5	19.3

Таблица 1. Состав смеси продуктов окисления бензола воздухом и кислородом

с помощью лабораторных электронных весов Sartorius RC 210P.

Конверсия бензола (Х, мас.%) рассчитана по формуле:

$$X = \frac{M_{\text{прод}}}{M} \times 100 \%, \tag{1}$$

где M_{прод} – масса продуктов реакции, мг;

М – масса исходного углеводорода, мг.

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

$$S = \frac{M_i}{M_{\text{прод}}} \times 100 \%, \tag{2}$$

где M_i — масса *i*-го продукта реакции, мг;

 $M_{\rm прод}$ — масса продуктов реакции, мг.

Энергетические затраты на превращение исходного углеводорода (*P*, кВтч/кг) рассчитаны по формуле:

$$P = \frac{Wt}{M_{\Pi D O I}},\tag{3}$$

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°С, давление — атмосферное. Амплитуда высоковольтных импульсов напряжения не превышала 10 кВ, частота их повторения равнялась 400 Гц, активная мощность БР достигала 1.8 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление бензола в БР как кислородом, так и воздухом сопровождается образованием фенолов различного строения. Состав смеси продуктов окисления бензола представлен в табл. 1.

Основным продуктом окисления является фенол (до 77.3 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены пирокатехин, *о*-гидроксибифенил, бифенил и другие соединения. Конверсия бензола за один проход парогазовой смеси через реактор составила в кислороде – 0.7 мас. %, воздухе – 0.4 мас. %, что соответствует энергозатратам на его превращение ~20 и 30.4 кВтч/кг.

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

Образцы осадка также были исследованы методами ИК-, ЯМР ¹Н и ¹³С-спектроскопии. Было установлено, что осадок имеет сложное строение, а в его молекулярной структуре содержатся фенольные и карбонильные группы.

Несмотря на меньшее содержание кислорода в воздухе и снижение конверсии бензола при его окислении воздухом в БР (см. табл. 1) 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].

В связи с этим для более детального исследования процесса окисления бензола в БР в экспериментах по окислению бензола смесями кислорода и азота было изучено влияние азота на конверсию бензола, состав продуктов его окисления и другие параметры эксперимента. Результаты представлены на рис. 2 и 3.

Из рис. 2 следует, что с ростом содержания азота в смеси с кислородом конверсия бензола снижается, при этом энергозатраты на его превращение закономерно растут. Конверсия бензола находится в диапазоне 0.3–0.7 мас. %, энергозатраты не превышают 40 кВтч/кг.

Наличие азота в смеси с кислородом не приводит к образованию новых продуктов окисления (рис. 3), основными продуктами окисления бензола смесями азота и кислорода остаются фенол и двухатомные фенолы пирокатехин и гидрохинон. Их содержание в смеси продуктов окисления практически не зависит от состава окисляющей смеси и в среднем составляет 85 мас. % в сумме.



Рис. 1. Осадок, образовавшийся при окислении бензола воздухом (электронный микроскоп).

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

Из данных о реакциях в низкотемпературной плазме известно, что на начальной стадии плаз-

мохимических процессов электроны разряда, взаимодействуя с молекулами исходной смеси, инициируют образование активных частиц (радикалы, возбужденные молекулы) [4, 7], которые затем участвуют в дальнейших химических



Рис. 2. Зависимость конверсии бензола и энергозатрат на его окисление в БР от содержания азота в смеси с кислородом.



Рис. 3. Зависимость содержания фенола, пирокатехина и гидрохинона в смеси продуктов окисления бензола в БР от содержания азота в смеси с кислородом.

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 4 2022

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.

В табл. 2 представлен баланс потерь энергии электронов в парогазовой смеси кислород-бензол.

Расчеты выполнены с использованием программы Bolsig+ [8], сечения рассеяния электронов молекулами исходной смеси взяты из [9–11]. Приведенная напряженность электрического поля (E/n) составила 110 Td.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, основные потери энергии электронов БР приходятся на возбуждение колебательных и электронных состояний кислорода — 69.8% и бензола — 19.2%. Незначительные потери энергии электронов БР на ионизацию позволяют пренебречь участием ионов при рассмотрении механизма окисления бензола в БР. Таким образом, основным каналом образования частиц на стадии разрядного инициирования реакции будет диссоциация молекул кислорода и бензола из электронно-возбужденных состояний.

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

$$O_2 + e \rightarrow 2O(^{3}P) + e.$$
(1)

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]:



Продукты

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

$$C_6H_6 + O(^{3}P) \rightarrow C_6H_5O_{\bullet} + H_{\bullet}, \qquad (3)$$

 $C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5OO \bullet \rightarrow C_6H_5O \bullet + O, \qquad (4)$

$$C_6H_5O^{\bullet} + H^{\bullet} \to C_6H_5OH, \tag{5}$$

$$C_6H_5O\bullet + HOO\bullet \to C_6H_5OH + O_2.$$
 (6)

ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ том 56 № 4 2022

Таблица 2. Потери энергии электронов БР на возбуждение различных состояний молекул в смеси паров бензола с кислородом

Потери, %	O ₂	C_6H_6	
Колебательные состояния	7.3	10.2	
Электронные состояния	69.8	19.2	
Ионизация	0.3	1.1	

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

$$C_6H_6 + e \to C_6H_5 \bullet + H \bullet + e, \tag{7}$$

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. Таким образом, для прямого получения фенола из бензола в БР предпочтительнее использование кислорода, чем воздуха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана принципиальная возможность прямого окисления бензола в фенол кислородом и воздухом в БР в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны его действия. В условиях эксперимента при использовании воздуха основным продуктом является фенол (77.3 мас. %), в незначительном количестве образуются двухатомные фенолы, преимущественно гидрохинон. Окисление бензола воздухом 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. В рамках предложенного механизма обосновано возможное влияние молекул азота на процесс образования осадка при окислении 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.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schmidt R.J.* // Appl. Catal. A−Gen. 2005. V. 280. № 1. P. 89.

- 2. Ascenzi D., Franceschi P., Guella G., et al. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 25. P. 7841.
- 3. Dey G.R., Sharma A., Pushpa K.K., et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. № 1–3. P. 693.
- 4. *Franceschi P., Guella G., Scarduelli G., et al.* // Plasma Process. Polym. 2007. V. 4. № 5. P. 548.
- Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., et al. // Plasma Chem. Plasma Process. 2011. V. 31. P. 649.
- Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu, Shchyogoleva G.S. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
- 7. *Kogelschatz U. //* Plasma Chem. Plasma Process. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
- Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. T. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
- Viehland database. Электронный ресурс. Режим доступа: URL: http://www.lxcat.net.
- 10. *Sanches I.P., Sugohara R.T., Rosani L. et al.* // J. Phys. B–At. Mol. Opt. 2008. V. 41. № 18. P. 185202.
- 11. *Bettega M., Winstead C., McKoy V.* // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. № 20. P. 8806.
- Cvetanovic R.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. P. 261.
- 13. *Taatjes C.A., Osborn D.L., Selby T.M. et al.* // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 9. P. 3355.
- Nguyen T.L., Peeters J., Vereecken L. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. № 19. P. 3836.