

Научная статья

УДК 544.556.1

DOI: 10.15372/KhUR2025647

EDN: DHTJJE

Окисление кумола и его смеси с бензолом в плазме барьерного разряда

А. Н. ОЧЕРЕДЬКО, А. В. ЛЕЩИК, А. Ю. РЯБОВ, С. В. КУДРЯШОВ

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: andrew@ipc.tsc.ru, ms.leshchik7@mail.ru, andrey@ipc.tsc.ru, ks@ipc.tsc.ru

Аннотация

Изучен процесс окисления кумола и его смеси с бензолом кислородом в низкотемпературной плазме барьерного разряда в условиях эффективного вывода продуктов реакции из реактора, что позволяет избежать глубокого окисления исходных реагентов и образования полимерных отложений на стенках реактора. Эксперименты проведены на установке с плазмохимическим реактором с барьерным разрядом в проточном режиме. Суммарная селективность образования основных продуктов окисления кумола кислородом в барьерном разряде – ацетофенона и диметилфенилкарбинола – достигает 78 мас. %. При окислении кумола образование фенола и его производных не происходит. Конверсия кумола не превышает 1.2 мас. %. При окислении смеси кумола и бензола образуются как продукты окисления кумола (ацетофенон и диметилфенилкарбинол), так и бензола (фенол и бифенолы). Показано, что окисление ароматических углеводородов в смеси происходит независимо друг от друга. На основании результатов исследований и литературных данных обсуждается вероятный механизм окисления кумола в барьерном разряде, проведена попытка моделирования процесса его окисления. Продемонстрирована возможность управления процессом окисления ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме барьерного разряда путем контроля температуры реактора.

Ключевые слова: плазмохимия, диэлектрический барьерный разряд, ароматические соединения, бензол, кумол, окисление

Финансирование: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание Института химии нефти СО РАН, проект № FWRN-2021-0003).

Для цитирования: Очередыко А. Н., Лещик А. В., Рябов А. Ю., Кудряшов С. В. Окисление кумола и его смеси с бензолом в плазме барьерного разряда // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 2. С. 237–242. DOI: 10.15372/KhUR2025647. EDN: DHTJJE.

Original article

Oxidation of cumene and its mixture with benzene by oxygen in the dielectric barrier discharge plasma

A. N. OCHERED'KO, A. V. LESHCHIK, A. YU. RYABOV, S. V. KUDRYASHOV

Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

E-mail: andrew@ipc.tsc.ru, ms.leshchik7@mail.ru, andrey@ipc.tsc.ru, ks@ipc.tsc.ru

Abstract

The oxidation of cumene and its mixture with benzene by oxygen in the low-temperature barrier discharge plasma has been studied under the efficient removal of reaction products from the reactor, which makes it possible to avoid the deep oxidation of initial reagents and the formation of polymer deposits on reactor walls. Ex-

periments were carried out in a setup with a plasmachemical reactor, under barrier discharge in the flow mode. The major products of cumene oxidation, namely acetophenone and dimethylphenylcarbinol, are formed with a total selectivity of up to 78 wt%. Cumene oxidation is not accompanied by the formation of phenol and its derivatives. Cumene conversion does not exceed 1.2 wt%. Oxidation of a mixture of cumene and benzene leads to the formation of cumene oxidation products (acetophenone and dimethylphenylcarbinol) along with the products of phenol oxidation (phenol and diphenols). It is shown that both aromatic hydrocarbons are oxidised independently in their mixture. Based on the research results and literature data, a probable mechanism of cumene oxidation in a barrier discharge is discussed and an attempt is made to simulate the process of its oxidation. The possibility to govern the oxidation of aromatic hydrocarbons in the low-temperature barrier discharge plasma by reactor temperature control is demonstrated.

Keywords: plasma chemistry, dielectric barrier discharge, aromatics, benzene, cumene, oxidation

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия значительные усилия исследователей направлены на создание новых или оптимизацию существующих технологий органического и нефтехимического синтеза, соответствующих принципам “зеленой химии”, в связи с необходимостью поддержки низкого уровня углеродного следа в производственных процессах. Поэтому возможность переработки углеводородного сырья без участия катализаторов, при невысоких температурах и давлениях привлекает повышенный интерес. Для разработки подобных технологий прежде всего требуется детальная информация о кинетике изучаемых процессов [1].

В последнее время большое внимание уделяется использованию плазмохимических методов активации углеводородного сырья в низкотемпературной плазме различных разрядов, например, барьерного разряда (БР), что позволяет с ее помощью не только легко активировать химические реакции, но и эффективно контролировать протекающие процессы.

Барьерный разряд, возникающий между покрытыми диэлектриком электродами в различных газовых средах при атмосферном и близком к нему давлениях, характеризуется средней энергией электронов до 10 эВ [2]. Использование энергии электронов этого диапазона позволяет “мягко” инициировать различные процессы в газовых средах и осуществлять реакции, многие из которых протекают в жестких условиях [3, 4]. Однако разработка новых технологий с применением низкотемпературной плазмы в органическом и нефтехимическом синтезе затруднена из-за низкой селективности плазмохимических реакций и отсутствием подробных данных по кинетике и механизмам плазмохимических превращений органических соединений.

Наиболее эффективно низкотемпературная плазма используется для удаления органических соединений из отходящих газов различных производств, в частности, для удаления ароматических соединений из воздуха [5, 6]. Однако смеси ароматических углеводородов можно применять в качестве сырья для синтеза промежуточных органических соединений, широко используемых в промышленности [7, 8].

Цель настоящей работы – изучения процесса окисления кумола и его смеси с бензолом кислородом в плазме БР. Обсуждается вероятный механизм окисления кумола в БР, сделана попытка моделирования процесса его окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Обработка ароматических соединений выполнена на установке с плазмохимическим реактором с БР для проточного окисления кислородом жидких и газообразных углеводородов при атмосферном давлении (рис. 1). В плазмохимический реактор одновременно подаются кислород и кумол (смесь кумол–бензол). Газообразные продукты реакции и непрореагировавшие углеводороды улавливаются в обратном холодильнике. Жидкие продукты собираются в приемнике в нижней части установки. Обратный холодильник охлаждается проточной водопроводной водой (8–12 °C), реактор – проточной водой, температура которой контролируется термостатом. Реактор представлен двухбарьерной электрической системой на базе двух соосно расположенных стеклянных трубок с зазором между диэлектрическими барьерами 1 мм, длиной разрядной зоны 10 см и объемом 7.8 см³. На высоковольтный электрод (внутренняя трубка с водным раствором NaCl) с частотой 400 Гц подаются импульсы напряжения амплитудой до 10 кВ. На заземленном внешнем электроде регистрируется напряжение разряда в соответ-

ствии со схемой (см. рис. 1). В разрядном зазоре реактора “горит” разряд. Продукты, образующиеся в результате обработки исходной смеси, выводятся из разрядной части реактора и собираются в приемнике для дальнейшего анализа. Условия экспериментов: температура реактора 12–40 °С, расход углеводородов – 0,26 см³/мин, расход кислорода – 60 см³/мин, время действия разряда – 30 мин.

Смесь продуктов обработки исходной смеси анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе HP 6890 (Hewlett Packard, США) с пламенно-ионизационным детектором в режиме программирования температуры на капиллярной колонке HP-1. Качественный анализ смеси продуктов выполняли методом сопоставления времени удерживания соединений-меток и компонентов смеси. Количественный анализ провели методом внутреннего стандарта. Конверсию углеводородов ($X_{ув}$, мас. %) определяли по формуле

$$X_{ув} = \frac{m_{\text{прод}}}{m_{ув}} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где $m_{\text{прод}}$ – масса продуктов, мг; $m_{ув}$ – масса исходного углеводорода, мг.

Состав смеси продуктов рассчитали по формуле

$$S_i = \frac{m_i}{m_{\text{прод}}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где S_i – содержание каждого компонента, мас. %; m_i – масса каждого компонента смеси продуктов, мг.

Электрические параметры эксперимента контролировали с помощью емкостного шунта, делителя напряжения и цифрового осциллографа. Собранные данные использовали для расчета активной мощности разряда [2]. Величина активной мощности разряда не превышала 2 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным (табл. 1), в результате окислительной обработки кумола кислородом в плазме БР обнаружены ацетофенон и диметилфенилкарбинол, бензальдегид и бензойная кислота, также идентифицированы легкие кислородсодержащие соединения – ацетон, метилформиат. Большую долю продуктов (примерно 70 мас. %) составляют ацетофенон и диметилфенилкарбинол. Доля бензальдегида и бензойной кислоты в сумме достигает 12 мас. %. Остальные соединения достоверно не идентифицированы. Их суммарная доля достигает

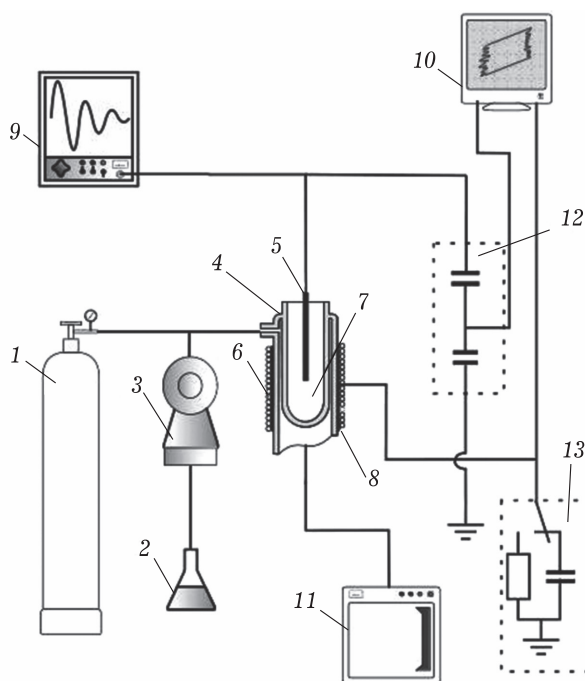


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с барьерным разрядом: 1 – баллон с кислородом; 2 – сосуд с жидким алкилароматическим углеводородом; 3 – насос для подачи углеводорода в реактор; 4 – реактор с барьерным разрядом; 5 – контактный медный проводник; 6 – охлаждение реактора; 7 – высоковольтный электрод; 8 – заземленный электрод; 9 – генератор высоковольтных импульсов напряжения; 10 – осциллограф; 11 – хроматограф; 12 – делитель высокого напряжения; 13 – емкостной шунт [9].

~20 мас. %, но содержание индивидуальных соединений редко превышает 1–3 мас. %. Следует отметить, что фенол и его производные (гидроксикумолы) не обнаружены.

При окислении смеси кумола и бензола (1 : 1 по объему) кислородом в плазме БР образуются продукты окисления (табл. 2) как бензола (фенол, бифенолы), так и кумола (ацетофенон, диметилфенилкарбинол, бензальдегид). Доля продуктов окисления бензола составляет 49 мас. %, кумола – 34 мас. %. Доля неидентифицированных продуктов составляет ~17 мас. %, что несколько меньше, чем для бензола или кумола [9]. При окислении кумола, а также при окислении его в смеси с бензолом гидроксильные соединения кумола не обнаружены. Следует отметить, что образование продуктов окисления обоих компонентов смеси свидетельствует об их независимом окислении в условиях плазмы БР в кислороде.

Основываясь на литературных данных о поведении углеводородов различных классов [2, 10, 11] в низкотемпературной плазме разрядов различного вида, в том числе и БР, вероятный меха-

ТАБЛИЦА 1

Продукты окисления кумола кислородом
в барьерном разряде

Продукты окисления	Содержание, мас. %
Фенол	–
Бифенолы	–
Бензальдегид	7.9
Ацетофенон	38.9
Крезолы	–
Диметилфенилкарбинол	26.7
Бензойная кислота	4.8
Бензиловый спирт	–
Прочее	21.7

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

низм окисления ароматических углеводородов с алкильными заместителями состоит из нескольких этапов.

На первом этапе поток электронов инициирует протекание начальных электронно-молекулярных реакций с образованием возбужденных частиц, радикалов [2]. В исходной газовой смеси, содержащей молекулы кислорода, последний с высокой скоростью диссоциирует на атомарный:



который затем взаимодействует с окружающими его молекулами углеводородов [2].

Электроны БР также возбуждают молекулы углеводородов, что позволяет им переходить в возбужденное состояние или диссоциировать на алкильные радикалы и атомарный водород:



Далее атомарный кислород напрямую атакует ароматическое кольцо молекул ароматических углеводородов [11–13] или отрывает от молекулы углеводорода атом водорода, образуя алкильный радикал:



Углеводородные радикалы и возбужденные молекулы углеводородов в исходной смеси с кислородом реагируют с последним, образуя перекисный радикал, в результате дальнейших превращений которого получают стабильные карбонильные соединения и спирты (аутоокисление [14]).

В приведенном вероятном механизме окисления ароматических углеводородов можно выделить несколько направлений превращений: прямое присоединение атомарного кислорода к ароматическому кольцу с образованием фенольных соединений; окисление боковых алкильных заместителей с образованием бензильных соеди-

ТАБЛИЦА 2

Продукты окисления смеси бензол–кумол кислородом
в барьерном разряде

Продукты окисления	Содержание, мас. %
Фенол	46.8
Бифенолы (сумма)	2.6
Бензальдегид	3.0
Крезолы	–
Ацетофенон	13.8
Диметилфенилкарбинол	17.2
Бензойная кислота	–
Бензиловый спирт	–
Прочее	16.6

Примечание. Прочерк – не обнаружено.

нений; аутоокисление углеводородов (через стадию образования гидроперекисных соединений). Последние два направления можно рассматривать совместно, так как в результате образуются подобные кислородсодержащие ароматические соединения с атомом кислорода в боковом алкильном заместителе. Предложенная схема охватывает процессы окисления ароматических соединений различного строения и позволяет оценить направления их окислительных превращений в различных условиях.

В соответствии с вышеприведенными рассуждениями при окислении кумола кислородом в БР прямое присоединение кислорода к ароматическому кольцу отражается образованием фенольных соединений, окисление бокового алкильного заместителя – суммарным содержанием ацетофенона и диметилфенилкарбинола, при этом альдегид и кислота соответствуют продуктам более глубокого окисления кумола. При окислении кумола фенольных соединений не обнаружено, в то время как при окислении его смеси с бензолом представлены оба направления превращений: прямое присоединение атома кислорода к ароматическому кольцу (образование фенолов) и к боковому заместителю (образование продуктов окисления кумола). При этом, ориентируясь на величины давления насыщенных паров кумола и бензола (443 и 10013 Па при 20 °С соответственно), логично предположить, что образование фенолов происходит в газовой фазе, а продуктов окисления кумола – в слое на границе между газом и жидкостью или в поверхностном жидком слое, контактирующем с окислительной средой.

На основании полученных экспериментальных и имеющихся в литературе данных [7, 8] была предпринята попытка разработки кине-

тической модели процесса окисления кумола кислородом в БР. Выбор основных реакций кинетической схемы ограничивался следующими критериями: под действием электронов БР диссоциируют молекулы и кислорода, и кумола; образованные частицы взаимодействуют с неактивированными молекулами исходной газовой смеси; взаимодействие атомарного и молекулярного кислорода с ароматическим кольцом минимально; кислород (атомарный или молекулярный) атакует атомы углерода алкильного заместителя; учитываются реакции только в газовой фазе. Для моделирования химической кинетики окисления бензола в БР применяли бесплатный для академических и образовательных учреждений программный пакет Kintecus [15].

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют кинетические данные по газофазным реакциям с участием кумола, поэтому некоторые реакции рассматривались “по аналогии”. Например, при расчете констант диссоциации молекулы кумола под действием электронов БР сечение этой электронно-молекулярной реакции не было найдено в опубликованных источниках и доступных базах данных и было условно приравнено к сечению электронно-молекулярной реакции циклогексана; константа скорости реакции взаимодействия атомарного кислорода с бензольным кольцом для кумола условно соответствовала константе скорости реакции взаимодействия атомарного кислорода с молекулой бензола с образованием фенола и т. д.

Уже на промежуточных этапах моделирования в принятых условиях его результаты начали отклоняться от экспериментальных данных. Так, концентрация кумола практически на первых итерациях расчетов резко снижалась, что соответствует его высокой конверсии, хотя в экспериментах она не превышала 1.5 мас. %.

Приведенные результаты моделирования косвенно подтверждают указанные выше предположения о механизме окисления ароматических углеводородов в плазме БР. Причины несоответствия модели и экспериментальных данных, по-видимому, следует искать в учете реакций, происходящих на границе жидкость–газ или в поверхностном слое жидкого кумола, стекающего по охлаждаемым стенкам реактора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате проведенного исследования окисления кумола кислородом в БР

установлено, что основными продуктами окисления кумола являются ацетофенон и диметилфенилкарбинол с суммарной селективностью образования до 78 мас. %. Фенола и других его производных не обнаружено. При окислении смеси кумола с бензолом показано, что углеводороды окисляются независимо друг от друга. Выявленные закономерности обосновывают дальнейшую проработку кинетической модели процесса окисления кумола и других ароматических соединений кислородом в БР. Полученные результаты будут полезны при разработке новых экологически чистых методов органического синтеза ценных соединений с участием ароматических соединений в низкотемпературной неравновесной плазме различных разрядов в соответствии с принципами “зеленой химии”.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. М.: URSS, 2011. 636 с.
2. Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В. Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 1989. 175 с.
3. Арутюнов В. С., Крылов О. В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 360 с.
4. Усачев Н. Я., Харламов В. В., Беланова Е. П., Старостина Т. С., Круковский И. М. Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы // Российский хим. журн. 2008. Т. 52, № 4. С. 22–31.
5. Rayaroth M. P., Marchel M., Boczkaj G. Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons – A review // Sci. Total Environ. 2023. Vol. 857, Part 2. Art. 159043.
6. Mustafa M. F., Fu X., Liu Y., Abbas Y., Wang H., Lu W. Volatile organic compounds (VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 347. P. 317–324.
7. Очерedyкo А. Н., Кудряшов С. В., Рябов А. Ю., Лещик А. В. Прямое окисление бензола в фенол в реакторе с барьерным разрядом // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56, № 4. С. 300–304.
8. Лещик А. В., Очерedyкo А. Н., Рябов А. Ю., Петренко Т. В., Кудряшов С. В. Температурный эффект при окислении бензола и толуола под действием барьерного разряда // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 11. С. 18–24.
9. Лещик А. В., Очерedyкo А. Н., Рябов А. Ю., Кудряшов С. В. Окисление алкилароматических соединений кислородом в барьерном разряде // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67, № 8. С. 15–21.
10. Taatjes C. A., Osborn D. L., Selby T. M., Meloni G., Trevitt A. J., Epifanovsky E., Krylov A. I., Sirjean B., Dames E., Wang H. Products of the benzene + O(³P) reaction // J. Phys. Chem. A. 2010. Vol. 114, No. 9. P. 3355–3370.
11. Tanaka K., Ando M., Sakamoto Y., Tonokura K. Pressure dependence of phenylperoxy radical formation in the re-

- action of phenyl radical with molecular oxygen // Int. J. Chem. Kinet. 2012. Vol. 44, No. 1. P. 41–50.
12. Janev R. K., Reiter D. Collision processes of $C_{2,3}H_y$ and $C_{2,3}H_y^+$ hydrocarbons with electrons and protons // Phys. Plasmas. 2004. Vol. 11, No. 2. P. 780–829.
13. Cvetanović R. J. Evaluated chemical kinetic data for the reactions of atomic oxygen $O(^3P)$ with unsaturated hydrocarbons // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16, No. 2. P. 261–326.
14. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
15. Kintecus: website. URL: www.kintecus.org (дата обращения: 09.10.2024).

Поступила в редакцию 02.11.2024

Принята к публикации 20.11.2024