

УДК 544.556.1

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ КИСЛОРОДОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2023 г. А. Н. Очерedyко^а, *, А. В. Лещик^а, С. В. Кудряшов^а, А. Ю. Рябов^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 27.04.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Разработана упрощенная модель процесса окисления бензола кислородом в барьерном разряде. Предложена кинетическая схема окисления, отражающая реальный химизм процесса. Результаты моделирования подтверждают сделанные ранее предположения об основных стадиях процесса окисления бензола кислородом.

Ключевые слова: прямое окисление бензола, фенол, барьерный разряд, моделирование, кинетика

DOI: 10.31857/S002311932305008X, **EDN:** MYBAOH

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с продолжающимся развитием и оптимизацией традиционных способов активации химических превращений компонентов углеводородного сырья отличные перспективы показывают методы активации физико-химических превращений путем электрофизического воздействия, например, в низкотемпературной плазме электрических разрядов, в частности, барьерного (БР) [1–3].

БР при комнатной температуре и атмосферном давлении характеризуется малой удельной плотностью тока и средней энергией электронов в 4–5 эВ, что позволяет преодолевать химическую стабильность молекул и осуществлять превращение веществ [1–3]. Основным препятствием, сдерживающим применение низкотемпературной плазмы электрических разрядов для целей органического и нефтехимического синтеза, является низкая селективность плазмохимических процессов, недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений. В связи с этим значительная часть исследований потенциально полезных плазмохимических процессов, связанная с задачами масштабирования, посвящена их физическому и химическому (кинетическому) моделированию на основе упрощающих допущений на разных этапах расчетов.

В работах [4–6] последовательно развивается способ увеличения селективности плазмохимических реакций с участием предельных и непредельных углеводородов в БР, заключающийся в подавлении процесса их полимеризации на поверхности электродов реактора. Ранее было про-

демонстрировано прямое окисление бензола кислородом и воздухом в БР в условиях эффективно-го удаления продуктов реакции из зоны его действия с высоким выходом фенола (до 77.3 мас. % в случае воздуха) [6]. Было сделано предположение о принципиальных стадиях механизма реакции. В данной работе предложена кинетическая модель прямого окисления бензола в фенол кислородом в БР, учитывающая основные стадии разрядного инициирования и стадии образования основных продуктов процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные результаты были получены на подробно описанной ранее установке с газоразрядным реактором [4, 5]. Газоразрядный плазмохимический реактор имел коаксиальную конструкцию с разрядной зоной длиной 11 см и объемом 7.3 см³. Концентрация бензола в исходном рабочем газе соответствовала равновесной при заданной температуре стенок реактора (20°C). Расход бензола составлял 0.26 см³/мин, кислорода — 60 см³/мин. Время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора составило 7.3 с. Давление — атмосферное. Частота повторения импульсов напряжения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР равнялась 1.8 Вт. Основным продуктом окисления бензола на описанной установке является фенол (до 77.3 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены *o*-гидроксифенил, бифе-

нил и другие соединения. Конверсия бензола в кислороде за один проход парогазовой смеси через реактор составила 0.7 мас. % [6].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

На основе сведений о развитии и протекании физико-химических процессов в низкотемпературной плазме разрядов атмосферного давления [1–3], о поведении углеводородов различных классов в плазме различных разрядов ранее [4, 5, 13] была предложена наиболее вероятная схема прямого окисления бензола кислородом в фенол в БР в условиях эффективного вывода продуктов реакции из разрядной зоны реактора.

Полное моделирование экспериментально наблюдаемого БР с учетом электроразрядных явлений и химизма процесса окисления сопровождается рядом трудностей, в первую очередь из-за недостатка исходных данных, например, констант скорости реакций с участием электронов, возбужденных и заряженных частиц и т.д. [1–3, 7–11]. Поэтому БР рассмотрен упрощенно [2, 14], а весь процесс окисления бензола кислородом в БР грубо представлен в виде последовательности следующих стадий:

1) Взаимодействие электронов БР с молекулами реакционного газа, образование возбужденных молекул, радикалов (фенильного радикала, атомарного кислорода).

2) Реакции радикалов, возбужденных частиц с молекулами реакционного газа (образование конечных продуктов).

При проведении расчетов для стадии разрядного инициирования электронно-молекулярные взаимодействия условно рассматривали без участия электронов, что позволило связать микроскопические параметры плазмы (функции распределения электронов по энергиям, скорость дрейфа электронов, средняя энергия электронов, константы скорости электронно-молекулярных столкновений) и экспериментально регистрируемые параметры импульса напряжения, питающего разряд. Для оценки микроскопических параметров плазмы использовали экспериментальные и литературные данные, доступные базы данных [6–12], программу Bolsig+ [15].

Для моделирования кинетики химических реакций применяли бесплатный для академических и образовательных учреждений программный пакет Kintecus [16]. При подборе реакций кинетической схемы окисления бензола кислородом в БР принимали во внимание следующие основные направления превращений молекул исходной газовой смеси:

1) Диссоциацию молекул кислорода и бензола под действием электронов БР;

2) Взаимодействие образованных частиц с неактивированными молекулами исходной газовой смеси;

3) Образование фенола и двухатомных фенолов как основных конечных продуктов;

4) Образование побочных продуктов окисления бензола;

5) “Деактивацию” прочих частиц, образующихся на всех направлениях.

Реакции, упрощенно отражающие химизм процесса плазмохимического окисления бензола кислородом (табл. 1), выбирались на основе результатов оценки потери энергии электронов БР на возбуждение различных состояний молекул в смеси паров бензола с кислородом, литературных данных и уже известных результатов проведенных ранее исследований плазмохимических превращений углеводородов различных классов в условиях БР [4, 5, 13].

Следует отметить, что в упрощенной кинетической модели процесса окисления бензола кислородом в БР для оценки правильности выдвинутых ранее предположений об основных стадиях механизма учитывались только реакции, протекающие в газовой фазе. Реакции, которые могут протекать на границе раздела газообразной и жидкой фаз (пленка бензола, стекающая по стенкам вертикального реактора) или в жидкой фазе в объеме жидкого бензола на данном этапе исследований не учитывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты моделирования представлены в табл. 2. Также для сравнения в ней приведены полученные ранее значения величин селективности образования продуктов (в мол. %) окисления бензола кислородом в БР при температуре стенок реактора 20°C [6].

Из таблицы видно, что расчетные данные находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными. Так, расчетные величины селективности образования фенола и двухатомных фенолов ниже, чем было зафиксировано в эксперименте. Соотношение величин образования фенола и двухатомных фенолов выше для модели, чем в эксперименте, т.е. фенола образуется больше в модельном процессе. Причиной расхождения результатов моделирования могут быть не принимаемые во внимание на начальных этапах работы направления превращения образованных на стадии разрядного инициирования частиц.

В модель процесса окисления бензола кислородом в БР были введены реакции образования озона из кислорода и далее его взаимодействия с двойной связью молекулы бензола с образованием озонида. Из модели следует, что к концу прохода исходной газовой смеси через разрядную зону величина концентрации озона и озонида не

Таблица 1. Основные реакции механизма процесса окисления бензола кислородом в БР

Реакция	Константа скорости реакции	Источник данных
$O_2 \rightarrow 2\dot{O}$	$9.60 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
$\dot{O} + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6.00 \times 10^{-34} \text{ см}^6 \text{ молекул}^{-2} \text{ с}^{-1}$	[2]
$C_6H_6 + \dot{O} \rightarrow C_6H_5OH$	$2.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[17]
$C_6H_5OH + \dot{O} \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	$2.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]*
$C_6H_6 + O_3 \rightarrow \text{озонид}$	$1.72 \times 10^{-22} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]
$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\cdot + H\cdot$	$2.00 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
$C_6H_5\cdot + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	$1.20 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]
$H\cdot + O_2 + O_2 \rightarrow HOO\cdot + O_2$	$4.08 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ молекул}^{-2} \text{ с}^{-1}$	[19]– [21]
$HOO\cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 + HO\cdot$	$2.05 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$HOO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$1.10 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$HO\cdot + O_3 \rightarrow HOO\cdot + O_2$	$7.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$H\cdot + O_3 \rightarrow HO\cdot + O_2$	$2.92 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	

* – по аналогии с реакцией образования фенола.

Таблица 2. Результаты моделирования процесса окисления бензола кислородом в реакторе с БР

Продукт	Селективность образования, % мол.	
	эксперимент	расчет
Фенол	90.5	84.1
Двухатомные фенолы	9.5	5.7
Другое	—*	10.2
Соотношение величин мольной селективности образования		
Фенол : Двухатомные фенолы	9.6	12.7

* – не рассчитано из-за не полностью идентифицированных продуктов.

превышает порядка 10^{-7} мол/см³ (рис. 1), что позволяет пренебречь образованием озона и реакциями с его участием.

Образованием воды практически также можно пренебречь, т.к. ее концентрация ко времени выхода газовой смеси из разрядной зоны не превышает 6×10^{-1} мол/см³.

Также по результатам моделирования было замечено, что к концу прохода исходной смеси через реактор концентрация фенильных, водородных и гидропероксидных радикалов сохраняется на довольно высоком уровне (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о сохраняющейся во времени активности системы и косвенно подтверждают полученные ранее результаты об образовании осадка в среде воздуха, постепенно затухающем в течение двух суток [6]. Кроме того, на основе этих данных логично предположить, что образование фенола и двухатомных фенолов продолжается и в

объеме жидкой пленки бензола после действия разряда, что может привести к дополнительному образованию фенолов, которое фиксировалось хроматографически, и объясняет более низкие концентрации фенолов, полученные в расчете за время нахождения смеси в разрядной зоне реактора.

В дальнейшей работе по моделированию процесса окисления необходимо уточнить состав реагирующих частиц, образующихся на стадии разрядного иницирования реакций, в том числе колебательно-возбужденных молекул и радикалов, учесть возможные жидкофазные реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана упрощенная модель процесса окисления бензола кислородом в барьерном разряде. Предложена кинетическая схема окисления

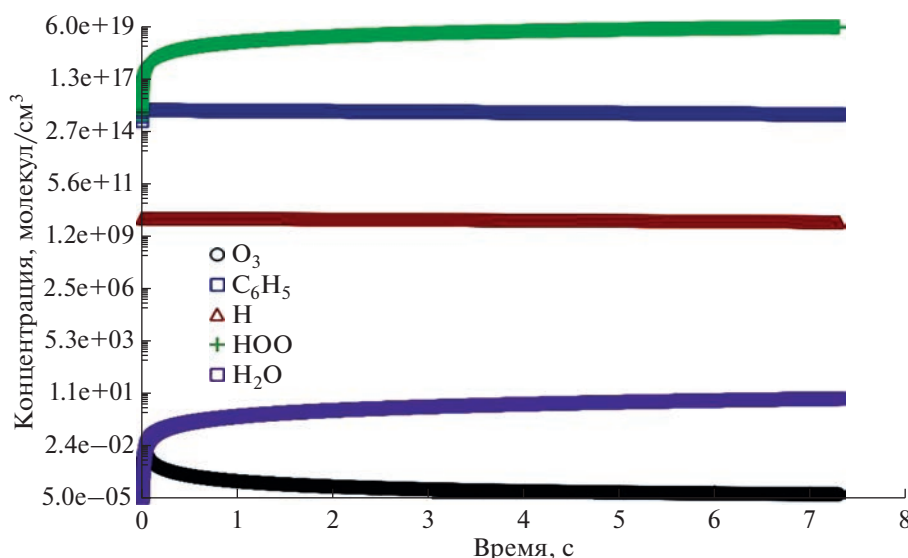


Рис. 1. Концентрации частиц на выходе из разрядной зоны (логарифмическая шкала).

бензола кислородом в барьерном разряде, отражающая реальный химизм процесса. Результаты моделирования подтверждают сделанные ранее предположения об основных стадиях процесса окисления бензола кислородом: образующийся на стадии разрядного инициирования атомарный кислород, взаимодействуя с молекулами бензола, напрямую образует фенол и в дальнейших реакциях — двухатомные фенолы; фенильный радикал участвует в образовании побочных продуктов; образованием озона, воды и их участием процессе можно пренебречь.

Полученные экспериментальные и теоретические данные по превращению углеводородов в БР являются научной основой для разработки нового поколения процессов переработки углеводородного сырья, отвечающих принципам “зеленой химии” и снижения “углеродного следа”.

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. Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2012. 978 p.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. Москва: МГУ, 1989. 174 с.
3. Kogelschatz U. // Plasma Chem. Plasma P. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
4. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Сироткина Е.Е. и др. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 220.
5. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
6. Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., et al. // High Energ. Chem. 2022. V. 56. № 4. P. 284.
7. Kraus M., Egli W., Haffner K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 4. P. 668.
8. Lovascio S., Blin-Simian N., Magne L., et al. // Plasma Chem. Plasma P. 2015. V. 35. № 2. P. 279–301.
9. Istadi I., Amin N.A.S. // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 23. P. 6568.
10. Yang Y. // Plasma Chem. Plasma P. 2003. V. 23. № 2. P. 283.
11. Non-thermal plasma techniques for pollution control / ed. Penetrante B.M., Schultheis S.E. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993. 421 p.
12. Viehland database. URL: <http://www.lxcat.net> (дата обращения 25.04.2023).
13. Bugaev S.P., Kozirev A.V., Kuvshinov V.A., et al. // Plasma chem. Plasma P. 1998. V. 18. № 2. P. 247.
14. Kovács T. // Plasma Chem. Plasma P. 2009. V. 30. № 1. P. 207.
15. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. T. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
16. Kintecus. URL: www.kintecus.org. (дата обращения: 25.04.2023).
17. Taatjes C.A., Osborn D. L., Selby T.M., et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 9. P. 3355.
18. Tanaka K., Ando M., Sakamoto Y., et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. P. 41.
19. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., et al. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. № 6. P. 1461.
20. Turányi T., Nagy T., Zsély I.G., et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
21. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 2. P. 881.