ПРЯМОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

А.Н. Очередько, С.В. Кудряшов, А.Ю. Рябов, А.В. Лещик

Андрей Николаевич Очередько (ORCID 0000-0001-5629-064Х)*, Сергей Владимирович Кудряшов (ORCID 0000-0002-6734-2123), Андрей Юрьевич Рябов (ORCID 0000-0001-5686-3006), Алена Валерьевна Лещик (ORCID 0009-0002-7079-0522)

Лаборатория физико-химических методов исследования, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634021

E-mail: andrew@ipc.tsc.ru*, ks@ipc.tsc.ru, andrey@ipc.tsc.ru, ms.leshzchik7@yandex.ru

Изучено прямое одностадийное окисление ароматических соединений (бензол, толуол, кумол и смеси бензола с толуолом и нафталином) кислородом при температуре 20 °С в плазмохимическом реакторе с барьерным разрядом в условиях эффективного вывода продуктов реакции из реактора. Продуктами окисления бензола являются фенолы и двухатомные фенолы (в основном гидрохинон и пирокатехин). При окислении толуола в основном образуются крезолы (орто- и пара-изомеры), бензальдегид и бензиловый спирт. При окислении кумола образуются ацетофенон, диметилфенилкарбинол, бензальдегид, бензойная кислота. В процессе окисления кумола изо-пропилфенолов – гомологов фенола – не обнаружено. Окисление ароматических углеводородов в смесях происходит независимо друг от друга. При окислении смеси бензол-толуол образуются как производные бензола (фенол, гидрохинон, пирокатехин), так и толуола (крезолы, бензальдегид, бензиловый спирт). При окислении смеси бензола и нафталина продуктов окисления нафталина не обнаружено, в основном образуются фенол, гидрохинон, пирокатехин. На основе полученных результатов и имеющихся в литературе сведений об окислении углеводородов различного строения в низкотемпературной плазме барьерного разряда сделано предположение об общем механизме протекания процесса окисления. Показано, что в механизме процесса окисления ароматических углеводородов в плазме барьерного разряда кислородом можно выделить два основных направления: прямое взаимодействие атомарного кислорода с ароматическим кольцом с образованием фенольных соединений; взаимодействие атомарного кислорода с боковыми алкильными заместителями. На основе предложенной схемы удалось объяснить полученное в экспериментах распределение продуктов окисления исходных ароматических углеводородов. Обоснована целесообразность контроля условий окисления углеводородов для управления составом продуктов их одностадийного окисления в плазме барьерного разряда.

Ключевые слова: плазмохимия, диэлектрический барьерный разряд, прямое окисление, бензол, толуол, кумол, нафталин

DIRECT OXIDATION OF AROMATIC COMPOUNDS BY OXYGEN IN BARRIER DISCHARGE PLASMA

A.N. Ochered'ko, S.V. Kudryashov, A.Yu. Ryabov, A.V. Leshchik

Andrey N. Ochered'ko (ORCID 0000-0001-5629-064X)*, Sergey V. Kudryashov (ORCID 0000-0002-6734-2123), Andrey Yu. Ryabov (ORCID 0000-0001-5686-3006), Alena V. Leshchik (ORCID 0009-0002-7079-0522)

Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskiy ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: andrew@ipc.tsc.ru*, ks@ipc.tsc.ru, andrey@ipc.tsc.ru, ms.leshzchik7@yandex.ru

Direct one-stage oxidation of aromatic compounds (benzene, toluene, cumene and mixtures of benzene with toluene, naphthalene) by oxygen at a temperature of 20 °C in a plasma chemical reactor with barrier discharge under conditions of effective ejection of reaction products from the reactor. The oxidation products of benzene are phenols and diatomic phenols (mainly hydroquinone and pyrocatechol), during the oxidation of toluene, cresols (mainly ortho- and para-isomers), benzaldehyde and benzyl alcohol, cumene – acetophenone, dimethylphenylcarbinol, benzaldehyde, benzoic acid are mainly formed. During the oxidation of cumene, iso-propylphenols – phenol homologues – were not detected. The oxidation of aromatic hydrocarbons in mixtures occurs independently of each other. Upon oxidation of the benzene-toluene mixture, both benzene derivatives (phenol, hydroquinone, pyrocatechol) and toluene (cresols, benzaldehyde, benzyl alcohol) are formed. During the oxidation of a mixture of benzene and naphthalene, no naphthalene oxidation products were found, mainly phenol, hydroquinone, and pyrocatechol are formed. Based on the results obtained and the information available in the literature on the oxidation of hydrocarbons of various structures in a low-temperature plasma of a barrier discharge, an assumption is proposed about the general mechanism of the oxidation process. It is shown that two main directions can be distinguished in the mechanism of the oxidation of aromatic hydrocarbons in the plasma of a barrier discharge with oxygen: the direct interaction of atomic oxygen with an aromatic ring with the formation of phenolic compounds; and the interaction of atomic oxygen with side alkyl substituents. Based on the proposed scheme, it was possible to explain the distribution of the oxidation products of the initial aromatic hydrocarbons obtained in experiments. The expediency of controlling the oxidation conditions of hydrocarbons to control the composition of their single-stage oxidation products in a barrier discharge plasma is substantiated.

Keywords: plasma chemistry, dielectric barrier discharge, direct oxidation of benzene, toluene, cumene, naphthalene

Для цитирования:

Очередько А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Лещик А.В. Прямое окисление ароматических соединений кислородом в плазме барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.16t.

For citation:

Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Leshchik A.V. Direct oxidation of aromatic compounds by oxygen in barrier discharge plasma. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 8. P. 119–125. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.16t.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время немалое внимание уделяется не только разработке новых методов нефтехимического синтеза ценных и практически важных соединений, но и оптимизации существующих методов их производства. При этом большое значение придается их соответствию принципам рационального природопользования и «зеленой» химии. В основе большинства современных нефтехимических производств лежат термокаталитические процессы, имеющие ряд особенностей, связанных с применением высоких температур, давления, использованием катализаторов, предполагающим их регенерацию или утилизацию. Попытки оптимизировать такие производства или снизить их нагрузку на окружающую среду зачастую не приводят к должному результату, поскольку не предполагают внесение концептуальных изменений в технологическую схему. В связи с этим эффективное решение озвученных задач лежит в плоскости реализации новых концепций в области нефтехимического и органического синтеза [1, 2].

Окисление ароматических углеводородов с целью получения фенольных соединений имеет важное значение для современной промышленности: например, окисление бензола в фенол [3-5] или получение производных нафталина [6, 7] сложно переоценить. Основным способом введения гидроксильной группы в бензольное кольцо молекул ароматических соединений является их жидкофазное каталитическое окисление в различных условиях [8-10]. Промышленные варианты таких процессов зачастую многостадийные и протекают в жестких или многофакторных условиях, что не делает их экологичными и энергоэффективными. В связи с этим разработка новых способов синтеза кислородсодержащих производных ароматических углеводородов не перестает оставаться актуальной.

Перспективным направлением синтеза кислородсодержащих производных ароматических соединений является прямое окисление ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме различных видов разряда [11, 12], позволяющее преодолеть некоторые трудности, характерные для традиционных термокаталитических способов.

В основе плазмохимических методов органического синтеза лежит идея «направленной» активации химических связей в молекулах исходного сырья для инициирования целевых реакций, реализация которой подразумевает создание специфических условий, при которых количество побочных соединений в процессах минимально, а целевые реакции протекают с большой скоростью и селективностью, что позволяет значительно улучшить эффективность технологий и в энергетическом, и в экологическом отношениях. При этом использование плазмохимических методов активации углеводородного сырья в низкотемпературной плазме различных разрядов, например, барьерного разряда (БР) [11-13], позволяет не только эффективно активировать химические реакции, но и надежно контролировать протекающие процессы.

БР возникает между покрытыми диэлектриком электродами в различных газовых средах при атмосферном и близком к нему давлениях, средняя энергия электронов в нем не превышает 5 эВ. В этом диапазоне энергий удается «мягко» инициировать различные реакции в газовых средах [11-13], которые могут идти лишь в жестких условиях при высоких температуре, давлении.

За последние десятилетия в промышленном и полупромышленном масштабах успешно реализованы десятки плазмохимических технологий от синтеза озона до обработки материалов и очистки загрязненных сред [11]. Однако повсеместное применение методов плазмохимии в органическом и нефтехимическом синтезе до сих пор ограничивается недостатком данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в электрических разрядах [13], осложняющим поиск условий, обеспечивающих высокую селективность плазмохимических процессов.

В связи с этим изучение поведения различных ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме является актуальным [14-19] и необходимо для дальнейшей разработки физико-химических основ плазмохимических технологий в области органического и нефтехимического синтеза. В данной работе проведен сравнительный анализ результатов окисления ароматических углеводородов (бензол, толуол, кумол, нафталин) и их смесей (бензол-толуол, бензол-нафталин) кислородом в плазме БР.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ароматические соединения и их смеси окисляли кислородом в плазмохимическом реакторе с БР. Установка (рисунок) скомпонована из нескольких блоков: блока подготовки, «плазмохимического» блока с реактором и аналитического блока.



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

Fig. Experimental setup with barrier discharge reactor. 1 – container with oxygen, 2 – vessel with liquid aromatics, 3 – pump, 4 – barrier discharge reactor, 5 – copper conductor, 6 – reactor cooling system, 7 – high voltage electrode, 8 – grounded electrode, 9 – high voltage generator, 10 – oscilloscope, 11 – chromatograph, 12 – high voltage divider, 13 – capasitor probe

Центральной частью установки является плазмохимический реактор, установленный вертикально. В реакторе предусмотрена одновременная подача кислорода и ароматических углеводородов, организован раздельный вывод жидких и газообразных продуктов. Для охлаждения реактора применяется обратный холодильник, температура теплоносителя (вода) контролируется термостатом. Эксперименты были проведены при температуре 20 °C.

Реактор представлен двухбарьерной электрической системой на базе двух соосно расположенных стеклянных трубок. Величина зазора между диэлектрическими барьерами (стенки трубок) составила 1 мм, длина разрядной зоны – 10 см и ее объем – 7,8 см³. На внутренний высоковольтный электрод с частотой 400 Гц подаются высоковольтные импульсы напряжения. В разрядном промежутке реактора «горит» БР, электроны которого воздействуют на молекулы исходной смеси. Образующиеся продукты с потоком жидкого углеводорода эффективно выводятся из разрядной зоны и собираются в приемнике в нижней части реактора. Объемные скорости потока составили 60 см³/мин кислорода и 0,3 см³/мин для углеводородов. Время пребывания исходной парогазовой смеси в реакторе 10,5 с. Исходная смесь реагентов обработана за один проход парогазовой смеси через разрядную зону реактора.

Разряд зажигался высоковольтными импульсами напряжения амплитудой около 10 кВ, частота повторения импульсов равнялась 400 Гц. Активная мощность разряда рассчитывалась по методике, приведенной в [12], и равнялась ~ 3 Вт.

При проведении эксперимента кислород и жидкий ароматический углеводород через «тройник» одновременно подаются в реактор через верхний штуцер (рисунок). Затем они попадают в разрядный промежуток, где жидкость под действием электрического поля разряда интенсивно превращается в аэрозоль и под действием электронов БР окисляется. Непрореагировавший углеводород конденсируется на охлаждаемых стенках реактора, создавая пленку жидкости, постоянно стекающую в приемник. Образующиеся продукты окисления, растворяясь в пленке углеводорода на стенках реактора, увлекаются вместе с ней в приемник. Смесь газов, содержащая пары непрореагировавшего углеводорода, проходит через холодильник для конденсации углеводородов, также стекающих в приемник, и выводится в атмосферу.

Состав продуктов окисления ароматических углеводородов в барьерном разряде исследовали методами газовой хроматографии (хроматограф Agilent HP 6890 с пламенно-ионизационным детектором) и хроматомасс-спектрометрии (хроматомасс-спектрометр Termo Scientific DFS). Содержание продуктов окисления в послеракционной смеси рассчитывали по методике [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление ароматических соединений в низкотемпературной плазме БР сопровождается образованием в основном кислородсодержащих соединений. В экспериментах с бензолом отмечается незначительное количество выпадающих в осадок продуктов; в результате их качественного анализа установлено, что в молекулярной структуре осадка содержатся фенольные и карбонильные группы, а его сложная структура может образоваться, вероятно, только в результате деструкции молекулы бензола под действием электронов БР.

Состав продуктов окисления индивидуальных ароматических углеводородов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав продуктов окисления ароматических соединений (в % мас.) кислородом в БР *Table 1.* The composition of the product mixture

(in %wt) obtained by the treatment of aromatics in the barrier discharge reactor by oxygen

Продукты окисления	Углеводород		
	Бензол	Толуол	Кумол
Фенол	77,3	2,9	-
Бифенолы	3,4	-	-
Бензальдегид	-	24,5	7,9
Ацетофенон	-	-	38,9
Крезолы	-	38,6	-
Диметилфенилкарбинол	-	-	26,7
Бензойная кислота	-	-	4,8
Бензиловый спирт	-	11,4	-
Прочее	19,3	22,7	21,7

При окислении бензола кислородсодержащие соединения представлены фенолами, 77,3 % масс. из которых занимает фенол, а 3,4 % масс. дают бифенолы (в основном гидрохинон, пирокатехин). Общее содержание прочих продуктов с концентрацией менее 1 % масс. составляет 19,3 % масс.

При окислении толуола образуются не только гомологи фенола (крезолы, в основном орто- и пара-), но и кислородсодержащие соединения, где атом кислорода напрямую не соединен с бензольным кольцом (бензальдегид, бензиловый спирт), т.е. продукты окисления бокового заместителя в бензольном кольце молекулы толуола. Если в случае окисления бензола основные продукты фенолы, то в случае толуола – крезолы, бензальдегид и бензиловый спирт (продукты окисления бокового заместителя), образующиеся примерно поровну (38,6 % масс. и 35,9 % масс., соответственно). Общее содержание прочих продуктов в случае толуола больше, чем в случае бензола, и достигает 22,7 % масс. Следует отметить, что при окислении толуола также образуется незначительное количество фенола, а бензойная кислота не обнаружена.

В процессе окисления кумола не обнаружены *изо*-пропилфенолы – гомологи фенола. Основные продукты его окисления в БР – диметилфенилкарбинол, ацетофенон, бензальдегид, бензойная кислота – продукты окисления бокового заместителя бензольного кольца в молекуле. Их доля в сумме составляет 78,3 % масс. Содержание прочих продуктов не превышает 21,7 % масс.

Таблица З

В виде смесей в плазме БР окисляли бензол с толуолом и бензол с нафталином. Соотношение бензола и толуола в их смеси составляло 1:1. Результаты окисления этой смеси в плазме БР представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав продуктов окисления смеси толуола и бензола (соотношение 1 к 1) кислородом в БР *Table 2*. The composition of the product mixture (in %wt) obtained by the treatment of aromatics combined of toluene and benzene at a ratio of 1 to 1 in the barrier discharge reactor by oxygen

Продукты	Содержание, % масс.	
Фенол	43,8	
Бензальдегид	16,3	
Крезолы	20,6	
Бензойная кислота	7,3	
Бензиловый спирт	5,1	
Прочее	6,9	

При совместном окислении толуола и бензола образуются как продукты окисления толуола (бензальдегид, крезолы, бензойная кислота), так и продукты окисления бензола (фенол). Бифенолы гидрохинон и пирокатехин обнаружить не удалось. Также обнаружено незначительное количество бензойной кислоты, не наблюдаемой при окислении толуола в БР кислородом в индивидуальном виде. Прочих продуктов образуется меньше (6,9 % масс.), чем при окислении индивидуальных бензола и толуола. Это является косвенным свидетельством увеличения селективности реакции по фенольным соединениям.

Нафталин окисляли в виде растворов различной концентрации в бензоле. Результаты окисления смесей приведены в табл. 3.

В результате окисления растворов нафталина в бензоле кислородом в БР среди продуктов не было обнаружено каких-либо продуктов окисления нафталина, а основными продуктами окисления были продукты окисления бензола – фенол и бифенолы гидрохинон и пирокатехин. Соотношение их концентрации в смеси продуктов не зависит от концентрации нафталина в исходном растворе в бензоле и составляет в среднем примерно 10:1. Следует отметить, что, как и в случае смесей бензола и толуола, прочих продуктов образуется также меньше (от 5 % масс. до 7,2 % масс.), чем при индивидуальном окислении бензола (19,3 % масс.).

Основываясь на информации о поведении углеводородов в низкотемпературной плазме различных разрядов [8, 11-13, 21], полученных экспериментальных результатах, можно предположить вероятный механизм процесса окисления ароматических углеводородов в общих чертах.

Состав продуктов окисления смесей нафталина и бензола кислородом в БР

Table 3. The composition of the product mixture (in %wt) obtained by the treatment of aromatics combined of naphthalene and benzene at various concentrations of naphthalene in benzene in the barrier discharge reactor by oxygen

reactor by oxygen						
Концентрация нафталина, %	Фенол и бифенолы (сумма), % Пр	Прочее	Соотношение фенолов и бифенолов, %			
масс. масс.		Фенол	Бифенолы			
1	92,8	7,2	91	9		
5	90,1	9,9	92	8		
10	92,5	7,5	89	11		
20	93,6	6,4	90	10		
30	95,0	5,0	89	11		

Основные реакции, по-видимому, происходят в газовой фазе и в зоне вблизи границы раздела газообразной и жидкой фаз, следовательно, важную роль в процессе окисления играет величина концентрации паров углеводородов в газовой фазе. В механизме процесса окисления углеводородов в плазме БР можно выделить два основных направления: прямое взаимодействие атомарного кислорода с ароматическим кольцом с образованием фенольных соединений; взаимодействие атомарного кислорода с боковыми алкильными заместителями. Прямое взаимодействие атомарного кислорода с молекулами ароматических соединений в газовой фазе происходит с высокой скоростью, у границы раздела фаз реакции идут после диффузии основных реакционных частиц (атомарный кислород, возбужденные молекулы углеводородов, первичные радикалы), а окисление затрагивает в основном боковые заместители молекул ароматических углеводородов.

Оба тезиса подтверждаются на примере окисления ароматических углеводородов и их смесей кислородом в плазме БР. Так, в ряду бензол-толуол-кумол-нафталин давление их насыщенных паров уменьшается с 10013 Па для бензола до 23 Па для нафталина (табл. 4). Давление насыщенных паров углеводородов рассчитано при 20 °С по данным, приведенным в базе данных NIST [22].

Это позволяет ожидать более высокой концентрации фенольных соединений в смеси продуктов реакции окисления в плазме БР для бензола и толуола. При окислении кумола и нафталина образуется минимальное количество продуктов фенольного ряда. Практически, по результатам проведенных экспериментов, для бензола фенольных соединений образуется примерно 80 % масс., для

ChemChemTech. 2025. V. 68. N 8

А.Н. Очередько и др.

толуола их порядка 40 % масс. (табл. 1), а в случае кумола и нафталина продуктов с гидроксильной группой у бензольного кольца не обнаружено. Напротив, в массе продуктов окисления толуола и кумола возрастает доля продуктов окисления боковой цепи (примерно 36 % масс. и 78 % масс., соответственно).

Таблица 4 Давление насыщенных паров (в Па) ароматических углеводородов при 20 °С

Table 4. Saturated vapor pressure (in Pa) of aromatics at 20 °C

Бензол	10013
Толуол	4885
Кумол	826
Нафталин	23

Как следствие данного предположения, для углеводородов с низкой величиной давления насыщенных паров можно ожидать рост доли фенольных соединений среди прочих продуктов окисления, если проводить процесс окисления ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме в условиях, обеспечивающих более высокие величины давления их насыщенных паров, например, при более высоких температурах или при разрежении. Также данное предположение можно использовать для прогноза состава продуктов окисления более сложных смесей ароматических углеводородов в плазме БР.

ЛИТЕРАТУРА

- Гущин А.А., Гриневич В.И., Квиткова Е.Ю., Гусев Г.И., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Газовые разряды как инструмент очистки газовых и растворных сред и синтеза неорганических материалов. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 120-131. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
- Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Любимов В.А., Гущин А.А. Деструкция углеводородов масла в водных растворах в кислородном диэлектрическом барьерном разряде атмосферного давления. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 20-27. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5597.
- Mancuso A., Sacco O., Sannino D., Venditto V., Vaiano V. One-step catalytic or photocatalytic oxidation of benzene to phenol: possible alternative routes for phenol synthesis? *Catalysts*. 2020. V. 10. N 12. P. 1424. DOI: 10.3390/catal10121424.
- Fukuzumi S., Ohkubo K. One-step selective hydroxylation of benzene to phenol. *Asian J. Org. Chem.* 2015. V. 4. P. 836-845. DOI: 10.1002/ajoc.201500187.
- Ottenbacher R.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Recent progress in catalytic oxygenation of aromatic C–H groups with the environmentally benign oxidants H₂O₂ and O₂. *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. P. e5900. DOI: 10.1002/aoc.5900.
- 6. Vargas J.A.M., Day D.P., Burtoloso A.C.B. Substituted naphthols: preparations, applications, and reactions. *Eur. J. Org. Chem.* 2021. N 5. P. 741-756. DOI: 10.1002/ejoc.202001132.

выводы

В результате изучения процесса окисления ароматических углеводородов и их смесей в плазме БР кислородом установлено, что основными продуктами их окисления являются фенольные соединения и карбонильные и гидроксильные соединения в боковых функциональных группах бензольного кольца. Показано, что окисление ароматических углеводородов протекает по двум направлениям: взаимодействие атомарного кислорода с бензольным кольцом напрямую; окисление бокового алкильного заместителя без участия бензольного кольца. На примерах окисления смесей ароматических углеводородов продемонстрировано их независимое друг от друга окисление. Обоснована целесообразность контроля условий процесса одностадийного окисления ароматических углеводородов в плазме БР для управления составом продуктов реакции.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FWRN-2021-0003).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

This work was supported by funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project No FWRN-2021-0003).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

- Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Gusev G.I., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Gas discharges as a tool for cleaning gas and solution mediums and synthesis of inorganic materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.J.* 2023. V. 66. N 7. P. 120-131 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
- Grinevich V.I., Rybkin V.V., Lyubimo V.A., Gushchin A.A. Destruction of oil hydrocarbons in water solutions with oxygen dielectric barrier discharge of atmospheric pressure. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2017. V. 60. N 8. P. 20-27. DOI: 10.6060/tcct.2017608.5597.
- Mancuso A., Sacco O., Sannino D., Venditto V., Vaiano V. One-step catalytic or photocatalytic oxidation of benzene to phenol: possible alternative routes for phenol synthesis? *Catalysts*. 2020. V. 10. N 12. P. 1424. DOI: 10.3390/catal10121424.
- 4. **Fukuzumi S., Ohkubo K.** One-step selective hydroxylation of benzene to phenol. *Asian J. Org. Chem.* 2015. V. 4. P. 836-845. DOI: 10.1002/ajoc.201500187.
- Ottenbacher R.V., Talsi E.P., Bryliakov K.P. Recent progress in catalytic oxygenation of aromatic C–H groups with the environmentally benign oxidants H₂O₂ and O₂. *Appl. Organomet. Chem.* 2020. V. 34. P. e5900. DOI: 10.1002/aoc.5900.
- 6. Vargas J.A.M., Day D.P., Burtoloso A.C.B. Substituted naphthols: preparations, applications, and reactions. *Eur. J. Org. Chem.* 2021. N 5. P. 741-756. DOI: 10.1002/ejoc.202001132.

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2025. Т. 68. Вып. 8

- Booth G. Naphthalene derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. P. 671-723. DOI: 10.1002/14356007.a17_009.
- Hosseini H. An overview of chemical reactions activated by plasma. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. N 45. P. 19418-19434. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02506.
- Masferrer-Rius E., Borrell M., Lutz M., Costas M., Klein Gebbink, R.J.M. Aromatic c–h hydroxylation reactions with hydrogen peroxide catalyzed by bulky manganese complexes. *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. N 15. P. 3783-3795. DOI: 10.1002/adsc.202001590.
- Long, H., Chen, TS., Song, J. Zhu S., Xu H.-C. Electrochemical aromatic C–H hydroxylation in continuous flow. *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 3945. DOI: 10.1038/s41467-022-31634-4.
- 11. Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press. 2012. 978 p.
- 12. Самойлович В. Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
- Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. N 1. P. 1-46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- Wang B., Wang N., Sun Y., Xiao H., Fu M., Li Sh., Liang H., Qiao Zh., Ye D. Dielectric barrier discharge plasma modified Pt/CeO2 catalysts for toluene oxidation: Effect of discharge time. *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 614. P. 156162. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.156162.
- Xu N., Fu W., He C., Cao L., Liu X., Zhao J., Pan H. Benzene removal using non-thermal plasma with CuO/AC catalyst: reaction condition optimization and decomposition mechanism. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. N 6. P. 1387-1402. DOI: 10.1007/s11090-014-9580-y.
- Kim H.H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 1. P. 45–72. DOI: 10.1007/s11090-015-9652-7.
- Teramoto Y., Kim H.H., Negishi N., Ogata A. The role of ozone in the reaction mechanism of a bare zeolite-plasma hybrid system. *Catalysts.* 2015. V. 5. N 2. P. 838-850. DOI: 10.3390/catal5020838.
- 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. N 1-3. P. 693-698. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.143.
- Najafpoor A.A., Jafari, A.J., Hosseinzadeh A., Jazani R.K., Bargozin H. Optimization of non-thermal plasma efficiency in the simultaneous elimination of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene from polluted airstreams using response surface methodology. *Env. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 1. P. 233-241. DOI: 10.1007/s11356-017-0373-8.
- Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Leshchik A.V. Direct oxidation of benzene to phenol in a dielectric-barrier discharge reactor. *High Energy Chem.* 2022. V. 56. N 4. P. 284-288. DOI: 10.1134/S0018143922040129.
- 21. Шутов Д.А., Иванов А.Н., Сунгурова А.В., Игнатьев А.А., Морозова Ю.Н., Рыбкин В.В. Диэлектрический барьерный разряд атмосферного давления в парах гексаметилдисилазана как способ осаждения покрытий. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 12. С. 80-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7148.
- 22. Nist standard reference database. DOI: 10.18434/t4d303.

- Booth G. Naphthalene derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. P. 671-723. DOI: 10.1002/14356007.a17_009.
- Hosseini H. An overview of chemical reactions activated by plasma. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. V. 63. N 45. P. 19418-19434. DOI: 10.1021/acs.iecr.4c02506.
- Masferrer-Rius E., Borrell M., Lutz M., Costas M., Klein Gebbink, R.J.M. Aromatic c-h hydroxylation reactions with hydrogen peroxide catalyzed by bulky manganese complexes. *Adv. Synth. Catal.* 2021. V. 363. N 15. P. 3783-3795. DOI: 10.1002/adsc.202001590.
- Long, H., Chen, TS., Song, J. Zhu S., Xu H.-C. Electrochemical aromatic C–H hydroxylation in continuous flow. *Nat. Commun.* 2022. V. 13. P. 3945. DOI: 10.1038/s41467-022-31634-4.
- Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press. 2012. 978 p.
- 12. Samoilovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V. Physical chemistry of a barrier discharge. M.: MGU. 1989. 174 p. (in Russian).
- Kogelschatz U. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2003. V. 23. N 1. P. 1-46. DOI: 10.1023/A:1022470901385.
- Wang B., Wang N., Sun Y., Xiao H., Fu M., Li Sh., Liang H., Qiao Zh., Ye D. Dielectric barrier discharge plasma modified Pt/CeO2 catalysts for toluene oxidation: Effect of discharge time. *Appl. Surf. Sci.* 2023. V. 614. P. 156162. DOI: 10.1016/j.apsusc.2022.156162.
- Xu N., Fu W., He C., Cao L., Liu X., Zhao J., Pan H. Benzene removal using non-thermal plasma with CuO/AC catalyst: reaction condition optimization and decomposition mechanism. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. N 6. P. 1387-1402. DOI: 10.1007/s11090-014-9580-y.
- Kim H.H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 1. P. 45–72. DOI: 10.1007/s11090-015-9652-7.
- Teramoto Y., Kim H.H., Negishi N., Ogata A. The role of ozone in the reaction mechanism of a bare zeolite-plasma hybrid system. *Catalysts.* 2015. V. 5. N 2. P. 838-850. DOI: 10.3390/catal5020838.
- 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. N 1-3. P. 693-698. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.143.
- Najafpoor A.A., Jafari, A.J., Hosseinzadeh A., Jazani R.K., Bargozin H. Optimization of non-thermal plasma efficiency in the simultaneous elimination of benzene, toluene, ethyl-benzene, and xylene from polluted airstreams using response surface methodology. *Env. Sci. Pollut. Res.* 2018. V. 25. N 1. P. 233-241. DOI: 10.1007/s11356-017-0373-8.
- Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Leshchik A.V. Direct oxidation of benzene to phenol in a dielectric-barrier discharge reactor. *High Energy Chem.* 2022. V. 56. N 4. P. 284-288. DOI: 10.1134/S0018143922040129.
- Shutov D.A., Ivanov A.N., Sungurov A A.V., Ignatiev A.A., Morozova Yu.N., Rybkin V.V. Atmospheric pressure dielectric barrier discharge in hmds vapor as a coating deposition instrument. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2024. V. 67. N. 12. P. 120-131 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246712.7148.
- 22. Nist standard reference database. DOI: 10.18434/t4d303.

Поступила в редакцию (Received) 06.12.2024 Принята к опубликованию (Accepted) 31.03.2025