

ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КИСЛОРОДОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

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

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

Лаборатория физико-химических методов исследования, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

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

Исследовано окисление кумола кислородом в барьерном разряде в условиях эффективного вывода продуктов реакции из реактора. Эксперименты проведены на установке с электрохимическим реактором с барьерным разрядом в проточном режиме. Результаты приведены в сравнении с ранее исследованным окислением бензола и толуола. Основными продуктами окисления кумола являются ацетофенон и диметилфенилкарбинол, суммарная селективность образования которых достигает 78% мас. Фенола и других соединений с гидроксильной группой в бензольном кольце в значимых количествах не обнаружено. Конверсия кумола в исследованном диапазоне температур варьирует от 1,0% мас. до 1,2% мас. В случае толуола основными продуктами являются крезолы, бензальдегид и бензиловый спирт (в сумме 77% мас.); при окислении бензола в основном образуется фенол (до 74% мас.), обнаружены двухатомные фенолы, в основном гидрохинон. На основании результатов исследований предложен вероятный механизм окисления ароматических углеводородов кислородом в барьерном разряде. Показано, что общее направление окисления ароматических углеводородов определяется вкладом двух процессов его окисления – с участием атомарного кислорода и по маршруту аутоокисления. Полученные данные позволяют обоснованно прогнозировать состав продуктов окисления кислородом различных ароматических углеводородов в условиях барьерного разряда. Выявленные закономерности позволяют разработать способы управления процессом окисления ароматических углеводородов в низкотемпературной плазме барьерного разряда на основе контроля температуры проведения процесса. Полученные результаты станут научной основой для разработки новых экологически чистых методов органического синтеза с участием ароматических соединений с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы различных разрядов, в том числе барьерного, в соответствии с принципами «зеленой химии».

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

OXIDATION OF ALKYLAROMATICS BY OXYGEN IN THE DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

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

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

Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the RAS, Akademicheskij ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

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

The oxidation of cumene with oxygen in a barrier discharge under conditions of effective removal of reaction products from the reactor has been studied. The experiments were carried out

on a setup with an electrochemical reactor with a barrier discharge in a flow mode. The results are presented in comparison with the previously studied oxidation of benzene and toluene. The main products of cumene oxidation are acetophenone and dimethylphenylcarbinol, the total selectivity of which reaches 78%wt. Phenol and other compounds with a hydroxyl group in the aromatic ring were not found in significant amounts. Cumene conversion in the studied temperature range varies from 1.0%wt to 1.2%wt. In the case of toluene, the main products are cresols, benzaldehyde and benzyl alcohol (in total 77%wt). The main product of the oxidation of benzene is phenol (up to 74% by weight), diatomic phenols, mainly hydroquinone, also are found. Based on the research results, a probable mechanism of oxidation of aromatic hydrocarbons by oxygen in a barrier discharge is proposed. It is shown that the general direction of oxidation of aromatic hydrocarbons is determined by the contribution of two processes of its oxidation – with the participation of atomic oxygen and along the route of autooxidation. The data obtained make it possible to reasonably predict the composition of oxygen oxidation products of various aromatic hydrocarbons under barrier discharge conditions. The revealed regularities make it possible to evolve methods for controlling the oxidation of aromatic hydrocarbons in a low-temperature plasma of a barrier discharge based on temperature control of the process. The results obtained will become the basis for the development of new environmentally friendly methods of organic synthesis involving aromatic compounds using low-temperature nonequilibrium plasma of various discharges, including barrier, in accordance with the principles of "green chemistry".

Keywords: plasmachemistry, dielectric barrier discharge, aromatics, benzene, toluene, cumene, oxidation, phenol, cresols

Для цитирования:

Лещик А.В., Очердько А.Н., Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. Окисление алкилароматических соединений кислородом в барьерном разряде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 15–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.16t.

For citation:

Leshchik A.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Kudryashov S.V. Oxidation of alkylaromatics by oxygen in the dielectric barrier discharge. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 15–21. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.16t.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие значительные усилия исследователей направлены на создание и реализацию технологий, соответствующих принципам «зеленой химии» и отсутствия углеродного следа в нефтехимических процессах [1]. В связи с этим исследования в области переработки углеводородного сырья без участия катализаторов, при невысоких температурах и давлениях приобретают особое значение. Развитие подобных технологий требует не только детального знания кинетики изучаемых процессов (например, парциального окисления углеводородов [2]), но и использования идеи «точечной» активации химических связей в молекулах исходного сырья для инициирования целевых реакций, что позволит уменьшить количество побочных соединений и в целом обеспечит высокую эффективность технологий в энергетическом и экологическом отношениях. В указанном аспекте использование плазмохимических методов активации углеводородного сырья в низкотемпературной

плазме различных разрядов, в том числе барьерного разряда (БР), позволяет не только эффективно активировать химические превращения, но и оптимально контролировать протекающие процессы.

БР возникает в газах при атмосферном давлении и характеризуется средней энергией электронов, не превышающей 10 эВ, что позволяет эффективно инициировать различные реакции [3], зачастую возможные лишь в жестких условиях при высоких температуре, давлении. Основным ограничением, препятствующим активному использованию низкотемпературной плазмы электрических разрядов в органическом и нефтехимическом синтезе, является низкая селективность плазмохимических процессов, недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений.

Исследование плазмохимических превращений компонентов природного и попутного нефтяного газов – метана, этана пропана в различных условиях широко отражены в литературе [2-5]. Однако изучение плазмохимических превраще-

ний ароматических углеводородов (бензол, толуол, нафталин и т.д.) также актуально и с точки зрения поиска новых способов синтеза важных соединений, имеющих практический интерес (фенол, ароматические альдегиды и др.), и в связи с получением новых фундаментальных знаний о поведении углеводородов этого класса в низкотемпературной плазме.

В работах [6, 7] было продемонстрировано прямое окисление бензола кислородом и воздухом в БР с высоким выходом фенола (до 77,3 % мас. в случае воздуха). Было сделано предположение о принципиальных стадиях механизма реакции.

В настоящей работе исследовали процесс окисления кумола кислородом в БР. Также изучали влияние температуры на процесс его окисления с целью выявления способов контроля состава продуктов окисления. Предложен возможный механизм процесса.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты по окислению ароматических углеводородов проводили на установке, позволяющей в проточном режиме окислять кислородом жидкие и газообразные углеводороды (рис. 1). В конструкции реактора предусмотрена одновременная подача газа (кислород) и жидкости (алкилароматические углеводороды), организован раздельный вывод жидких и газообразных продуктов, а также охлаждение реактора, приемник оборудован обратным холодильником для возврата паров углеводородов в систему. Реактор представляет двухбарьерную электрическую систему с зазором между диэлектрическими барьерами 1 мм, длиной разрядной зоны 10 см и объемом 7,8 см³. Электродная система реактора представлена внутренним высоковольтным электродом и внешним заземленным электродом. На высоковольтный электрод с частотой 400 Гц подаются импульсы напряжения величиной до 10 кВ, формируемые генератором. В разрядном промежутке реактора формируется БР, воздействующий на молекулы исходной смеси. Образующиеся продукты выводятся из разрядной зоны и собираются в приемнике в нижней части реактора. Условия экспериментов: температура реактора 12-40 °С, расход ароматических углеводородов – 0,26 см³/мин, расход кислорода – 60 см³/мин, продолжительность эксперимента – 30 мин, время контакта исходной смеси с разрядной зоной реактора 7,3 с, давление – атмосферное. В экспериментах использовались кислород (99,999%), кумол квалификации ХЧ.

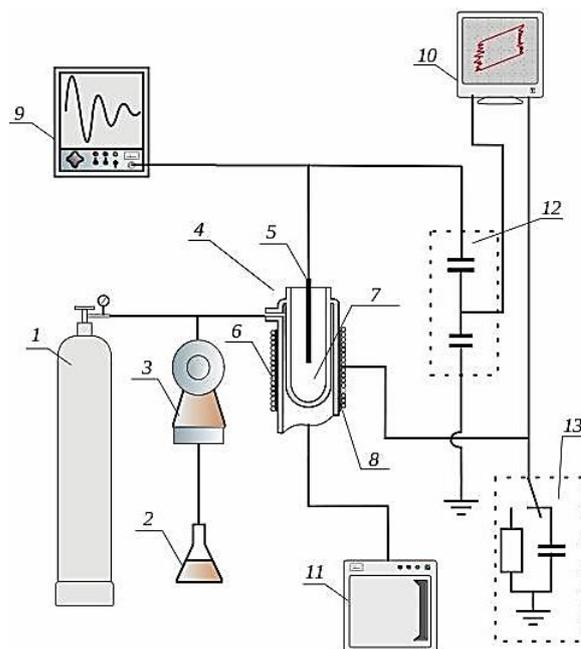


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки с БР: 1 – баллон с кислородом, 2 – сосуд с жидким алкилароматическим углеводородом, 3 – насос для подачи углеводорода в реактор, 4 – реактор с БР, 5 – контактный медный проводник, 6 – охлаждение реактора, 7 – высоковольтный электрод, 8 – заземленный электрод, 9 – генератор высоковольтных импульсов напряжения, 10 – осциллограф, 11 – хроматограф, 12 – делитель высокого напряжения, 13 – емкостной шунт
Fig. 1 – Scheme of the experimental setup with BD: 1 – oxygen cylinder, 2 – vessel with liquid alkyl aromatic hydrocarbon, 3 – pump for supplying hydrocarbons to the reactor, 4 – reactor with BD, 5 – contact copper conductor, 6 – reactor cooling, 7 – high-voltage electrode, 8 – grounded electrode, 9 – generator of high-voltage voltage pulses, 10 – oscilloscope, 11 – chromatograph, 12 – high voltage divider, 13 – capacitive shunt

Смесь продуктов из приемника анализировали методом газовой хроматографии (газовый хроматограф «НР 6890» с детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором, капиллярные колонки «НР-PoraPlot Q» и «НР-1»). Качественный анализ смеси продуктов проводили методом сопоставления времени удерживания соединений-меток и компонентов смеси в идентичных условиях. Количественный анализ проводили методом внутреннего стандарта. Конверсию углеводородов $X_{УВ}$ (% мас.) рассчитывали по формуле:

$$X_{УВ} = \frac{M_{\text{прод}}}{M_{УВ}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $M_{\text{прод}}$ – масса продуктов окисления углеводорода, мг, $M_{УВ}$ – масса исходного углеводорода, мг.

Содержание компонентов в смеси продуктов S_i (% мас.) рассчитывали по формуле:

$$S_i = \frac{M_i}{M_{\text{прод}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где M_i – масса i -го продукта окисления углеводорода, мг.

Электрические параметры эксперимента контролировали с помощью емкостного шунта, делителя напряжения и цифрового осциллографа «Актаком» (Россия). Полученные данные использовали для расчета активной мощности разряда по методике [3]. Активная мощность разряда находилась в диапазоне 1,4-1,7 Вт.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление кумола кислородом в БР сопровождается образованием в основном ацетофенона и диметилфенилкарбинола, общее содержание которых не опускается ниже величины 70 % мас. (рис. 2, 3). Также обнаружены бензальдегид и бензойная кислота, суммарное содержание которых достигает 12 % мас., причем количество бензойной кислоты не превышает 5 % мас. во всем исследованном диапазоне температур. Среди остальных продуктов идентифицированы легкие кислородсодержащие соединения (ацетон, метилформиат). Остальные соединения достоверно не идентифицированы, содержание отдельных соединений не превышает 1-3 % мас., однако их общее количество в среднем может достигать величины 20 % мас. Работа по идентификации смеси продуктов в дальнейшем будет продолжена. Следует отметить, что фенола и других соединений с гидроксильной группой в бензольном кольце в значимых количествах не обнаружено.

Конверсия кумола в исследованном диапазоне температур изменяется незначительно и с ростом температуры снижается примерно с 1,2 % мас. до 1 % мас.

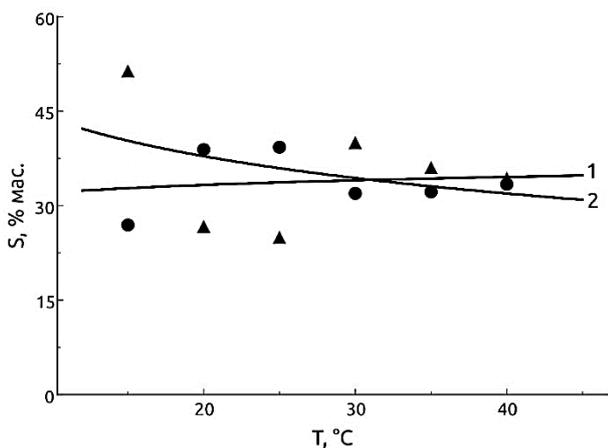


Рис. 2. Продукты окисления кумола кислородом в БР при различной температуре реактора (1 – ацетофенон, 2 – диметилфенилкарбинол)

Fig. 2. Products of cumene oxidation with oxygen in BD at different reactor temperatures (1 – acetophenone, 2 – dimethylphenylcarbinol)

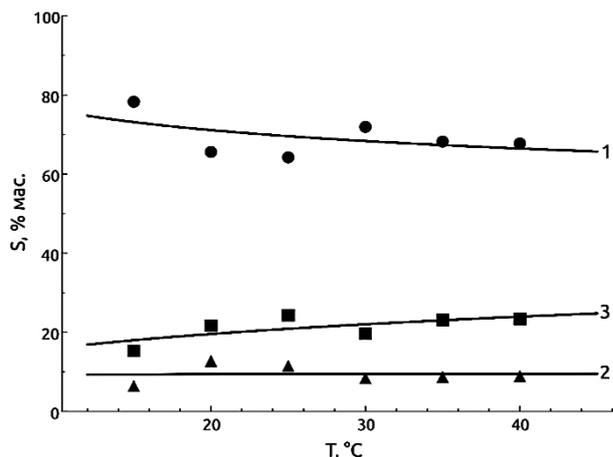


Рис. 3. Продукты окисления кумола кислородом в БР по группам при различной температуре реактора (1 – ацетофенон + диметилфенилкарбинол, 2 – бензальдегид+бензойная кислота, 3 – другие)

Fig. 3. Products of cumene oxidation with oxygen in BD by groups at different reactor temperatures (1 – acetophenone + dimethylphenylcarbinol, 2 – benzaldehyde + benzoic acid, 3 – others)

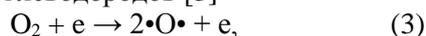
Исходя из результатов экспериментов, процесс окисления кумола кислородом в БР можно охарактеризовать суммарным содержанием ацетофенона и диметилфенилкарбинола (взаимодействие с молекулярным кислородом) и общим количеством бензальдегида и бензойной кислоты (атака атомарного кислорода ароматического кольца). Из рис. 3 следует, что процесс образования бензальдегида и бензойной кислоты практически не зависит от температуры реактора, а содержание ацетофенона и диметилфенилкарбинола в продуктах при более высокой температуре реактора снижается, при этом содержание прочих продуктов становится больше.

Ранее при исследовании процесса окисления бензола и толуола кислородом в БР было установлено, что в случае окисления толуола основными продуктами окисления являются крезолы (в основном *орто*- и *мета*-крезол), бензальдегид и бензиловый спирт [6, 7]. В незначительном количестве обнаружен фенол. Конверсия толуола находилась в диапазоне 0,8-2,2 % мас. с тенденцией к росту при более высоких температурах в исследованном диапазоне. В случае бензола основным продуктом окисления является фенол. Селективность его образования достигает 72,8 % мас. Также обнаружены двухатомные фенолы, в основном – гидрохинон, селективность его образования составляет 3,3 % мас., конверсия слабо растет с 0,4 до 0,5 % мас. в исследованном температурном диапазоне. Следует отметить, что среди продуктов окисления и толуола, и бензола бензойная кислота не обнаружена.

Основываясь на полученных ранее результатах, накопленных знаниях о поведении углеводов различных классов [8, 9-11], в том числе бензола, в низкотемпературной плазме БР и литературных данных [3, 12, 13], можно предположить вероятный механизм окисления исследованных ароматических углеводов с алкильными заместителями.

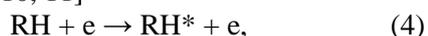
Инициирование реакций в низкотемпературной плазме БР начинается с образования потока электронов, «электронных лавин», характеристики которых определяются параметрами электрического поля, возникающего между обкладками электродов (в разрядном промежутке реактора), физико-химическими свойствами газа, в котором формируется разряд [3]. Благодаря свойствам БР температура газа в разрядном промежутке не превышает температуры исходного газа [3].

При активации газов, содержащих молекулы кислорода, молекулярный кислород с высокой скоростью диссоциирует, образуя атомарный, который далее взаимодействует с окружающими его молекулами углеводов [3]

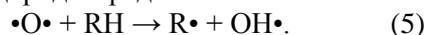


За счет более высоких скоростей взаимодействия атомарного кислорода с углеводородами озон практически не образуется [8-10]. Кроме кислорода, активируются молекулы углеводов, которые также могут диссоциировать до алкильных радикалов и атомарного водорода или переходить в возбужденное, «активное» состояние.

Для оценки состава возбужденных частиц, образующихся на первой стадии процесса окисления углеводов в плазме БР, можно использовать анализ распределения потерь энергии электронов БР на возбуждение различных состояний молекул исходных газов. В результате оценки установлено, что при окислении углеводов различных классов энергия электронов в основном тратится на образование возбужденных колебательных и электронных состояний молекул кислорода (из которых он далее диссоциирует по реакции 3) и углеводорода [3, 10, 11]

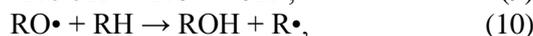
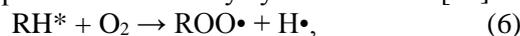


На следующих стадиях процесса образовавшийся атомарный кислород с высокой скоростью атакует ароматическое кольцо молекул ароматических углеводов [13-15] или превращает молекулу углеводорода в радикал по схеме



Углеводородные радикалы и возбужденные молекулы углеводорода, окруженные молеку-

лами кислорода исходной газовой смеси, реагируют с ними с образованием перекисного радикала, дальнейшие превращения которого приводят к образованию стабильных карбонильных соединений и спиртов по механизму аутоокисления [16]



Приведенный в общих чертах вероятный механизм процесса окисления ароматических углеводов позволяет выделить в нем несколько направлений: взаимодействие атомарного кислорода с ароматическим кольцом с образованием фенольных соединений; взаимодействие атомарного кислорода с боковыми алкильными заместителями с образованием бензильных соединений; взаимодействие молекулярного кислорода с возбужденными и невозбужденными молекулами углеводорода по механизму аутоокисления.

Исходя из вышеизложенного, окисление бензола приводит к образованию в основном фенола. Окисление толуола кислородом в БР будет сопровождаться образованием не только крезолов, но и соединений с атомом кислорода у бензильного углеродного атома (бензиловый спирт, бензальдегид), что и подтверждается экспериментом [6, 7]. В случае окисления кумола кислородом в БР прямого взаимодействия атомарного кислорода с бензольным кольцом не наблюдается – производных фенола не обнаружено, а основными продуктами его окисления являются ацетофенон и диметилфенилкарбинол. Однако однозначный вывод о маршруте их образования сделать затруднительно – и аутоокисление, и прямое взаимодействие атомарного кислорода с изопропильной группой молекулы кумола, вероятно, приводит к образованию этих соединений.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате изучения процесса окисления кумола кислородом в БР в условиях эффективного вывода продуктов из реактора показано, что общее направление его окисления определяется вкладом двух маршрутов его окисления – с участием атомарного кислорода и по пути аутоокисления. Полученные данные позволяют обоснованно прогнозировать состав смеси продуктов окисления кислородом кумола в условиях БР;

выявленные закономерности позволяют разработать способы управления процессом его окисления в низкотемпературной плазме БР на основе контроля условий проведения процесса.

Полученные результаты станут научной основой для разработки новых экологически чистых методов органического синтеза с участием ароматических соединений с использованием низкотемпературной неравновесной плазмы различных разрядов, в том числе БР, в соответствии с принципами «зеленой химии».

ЛИТЕРАТУРА

1. **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.
2. **Арутюнов В.С.** Окислительная конверсия природного газа. М.: Кранд. 2011. 590 с.
3. **Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.** Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
4. **Арутюнов В.С., Крылов О.В.** Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998. 361 с.
5. **Усачев Н.Я., Харламов В.В., Беланова Е.П., Старостина Т.С., Круковский И.М.** Окислительная переработка низших алканов: состояние и перспективы. *Рос. хим. ж.* 2008. Т. 52. № 4. С. 22-31.
6. **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.
7. **Лещик А.В., Очеретько А.Н., Рябов А.Ю., Петренко Т.В., Кудряшов С.В.** Температурный эффект при окислении бензола и толуола под действием барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 18-24. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.10t.
8. **Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очеретько А.Н.** Окисление пропан-бутановой смеси в диэлектрическом барьерном разряде в присутствии жидкого октана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 88-92. DOI: 10.6060/tcct.20186103.5657.
9. **Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очеретько А.Н., Мукушева Г.** К вопросу о возможном механизме окисления пропилена в барьерном разряде. *Химия выс. энергий*. 2021. Т. 55. № 4. С. 333-336. DOI: 10.1134/S0018143921040111.
10. **Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Сироткина Е.Е., Щеголева Г.С.** Окисление циклогексена в присутствии алканов в плазме барьерного разряда. *Химия выс. энергий*. 2003. Т. 37. № 3. С. 220-222. DOI: 10.1023/A:1024103420667.
11. **Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.** A new approach to non-oxidative conversion of gaseous alkanes in a barrier discharge and features of the reaction mechanism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. P. 025205. DOI: 10.1088/0022-3727/49/2/025205.

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 a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. **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.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 120-131 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
2. **Arutyunov V.S.** Oxidative conversion of natural gas. M.: Krasand. 2011. 590 p. (in Russian).
3. **Samoilovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V.** Physical chemistry of a barrier discharge. M.: MGU. 1989. 174 p. (in Russian).
4. **Arutyunov V.S., Krylov O.V.** Oxidative transformations of methane. M.: Nauka. 1998. 361 p. (in Russian).
5. **Usachev N.Ya., Kharlamov V.V., Belanova E.P., Starostina T.S., Krukovsky I.M.** Oxidative processing of light alkanes: state and prospects. *Ross. Khim. Zhurn.* 2008. V. 52. N 4. P. 22-31 (in Russian).
6. **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.
7. **Leshchik A.V., Ochered'ko A.N., Ryabov A.YU., Petrenko T.V., Kudryashov S.V.** Effect of temperature on benzene and toluene oxidation in a barrier discharge. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 18-24 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.10t.
8. **Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Ochered'ko A.N.** Oxidation of propane-butane mixture in the dielectric barrier discharge in the presence of liquid. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 3. P. 88-92 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186103.5657.
9. **Ryabov A.Y., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N., Mukusheva G.** On the possible mechanism of propylene oxidation in dielectric barrier discharge. *High Energy Chem.* 2021. V. 55. N 4. P. 336-339. DOI: 10.1134/S0018143921040111.
10. **Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., Sirotkina E.E., Shchegoleva G.S.** Oxidation of cyclohexene in the presence of alkanes in a barrier discharge plasma. *High Energy Chem.* 2003. V. 37. N 3. P. 184-186. DOI: 10.1023/A:1024103420667.
11. **Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G.** A new approach to non-oxidative conversion of gaseous alkanes in

12. **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. V. 114. N 9. P. 3355-3370. DOI: 10.1021/jp9114145.
13. **Tanaka K., Ando M., Sakamoto Y., Tonokura K.** Pressure dependence of phenylperoxy radical formation in the reaction of phenyl radical with molecular oxygen. *Int. J. Chem. Kin.* 2012. V. 44. P. 41-50. DOI: 10.1002/kin.20615.
14. **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. V. 11. P. 780-829. DOI: 10.1063/1.1630794.
15. **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. DOI: 10.1063/1.555783.
16. **Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К.** Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука. 1965. 375 с.
- a barrier discharge and features of the reaction mechanism. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. P. 025205. DOI: 10.1088/0022-3727/49/2/025205.
12. **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. V. 114. N 9. P. 3355-3370. DOI: 10.1021/jp9114145.
13. **Tanaka K., Ando M., Sakamoto Y., Tonokura K.** Pressure dependence of phenylperoxy radical formation in the reaction of phenyl radical with molecular oxygen. *Int. J. Chem. Kin.* 2012. V. 44. P. 41-50. DOI: 10.1002/kin.20615.
14. **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. V. 11. P. 780-829. DOI: 10.1063/1.1630794.
15. **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. DOI: 10.1063/1.555783.
16. **Emanuel N.M., Denisov E.T., Myzus Z.K.** Chain reactions of oxidation of hydrocarbons in liquid phase. М.: Nauka. 1965. 375 p. (in Russian).

Поступила в редакцию) 01.03.2024

Принята к опубликованию 29.03.2024

Received 01.03.2024

Accepted 29.03.2024