

ОКИСЛЕНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ В ГИДРОКСИЛЬНЫЕ И КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

А.Ю. Рябов, С.В. Кудряшов

Андрей Юрьевич Рябов (ORCID 0000-0001-5686-3006)*, Сергей Владимирович Кудряшов (ORCID 0000-0002-6734-2123)

Институт химии нефти СО РАН, просп. Академический, 4, Томск, 634055, Российская Федерация
E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru*, ks@ipc.tsc.ru

Изучено окисление газообразных алканов C_2-C_4 в барьерном разряде в присутствии воды с образованием кислородсодержащих соединений и углеводородов C_1-C_{5+} предельного и непредельного строения. Установлено, что на протекание реакции влияет как начальное содержание воздуха или кислорода в исходной смеси, так и молекулярная масса окисляемого углеводорода. В ряду этан-пропан-бутан суммарное содержание кислородсодержащих соединений в исследованных условиях эксперимента составляет 61,5, 79,1 и 94,7% мас., соответственно. Кислородсодержащие соединения представляют собой преимущественно гидроксильные и карбонильные вещества с исходным числом атомов углерода в молекуле. Их содержание в продуктах реакции составляет в ряду этан-пропан-бутан 48,7, 56,4 и 75,7% мас., соответственно, что значительно превосходит традиционные термokatалитические методы окисления газообразных алканов. Исследовано влияние атмосферы воздуха и кислорода на процесс окисления газообразных алканов в барьерном разряде. На примере пропана показано, что замена воздуха на кислород приводит к уменьшению содержания углеводородов в продуктах реакции с 20,9 до 9,8% мас. Конверсия пропана за один проход реакционной смеси через реактор при времени контакта ее с разрядной зоной в 8,2 с и активной мощности разряда в ~2,5 Вт, изменяется в 2 раза с 6,2 до 12,9%. При окислении газообразных алканов, во всех случаях, в продуктах реакции кроме основных соединений — спиртов, альдегидов и кетонов исходного строения характерно образование таких веществ, как метан, этилен, ацетилен, метанол, ацетальдегид и этанол, что свидетельствует о схожем механизме окисления исследованных углеводородов.

Ключевые слова: газообразные алканы, барьерный разряд, окисление, гидроксильные и карбонильные соединения

OXIDATION OF GASEOUS ALKANES INTO HYDROXYL AND CARBONYL COMPOUNDS

A.Yu. Ryabov, S.V. Kudryashov

Andrey Yu. Ryabov (ORCID 0000-0001-5686-3006)*, Sergey V. Kudryashov (ORCID 0000-0002-6734-2123)

Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskij ave., 4, Tomsk, 634055, Russia
E-mail: a.y.ryabov@yandex.ru*, ks@ipc.tsc.ru

The oxidation of gaseous alkanes C_2-C_4 in a plasma discharge in the presence of water to form saturated and unsaturated oxygen-containing C_1-C_{5+} hydrocarbons has been studied. The reaction is influenced by the initial air or oxygen content in the mixture and the molecular weight of the alkane. In series «ethane-propane-butane» the total content of oxygen-containing compounds in the studied experimental conditions in the products is 61.5, 79.1 and 94.7%wt. Oxygen compounds are predominantly hydroxylic and carbonylic compounds with a number of carbon atoms equaled to the number of carbon atoms in the initial hydrocarbons. Their total concentration in the product is 48.7, 56.4 and 75.7%wt significantly higher than in traditional thermocatalytic oxidation methods. The influence of the type of the oxygenator on the oxidation of gaseous alkanes in a barrier discharge has been investigated. Using propane as an example, it has been shown that replacing air with oxygen results in a significant decrease in the amount of hydrocarbons formed in the reaction

products, from 20.9% to 9.8% by weight. The conversion of propane during one pass through the reaction mixture in the reactor, with a contact time of 8.2 s and an active discharge power of approximately 2.5 W, varies by approximately two times (from 6.2% to 12.9%), depending on the initial conditions. During the oxidation process various compounds are formed including methane, ethylene, acetylene, methanol, acetaldehyde, and ethanol, in addition to the main products - alcohols, aldehydes, and ketones. This suggests a similar mechanism for the oxidation of different hydrocarbons studied.

Keywords: gaseous alkanes, barrier discharge, oxidation, hydroxyl and carbonyl compounds

Для цитирования:

Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. Окисление газообразных алканов в гидроксильные и карбонильные соединения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 84–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.11t.

For citation:

Ryabov A.Yu., Kudryashov S.V. Oxidation of gaseous alkanes into hydroxyl and carbonyl compounds. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 84–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.11t.

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов конверсии газообразных алканов является одним из важнейших направлений нефтехимии. В первую очередь это связано с необходимостью квалифицированного использования природного и попутного нефтяного газов [1, 2]. В настоящее время для получения кислородсодержащих веществ используется лишь небольшая доля от общего объема добываемого газа [3]. Причиной низкой конверсии алканов C_1 – C_4 в соответствующие спирты, альдегиды и кетоны традиционными термokatалитическими методами является высокая химическая стабильность исходной молекулы, преодоление данного энергетического барьера нередко приводит к полному окислению углеводорода.

Применение плазмы электрических разрядов для активации окислительной конверсии алканов позволяет преодолеть эту проблему. Барьерный разряд (БР) наблюдается между диэлектрическими барьерами при давлении порядка атмосферного и характеризуется малой удельной плотностью тока [4, 5]. Сравнительно высокая средняя энергия электронов (4–5 эВ) способствует эффективной диссоциации молекул кислорода и алкана, преимущественно по радикальному механизму.

В литературе имеется достаточное количество работ по конверсии метана (основного компонента природного и попутного нефтяного газов) с использованием электрических разрядов. Основными направлениями исследований являются окислительная конверсия в синтез-газ [6, 7] и парциальное окисление до жидких кислородсодержащих соединений (оксигенатов), преимущественно метанола [8–10]. Исследований по получению оксигенатов из этана, пропана и бутанов крайне мало.

Ранее авторами [11–13] была показана возможность окисления газообразных углеводородов в БР с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении. Плазмохимический процесс осуществляли в пленочном течении жидкости по стенкам реактора, что создает условия эффективного вывода продуктов окисления из разрядной зоны и исключает повторное воздействие плазмы разряда на них.

Целью исследования является изучение закономерностей окисления индивидуальных газообразных алканов C_2 – C_4 в БР в присутствии воды, получение гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом углеродных атомов, что и в исходном соединении, и сравнение результатов с литературными данными.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ РАЗДЕЛ

Эксперименты по окислению газообразных алканов проведены на лабораторной установке, общий вид которой представлен на рис. 1.

Поток алкана и воздуха (кислорода) смешивается с водой, и образующаяся газожидкостная смесь направляется в плазмохимический реактор, стенки которого термостатируются при 20 °С. Объемный расход исходной газовой смеси равнялся 60 см³/мин, воды – 0,2 см³/мин. В реакторе под действием внешнего электрического поля вода из газожидкостной смеси равномерно распределяется по всему объему разрядной зоны, образуя на поверхности электродов подвижный жидкий слой, а в разрядном промежутке остается газовая смесь из алкана, воздуха (кислорода) и паров воды. На реакционную смесь воздействует БР с амплитудой высоковольтных импульсов напряжения ~ 9 кВ и

частотой их повторения 400 Гц, активная мощность разряда составляет ~2,5 Вт. Образовавшиеся продукты реакции растворяются в подвижном жидком слое и совместно с газовой смесью выводятся из разрядной зоны реактора в приемник. Далее газ и жидкость анализировалась с помощью газового хроматографа «НР 6890», оборудованного детектором по теплопроводности, и пламенно-ионизационным детектором, с использованием капиллярных колонок «НР-PoraPlot Q» и «НР-1». Все экспериментальные данные, отображенные на рисунках и в таблицах, являются средними значениями 3-5 опытов с доверительным интервалом, не превышающим 7-10%.

Плазмохимический реактор представляет собой двухбарьерную коаксиальную конструкцию по схеме «труба в трубе» из стекла толщиной 1,5 мм. Величина межбарьерного зазора составляет 1 мм, длина разрядной зоны 10 см, объем – 8,2 см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление газообразных алканов воздухом в присутствии воды в БР приводит к образованию кислородсодержащих продуктов (оксигенаты), преимущественно гидроксильных и карбонильных со-

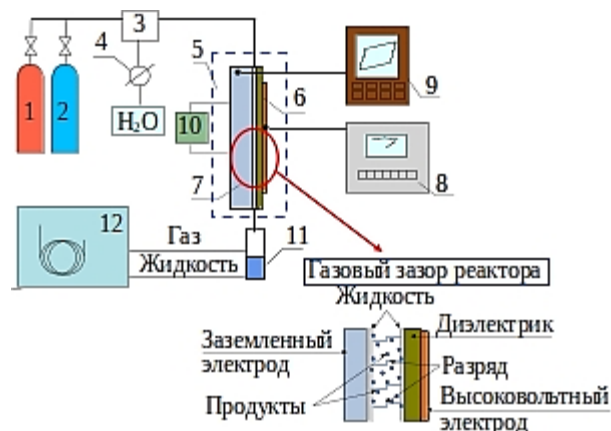


Рис. 1. Экспериментальная установка с плазмохимическим реактором для превращения газообразных углеводородов в присутствии воды. 1 – баллон с углеводородным газом, 2 – баллон с кислородом (воздухом), 3 – смеситель, 4 – перистальтический насос, 5 – плазмохимический реактор, 6 – диэлектрик с высоковольтным электродом, 7 – основание реактора (заземленный электрод), 8 – генератор высоковольтных импульсов напряжения, 9 – цифровой осциллограф, 10 – термостат с охлаждающим элементом, 11 – приемник, 12 – газовый хроматограф

Fig. 1. Experimental set-up with plasma-chemical reactor intended the oxidation of gaseous alkanes in the presence of water. 1 – cylinder with hydrocarbon gas, 2 – cylinder with oxygen (air), 3 – mixer, 4 – peristaltic pump, 5 – plasma chemical reactor, 6 – dielectric with a high-voltage electrode, 7 – the base of the reactor (grounded electrode), 8 – generator of high-voltage voltage pulses, 9 – digital oscilloscope, 10 – thermostat with a cooling element, 11 – receiver, 12 – gas chromatograph

единений исходного строения, и газообразных углеводородов предельного и непредельного строения. Предварительные эксперименты для метана показали, что максимальное содержание оксигената в продуктах реакции составляет ~31,5 % масс. Качественный состав оксигената представлен, преимущественно, метанолом и муравьиной кислотой при его конверсии метана, равной 1,6 % за один проход реакционной смеси через реактор. Низкие значения конверсии и содержания оксигенатов в продуктах реакции указывают на низкую эффективность процесса окисления метана в БР при данных условиях, и дальнейших исследований в этом направлении не проводилось.

На рис. 2 представлен групповой состав продуктов окисления индивидуальных алканов – этана, пропана и бутана в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси. Начальная концентрация воздуха в исходной смеси оказывает заметное влияние на окисление алканов, его увеличение в смеси способствует образованию большого количества оксигенатов. С ростом молекулярной массы алкана в ряду этан-пропан-бутан содержание оксигената в продуктах реакции изменяется с 61,5 до 94,7 % масс., соответственно.

Схожая зависимость образования оксигенатов от содержания воздуха в исходной смеси получена и при окислении пропана, *n*-бутана и их сме-

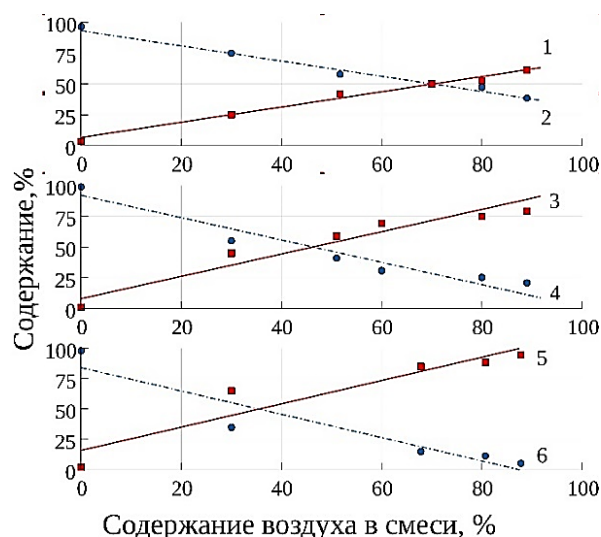
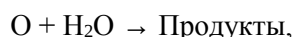


Рис. 2. Групповой состав продуктов окисления этана, пропана и бутана в зависимости от содержания воздуха в исходной смеси. 1 – оксигенаты (этан), 2 – углеводороды (этан), 3 – оксигенаты (пропан), 4 – углеводороды (пропан), 5 – оксигенаты (бутан), 6 – углеводороды (бутан)

Fig. 2. The group composition of ethane, propane, butane oxidation products vs the air content in the initial mixture. 1 – oxygenates (ethane), 2 – hydrocarbons (ethane), 3 – oxygenates (propane), 4 – hydrocarbons (propane), 5 – oxygenates (butane), 6 – hydrocarbons (butane)

сей в присутствии *n*-октана [11], а также при окислении газообразных олефинов в схожих условиях [12, 13]. С ростом содержания воздуха в исходной смеси увеличивается количество гидроксильных и карбонильных соединений в продуктах реакции. При сравнении результатов окисления газообразных алканов в присутствии *n*-октана и воды наблюдается преимущество в условиях с наличием воды в плазмохимическом реакторе. Например, окисление *n*-бутана в присутствии *n*-октана при содержании воздуха в исходной смеси в 90% приводит к образованию оксигената с содержанием в продуктах реакции ~ 66,4 % масс. При окислении *n*-бутана в присутствии воды содержание оксигената в продуктах реакции равно 94,7 % масс. Основной причиной более низкого содержания оксигенатов *n*-бутана в продуктах реакции при его окислении в присутствии *n*-октана является расходование образовавшегося атомарного кислорода на окисление не только *n*-бутана, но и *n*-октана. При сравнении констант скоростей взаимодействия атомарного кислорода с *n*-октаном и водой, соответственно реакции (1) и (2), видно, что скорость окисления воды значительно ниже, а ее превращение предполагает образование перекиси водорода.



$$k = 1,66 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \quad [14] \quad (1)$$



$$k = 4,48 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул} \cdot \text{с}^{-1} \quad [15] \quad (2)$$

В таблице представлен состав и содержание основных продуктов окисления газообразных алканов для смесей при максимальном исследованном количестве воздуха в исходной смеси. Видно, что во всех случаях происходит образование углеводородных газов – предельных и непредельных соединений $\text{C}_1\text{-C}_4$. Их появление в продуктах реакции наблюдается и при окислении газообразных олефинов, в сравнимых условиях [12, 13]. Мы предполагаем, что при окислении газообразных алканов в БР происходит активация не только молекулы кислорода с появлением атомарного кислорода, но и молекулы алкана с образованием углеводородных радикалов и нейтральных молекул с меньшим числом атомов углерода, чем в исходном углеводороде, по аналогии с фрагментацией молекул предложенной в работе [16]. При окислении газообразных алканов, во всех случаях, характерно образование продуктов: метана, этилена, ацетилен, метанола, ацетальдегида и этанола, что говорит о схожем механизме окисления исследованных алканов.

Таблица

Конверсия, состав, содержание продуктов и энергозатраты на окисление газообразных алканов в БР в присутствии воды в зависимости от состава исходной смеси - [Алкан]= 9%, [Воздух]= 89%, [H₂O]= 2%
Table. Conversion of alkane, composition and concentration of the products, power consumptions of the process of oxidation of gaseous alkanes in the barrier discharge in the presence of water vs the composition of initial mixture of reagents. Concentrations of alkanes 9%, Air 89%, water 2%

Соединение		Содержание, %		
		C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Газы C ₁ -C ₄	Метан	4,9	2,5	0,2
	Ацетилен	9,9	7,2	0,9
	Этилен	13,1	3,6	0,3
	Этан	-	5,4	0,4
	Пропилен	-	8,5	1,1
	Пропан	0,4	-	0,8
	Пропадиен	-	0,5	0,1
	Бутен-1	-	-	0,4
	Бутан	0,1	0,1	-
C ₂ H _x O	Ацетальдегид	29,4	7,8	5,3
	Этанол	19,3	2,3	1,7
C ₃ H _x O	Пропаналь	-	13,6	2,5
	Ацетон	-	21,8	1,5
	Изопропанол	-	13,6	0,2
	Пропанол	-	7,4	1,6
C ₄ H _x O	Бутаналь	-	-	10,2
	Бутанон	-	-	37,3
	Бутанол-2	-	-	27,9
	Бутанол-1	-	-	0,3
Другие	Метанол	7,5	3,1	1,4
	Пропилен оксид	-	1,4	2,3
	Акролеин	-	0,4	0,3
	Алкилпероксиды	-	0,2	2,5
	Углеводороды C ₅ +	0,3	0,1	0,2
	Не известные	15,1	2,5	0,7
Конверсия, %		2,8	2,8	6,2
Σ, кВт·ч/кг		97,4	97,4	43,7

Конверсия алканов значительно отличается в ряду этан, пропан, бутан и соответствует значениям 2,8, 6,2 и 12,8 % масс., кратное увеличение конверсии при сравнимых значениях активной мощности разряда приводит к существенному снижению величины энергозатрат (Σ) на превращение алканов в БР с 97,4 до 22,4 кВт·ч/кг. Данные изменения, преимущественно, объясняются различием в химической стабильности молекул газообразных алканов в ряду этан-пропан-бутан.

При сравнении полученных данных с традиционными методами термокаталитического окисления алканов [17-19] наблюдается существенное различие в составе продуктов реакции. Например,

при окислении пропана кислородом на Pt-содержащих катализаторах при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ [17] также наблюдается образование газообразных углеводородов с содержанием: пропилена $\sim 18,1\%$, этилена $\sim 3,4\%$, метана $\sim 0,2\%$. Основным продуктом в данных условиях является углекислый газ с содержанием $\sim 56,6\%$, на долю оксигенатов приходится $\sim 0,45\%$. Видно, что условия активации реакции окисления пропана в термокаталитическом процессе плохо способствуют образованию гидроксильных и карбонильных соединений в качестве продуктов реакции.

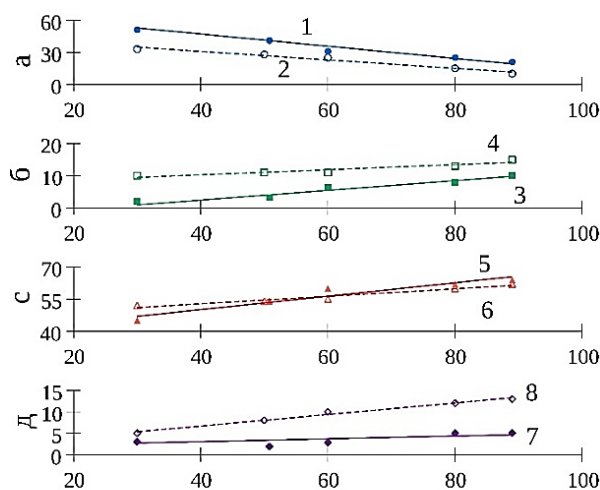
В таблице все образовавшиеся вещества разделены по группам, для дальнейшего упрощения интерпретации полученных результатов: газы – предельные и непредельные соединения $\text{C}_1\text{--C}_4$; $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_x\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_x\text{O}$ – соответствующие гидроксильные и карбонильные соединения; другие – метанол, углеводороды C_5+ и не идентифицированные вещества.

Особенности протекания реакции окисления газообразных алканов при замене воздуха на кислород покажем на примере окисления пропана кислородом.

При замене воздуха на кислород в процессе окисления пропана в БР состав продуктов реакции не изменяется, наблюдается изменение в содержании некоторых групп веществ. На рис. 3 представлены результаты окисления пропана в среде воздуха и кислорода в зависимости от их содержания в исходной смеси. Для кислорода, так же как и для воздуха, с увеличением их количества в исходной смеси наблюдается уменьшение содержания газообразных углеводородов и повышение содержания оксигенатов в продуктах реакции.

При изменении содержания воздуха/кислорода в смеси с ~ 30 до 90% образование газообразных углеводородов уменьшается для воздуха с 51 до $21,3\%$ масс., для кислорода с $32,8$ до $9,6\%$ масс., в экспериментах с кислородом общее количество углеводородных газов ~ 2 раза меньше в сравнении с воздухом. Противоположная зависимость наблюдается для групп веществ « $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$ » и «Другие», наличие кислорода в исходной смеси приводит к образованию большего количества данных веществ в продуктах реакции относительно воздуха. С увеличением содержания воздуха/кислорода в смеси с ~ 30 до 90% количество веществ « $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$ » изменяется для воздуха с $2,2$ до $9,8\%$ масс., для кислорода с $10,1$ до $15,0\%$ масс. Содержание группы веществ «Другие» увеличивается для воздуха с $3,0$ до $5,4\%$ масс., для кислорода с $5,1$ до $12,9\%$ масс. На образование основных продуктов

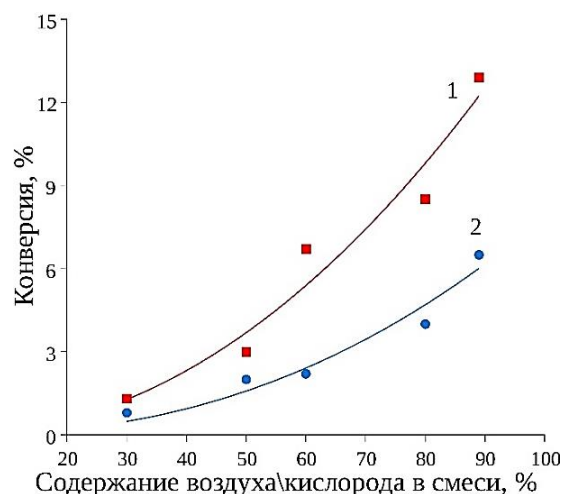
реакции гидроксильных и карбонильных соединений исходного строения (группа веществ « $\text{C}_3\text{H}_x\text{O}$ ») вид окислительной среды не оказывает существенного влияния, а их количество в обоих случаях сопоставимо и изменяется в зависимости от содержания воздуха в смеси с $45,3$ до $64,2\%$ масс., и с $51,8$ до $62,3\%$ масс. для кислорода.



Содержание воздуха/кислорода в смеси, %

Рис. 3. Групповой состав продуктов окисления пропана в воздухе и кислороде. а- газы $\text{C}_1\text{--C}_4$, б- $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$, в- $\text{C}_3\text{H}_x\text{O}$, д- другие; 1, 3, 5, 7- воздух, 2, 4, 6, 8- кислород

Fig. 3. The group composition of products of oxidation of propane by air and by oxygen. а- gases $\text{C}_1\text{--C}_4$, б- $\text{C}_2\text{H}_x\text{O}$, в- $\text{C}_3\text{H}_x\text{O}$, д- other; 1, 3, 5, 7-air, 2, 4, 6, 8- oxygen



Содержание воздуха/кислорода в смеси, %

Рис. 4. Конверсия пропана в зависимости от содержания воздуха/кислорода в исходной смеси в БР в присутствии воды. 1- кислород, 2- воздух

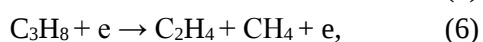
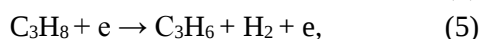
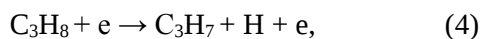
Fig. 4. The conversion of propane in the process of oxidation in the barrier discharge vs content of air/oxygen in the initial mixture in the presence of water. 1- oxygen, 2- air

На рис. 4 представлены значения конверсии пропана в зависимости от содержания воздуха/кислорода в исходной смеси. С увеличением

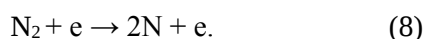
их количества в смеси конверсия пропана изменяется для воздуха с 0,8 до 6,2 % масс., для кислорода с 1,3 до 12,9 % масс. Видно, что в кислороде конверсия в ~ 2 раза выше, чем в воздухе, одновременно наблюдается увеличение содержания веществ в группах «C₂H_xO» и «Другие» (рис. 3). Данные отличия возможны при появлении новых элементарных стадий в механизме окисления алканов в БР.

Для интерпретации полученных результатов рассмотрим особенности механизма превращения веществ в БР. Инициирование химических реакций в электрических разрядах происходит при воздействии электронов разряда на молекулы исходной смеси. Частицы, образовавшиеся на стадии разрядного инициирования реакции, участвуют в дальнейших химических превращениях с образованием стабильных продуктов.

В результате взаимодействия молекул кислорода с электронами образуется атомарный кислород [20, 21]. Под воздействием электронного удара на молекулы алкана появляются углеводородные радикалы в результате диссоциации C-H связи или C-C связи [16]. Схематично механизм образования основных активных частиц в условиях эксперимента можно представить следующим образом:



При окислении пропана воздухом дополнительно к реакциям 3-7 возможна диссоциация молекул азота [20, 22]:



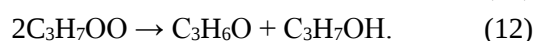
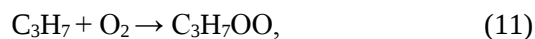
Одной из причин снижения конверсии пропана при окислении воздухом в сравнении с чистым кислородом (рис. 4) может быть снижение скорости генерации атомарного кислорода в результате диссоциации молекулы кислорода по реакции (3) вследствие существенных потерь энергии электронов разряда на возбуждение внутренних степеней свободы молекулярного азота и его диссоциации по реакции (8).

Другой причиной снижения конверсии пропана при окислении его воздухом может являться расходование атомарного кислорода в реакции с участием молекулярного азота:



которая конкурирует с реакцией образования пропильного радикала (C₃H₇), по реакции (10). А

именно дальнейшее превращение пропильного радикала приводит к образованию основных продуктов - спиртов, альдегидов и кетонов исходного строения, по схеме:



Подробное исследование механизма образования продуктов реакции возможно при изучении кинетической модели окисления пропана, что не входило в задачу данного исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено окисление индивидуальных алканов C₂–C₄ в плазме БР в присутствии воды, с образованием преимущественно гидроксильных и карбонильных соединений с тем же числом атомов углерода в молекуле, что и в исходных углеводородах. В ряду алканов этан-пропан-бутан их содержание составляет 48,7, 56,4 и 75,7 % масс., соответственно. Конверсия газообразного алкана за один проход исходной смеси через реактор при активной мощности разряда в ~ 2,5 Вт составляет 2,8, 6,2 и 12,8 % масс., соответственно для этана-пропана-бутана, и увеличивается в ~ 2 раза при замене воздуха на кислород.

Применение воды в качестве жидкости, покрывающей стенки реактора, обеспечивает эффективное выведение продуктов из зоны действия разряда и позволяет достигнуть большей селективности процесса в сравнении с литературными данными по термокаталитическим методам, и не приводит к зауглероживанию реактора и образованию продуктов полного окисления.

Полученные результаты могут быть основой нового подхода к парциальному окислению газообразных алканов в ценные химические соединения, предложенный способ является одностадийным процессом без применения катализаторов, высоких температур и давления, соответствует принципам «зеленой химии» и задаче снижения углеродного следа в процессах переработки углеводородного сырья.

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.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project FWRN-2021-0003.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука. 1998. 361 с.
2. 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.
3. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд. 2011. 590 с.
4. Brandenburg R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. 053001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426.
5. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge university press. 2008. DOI: 10.1017/CBO9780511546075.
6. Zhang X., Cha M.S. Electron-induced dry reforming of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2013. V. 46. N 41. P. 415205. DOI: 10.1088/0022-3727/46/41/415205.
7. Kolb T., Kroker T., Voigt J.H., Gericke K.H. Wet Conversion of Methane and Carbon Dioxide in a DBD Reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 6. P. 1139. DOI: 10.1007/s11090-012-9411-y.
8. Nozaki T., Okazaki K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catal. Today.* 2013. V. 211. P. 29–38. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.04.002.
9. Pushkarev A.I., Sazonov R.V., Zhu A.M., Li X.S. Methane Conversion In Low-Temperature Plasma. *High Energy Chem.* 2009. V. 43. P. 156–162. DOI: 10.1134/S0018143909030023.
10. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В. Деструкция водных растворов 2,4-дихлорфенола в плазменно-каталитическом реакторе барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 103–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
11. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Очередько 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.
12. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В., Очередько А.Н. Особенности окисления пропилена углекислым газом в барьерном разряде. *Химия высоких энергий.* 2022. Т. 56. № 3. С. 245–250. DOI: 10.31857/S0023119322030093.
13. Рябов А.Ю., Кудряшов С.В. Конверсия этилена в барьерном разряде: эксперимент и моделирование. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 6–15. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.12t.
14. Cohen N., Westberg K.R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20. P. 1211–1311. DOI: 10.1063/1.555901.
15. Tsang W., Hampson R.F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986. V. 15. DOI: 10.1063/1.555759.
16. 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.

REFERENCES

1. Arutyunov V.S., Krylov O.V. Oxidative transformations of methane. M.: Nauka. 1998. 360 p. (in Russian).
2. 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).
3. Arutyunov V.S. Oxidative conversion of natural gas. M.: Krasand. 2011. 590 p. (in Russian).
4. Brandenburg R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. 053001. DOI: 10.1088/1361-6595/aa6426.
5. Fridman A. Plasma chemistry. Cambridge: Cambridge university press. 2008. DOI: 10.1017/CBO9780511546075.
6. Zhang X., Cha M.S. Electron-induced dry reforming of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2013. V. 46. N 41. P. 415205. DOI: 10.1088/0022-3727/46/41/415205.
7. Kolb T., Kroker T., Voigt J.H., Gericke K.H. Wet Conversion of Methane and Carbon Dioxide in a DBD Reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 6. P. 1139. DOI: 10.1007/s11090-012-9411-y.
8. Nozaki T., Okazaki K. Non-thermal plasma catalysis of methane: Principles, energy efficiency, and applications. *Catal. Today.* 2013. V. 211. P. 29–38. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.04.002.
9. Pushkarev A.I., Sazonov R.V., Zhu A.M., Li X.S. Methane Conversion In Low-Temperature Plasma. *High Energy Chem.* 2009. V. 43. P. 156–162. DOI: 10.1134/S0018143909030023.
10. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Y., Rybkin V.V. Destruction of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol in a barrier discharge plasma catalytic reactor. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2021. V. 64. N 11. P. 103–111 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
11. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ocheredko A.N. Oxidation of propane-butane mixture in a dielectric barrier discharge in the presence of liquid octane. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 3. P. 88–92 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186103.5657.
12. Ryabov A.Y., Kudryashov S.V., Ochered'ko A.N. Features Of Propylene Oxidation By Carbon Dioxide In Dielectric Barrier Discharge. *Khim. Vys. Energii.* 2022. V. 56. N 3. P. 245–250 (in Russian). DOI: 10.31857/S0023119322030093.
13. Ryabov A.Y., Kudryashov S.V. Ethylene conversion in a barrier discharge: experiment and simulation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2024. V. 67. N 8. P. 6–15 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.12t.
14. Cohen N., Westberg K.R. Chemical kinetic data sheets for high-temperature reactions. Part II. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1991. V. 20. P. 1211–1311. DOI: 10.1063/1.555901.
15. Tsang W., Hampson R.F. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1986. V. 15. DOI: 10.1063/1.555759.
16. 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.

17. **Maximilien Cord, Benoit Husson, Juan Carlos Lizardo Huerta.** Study of the Low Temperature Oxidation of Propane. *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 12214–12228. DOI: 10.1021/jp309821z.
18. **Lin M.M.** Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 207. P. 1–16. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00609-8.
19. **Bettahar M.M., Costentin G., Savary L., Lavalley J.C.** On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 145. P. 1–48. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00138-X.
20. **Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В.** Физическая химия барьерного разряда. М.: МГУ. 1989. 174 с.
21. **Itikawa Y.** Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2009. V. 38. N 1. P. 1–20. DOI: 10.1063/1.3025886.
22. **Herron J.T.** Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$ and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1999. V. 28. N 5. P. 1453–1483. DOI: 10.1063/1.556043.
17. **Maximilien Cord, Benoit Husson, Juan Carlos Lizardo Huerta.** Study of the Low Temperature Oxidation of Propane. *J. Phys. Chem. A*. 2012. V. 116. P. 12214–12228. DOI: 10.1021/jp309821z.
18. **Lin M.M.** Selective oxidation of propane to acrylic acid with molecular oxygen. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 207. P. 1–16. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00609-8.
19. **Bettahar M.M., Costentin G., Savary L., Lavalley J.C.** On the partial oxidation of propane and propylene on mixed metal oxide catalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 1996. V. 145. P. 1–48. DOI: 10.1016/0926-860X(96)00138-X.
20. **Samoilovich V.G., Gibalov V.I., Kozlov K.V.** Physical chemistry of barrier discharge. M.: MGU. 1989. 174 p. (in Russian).
21. **Itikawa Y.** Cross Sections for Electron Collisions with Oxygen Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2009. V. 38. N 1. P. 1–20. DOI: 10.1063/1.3025886.
22. **Herron J.T.** Evaluated Chemical Kinetics Data for Reactions of $N(^2D)$, $N(^2P)$ and $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in the Gas Phase. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1999. V. 28. N 5. P. 1453–1483. DOI: 10.1063/1.556043.

Поступила в редакцию 02.12.2024

Принята к опубликованию 24.03.2025

Received 02.12.2024

Accepted 24.03.2025