

УДК 66.088+66.092.088+66.097.3+544.556

## УГЛЕКИСЛОТНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА В ПЛАЗМЕ: ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИГЕНАТОВ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ КАТАЛИЗАТОРА (ОБЗОР)

© 2024 г. О. В. Голубев\*, П. С. Ильчук, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

\* E-mail: golubev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.03.2024

После доработки 07.05.2024

Принята к публикации 14.05.2024

Проанализированы данные литературы по углекислотному риформингу метана в плазме с использованием гетерогенных катализаторов. Рассмотрены пути превращения  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в условиях термического катализа, плазменного воздействия и катализа в плазме, а также описаны различные типы плазменных установок. Приведены механизмы образования оксигенатов в условиях катализа в плазме. Показано, что селективность процесса по конечным продуктам зависит от соотношения газов, структуры, диэлектрических свойства катализаторов и их состава. Важными параметрами, от которых зависит соотношение оксигенатов, являются степень окисления металла в катализаторе, тип металла и кислотность носителя. Введение катализатора в область плазмы может приводить и к негативным явлениям, а именно, рекомбинации радикалов в исходные соединения.

**Ключевые слова:** углекислотный риформинг метана; катализ в плазме; барьерный разряд; получение оксигенатов; синтез-газ

DOI: 10.56304/S2414215824010015; EDN: XMTAVD

Одним из наиболее широко используемых видов химического и топливного сырья на данный момент является метан, получаемый из природного газа. Его применяют и для получения тепловой и механической энергии, и в качестве ценного сырья для получения водорода и органических соединений. При этом содержание  $\text{CH}_4$  в атмосфере постоянно увеличивается из-за выбросов от сельского хозяйства, переработки бытовых отходов и добычи полезных ископаемых. Метан — крайне активный парниковый газ, поэтому для экологии важно снижать его вредное воздействие на атмосферу путем своевременной переработки.

Развитая мировая промышленность способствует также выбросам в атмосферу десятков млрд. т/год углекислого газа [1]. Этот процесс сопровождается общим повышением температуры поверхности и атмосферы Земли, таянием ледников и поднятием уровня моря, а также разрушением многих природных экосистем. Вследствие этого возникает естественная необходимость как снижения выбросов, так и энергоэффективного использования выделяющегося  $\text{CO}_2$ . Для его фиксации сейчас активно

применяют как биотехнологии (в частности, перевод  $\text{CO}_2$  в целлюлозную биомассу [2] или жидкие продукты деятельности бактерий [3]), так и химические процессы — в частности, такие, которые позволяют производить из  $\text{CO}_2$  сырье для переработки в углеродно-нейтральное топливо.

Один из основных способов переработки метана — его термokatалитический риформинг. В ходе этого процесса  $\text{CH}_4$  вступает в реакцию с водяным паром (паровой риформинг) или  $\text{CO}_2$  (углекислотный риформинг) с образованием смеси  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  — синтез-газа — с различным соотношением основных продуктов. Синтез-газ является сырьем для синтеза по Фишеру–Тропшу, позволяющего получать моторные топлива [4], парафины, олефины [5] и прочие продукты с высокой добавленной стоимостью. Также синтез-газ имеет важное промышленное значение для крупнотоннажного гидроформилирования, в ходе которого из олефинов под действием синтез-газа в каталитической системе получают альдегиды [6]. Особый интерес для науки представляет одновременная переработка  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  — углекислотный риформинг метана. Соотношение компонентов син-

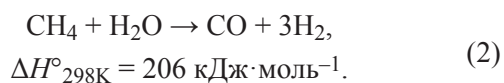
тез-газа на выходе близко к 1:1, что находит применение в синтезе длинноцепочечных углеводородов по Фишеру–Тропшу — при этом соотношении повышается селективность по продукту с большей молекулярной массой [7]. Также процесс углекислотного риформинга метана может быть скомбинирован с процессом парового риформинга метана в одном технологическом аппарате, что позволяет получать синтез-газ с соотношением  $H_2/CO$  от 1:1 до 3:1, контролируемым путем регулирования соотношения скоростей подачи газов [8].

С учетом высокой эндотермичности реакции углекислотного риформинга метана, возникает необходимость использования альтернативных источников энергии для активации молекул  $CH_4$  и  $CO_2$ . В частности, при развитии получения электроэнергии из возобновляемых источников, может быть перспективна технология плазменного углекислотного риформинга метана. Суть данного процесса заключается в создании в газовой смеси высоковольтного разряда, вследствие которого часть частиц переходит в ионизированное состояние. В плазменных реакторах могут существенно меняться механизмы и энергии активаций реакций, что дает возможность как экономии ресурсов на традиционной технологии, так и получения новых продуктов в ходе различных реакций. Особенно перспективным является получение в процессе углекислотного риформинга метана в плазме не только синтез-газа, но и жидких продуктов — оксигенатов, которые представляют интерес с точки зрения нефтехимии и получения моторных топлив.

Цель данной работы — систематизация литературных данных по процессу углекислотного риформинга метана в плазме в присутствии гетерогенных катализаторов и выявление ключевых характеристик катализаторов и параметров процесса для повышения выхода оксигенатов.

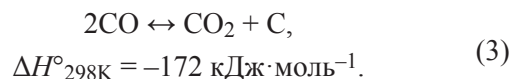
#### ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

Реакция углекислотного риформинга метана крайне эндотермична в связи с высокой прочностью C–H- и C=O-связей в молекулах  $CH_4$  и  $CO_2$ ; также эндотермична и реакция парового риформинга метана:



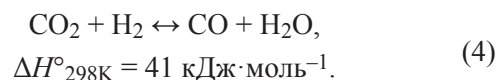
В условиях повышенной температуры (700–900°C) на активных центрах катализатора протека-

ют побочные процессы, смещающие равновесие в реакционной смеси и влияющие на активность катализатора. Так, например, при температурах ниже 900°C протекает реакция Будуара, в ходе которой происходит обратимое закоксовывание катализатора [9]:

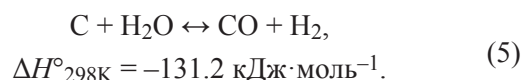


При температуре выше 500°C в образование кокса может вносить вклад разложение  $CH_4$  на C и  $H_2$ , однако смещение равновесия в реакции Будуара в сторону реагента при повышении температуры приводит к тому, что в смесях  $CH_4-H_2O$  и  $CH_4-CO_2$  закоксовывание не наблюдается при температурах от 800°C и выше.

Помимо процессов коксообразования, важную роль в установлении равновесия в системах  $CH_4/CO_2/H_2/CO/H_2O$  играет обратная реакция водяного газа:

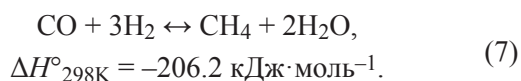
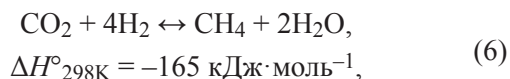


Для системы  $CH_4 + CO_2$  обратная реакция водяного газа служит источником  $H_2O$ , молекула которой впоследствии может реагировать с образовавшимся коксом, восстанавливая активность катализатора:

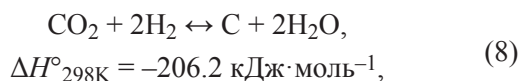


Молекула  $H_2O$ , образующаяся в результате взаимодействия  $CO_2$  и  $H_2$ , может также вступать в реакцию с молекулами  $CH_4$  по реакции (2), увеличивая долю  $H_2$  в смеси продуктов.

Можно отметить, что на термодинамическое равновесие продуктов оказывают влияние температура реакции, давление в реакторе, а также молярное соотношение реагентов в момент подачи в реактор. В частности, при температурах ниже 700°C конверсия реагентов зависит от их соотношения. В работе [10] было установлено, что, при изменении молярного соотношения  $CO_2/CH_4$  с 0.5 до 3, термодинамически равновесная конверсия  $CH_4$  в  $CO$  при 500°C увеличилась с 75 до 91% — тем не менее, при более высоких температурах (от 700°C) расчетное значение конверсии приближается к 90% и более вне зависимости от молярного соотношения. При этом реальный показатель конверсии при 600°C и соотношении  $CO_2/CH_4 = 1:1$ , по сообщению авторов работы [11], не превышает 42% — авторы связывают уменьшение конверсии при снижении температуры с побочными реакциями:



Иные побочные реакции, также протекающие при пониженных температурах, способствуют снижению конверсии  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ . По данным работы [10], зависимость конверсии  $\text{CO}_2$  от температуры имеет минимум в области  $600^\circ\text{C}$ . Первоначальное снижение конверсии, по утверждению авторов, связано с реакцией:



равновесие которой смещено в сторону продуктов при низких температурах.

В большинстве случаев каталитический процесс углекислотного риформинга метана проводится на гетерогенных катализаторах, от состава и структуры которых зависит эффективность и скорость процесса. На данный момент большинство каталитических систем для углекислотного риформинга метана представляет собой наночастицы переходных металлов, нанесенных на оксидные носители. Среди всех систем особо выделяются катализаторы на основе нанесенного  $\text{Ni}$ : по данным, приведенным в обзорной статье [12], нанесенные  $\text{Ni}$  частицы на различные носители ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) способствуют конверсии реагентов до значения более 90% при температурах около  $800^\circ\text{C}$ .

В качестве носителей катализаторов углекислотного риформинга метана обычно используют силикатные и алюмосиликатные материалы. Так, исследованы [13] катализаторы, состоящие из нанесенных на мезопористый силикатный носитель SBA-15 наночастиц  $\text{Ni}$  (при этом некоторые образцы были модифицированы с помощью полиэтилена). В результате исследования выявлено, что образцы  $\text{Ni/PS}$  и  $\text{Ni/PST}$  (модифицированные  $\text{Ni/SBA}$ ) проявляют при температуре  $750^\circ\text{C}$  высокую активность, не снижающуюся после 40 ч реакции. В работе [14] исследователи использовали для нанесения катализатора цеолит HZSM-5. В соответствии с их результатами, скорость конверсии реагентов в присутствии катализаторов  $\text{Ni/HZSM-5}$  и  $\text{Ni@HZSM-5}$  (второй образец был получен алюминированием первого) превысила скорость конверсии реагентов при использовании тех же наночастиц  $\text{Ni}$ ,

нанесенных на традиционно используемые носители:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ .

Определенный интерес также представляют каталитические системы, в которых содержатся одновременно металл VIII группы, непосредственно катализирующий процесс, и промотор в виде оксида металла, на поверхности которого адсорбируются молекулы  $\text{CO}_2$ . Предположительно, на эффективность катализатора влияет наличие в его составе веществ, способных образовывать кислородные вакансии. Установлено [15], что в случае добавления 5 мас. %.  $\text{ZrO}_2$  к катализатору углекислотного риформинга метана  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ , его активность растет, а скорость образования кокса резко снижается. Авторы статьи связывают положительный эффект введения  $\text{ZrO}_2$  с адсорбцией  $\text{CO}_2$  на его кислородных вакансиях, что способствует его диссоциации и, как следствие, увеличению конверсии. Схожий эффект наблюдали авторы работы [16] в исследовании системы, основанной на наночастицах  $\text{Ni}$ , нанесенных на  $\text{ZrO}_2$ .

#### ПРОЦЕСС УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА В ПЛАЗМЕ

Процесс углекислотного риформинга метана может проводиться в термодинамически неравновесной, или нетермической плазме. Это означает, что температуры электронов и ионов в плазме значительно отличаются. Вследствие этого термодинамика процесса изменяется, в сравнении с термодинамикой термокаталитического процесса, что влияет на состав конечной смеси продуктов. В частности, это позволяет решить проблему больших затрат энергии на разрыв  $\text{C}=\text{O}$ -связи в молекуле  $\text{CO}_2$ . Поскольку электроны в термодинамически неравновесной плазме имеют энергию около 1–10 эВ, такие частицы могут переводить молекулы  $\text{CO}_2$  в возбужденное или ионизированное состояние. При соударении молекулы  $\text{CO}_2$  с электроном также возможна ее диссоциация; по данным работы [17], энергия реакции  $\text{CO}_2 + \bar{e} \rightarrow \text{CO}\cdot + \text{O}\cdot + \bar{e}$  (9) составляет 5.52 эВ. Вследствие диссоциации молекул  $\text{CO}_2$  в системе образуются реакционноспособные радикалы  $\text{CO}$  и  $\text{O}$ , которые способны реагировать с радикалами, образующимися при диссоциации молекулы  $\text{CH}_4$ .

Двумя важнейшими характеристиками плазменно-каталитической системы являются конверсия  $\alpha$  и энергоэффективность  $\eta$ , описываемые формулами:

$$\alpha(\text{CH}_4) = \frac{\nu(\text{CH}_4)(\text{на входе}) - \nu(\text{CH}_4)(\text{на выходе})}{\nu(\text{CH}_4)(\text{на входе})} \times 100\%, \quad (10)$$

$$\alpha(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{CO}_2)(\text{на входе}) - \nu(\text{CO}_2)(\text{на выходе})}{\nu(\text{CO}_2)(\text{на входе})} \times 100\%, \quad (11)$$

$$\eta(\text{моль/Дж}) = \frac{\nu(\text{CO}_2)(\text{прореагировавшего}) - \nu(\text{CH}_4)(\text{прореагировавшего})}{\text{Мощность}} \times 100\%, \quad (12)$$

Как конверсия, так и энергоэффективность зависят от типа разряда и конструкции плазменных реакторов, некоторые из них будут рассмотрены далее.

**Барьерный разряд.** Барьерный разряд (БР) возникает в газовой среде между двумя электродами, разделенными слоем диэлектрика. Как правило, используют металлические (например, из железа, нержавеющей стали, меди, латуни [18], алюминия [19]) или графитовые электроды, а в качестве диэлектрика часто берут стекло, кварц или керамику, реже тефлон или полиуретан [20]. Энергоэффективность и мощность плазменно-каталитических процессов напрямую зависят от материала, из которого изготовлен электрод [18]. Эти характеристики также изменяются при использовании различных форм электродов: так, установлено, что шиповидные электроды более эффективны при плазменном разложении  $\text{N}_2$ , чем плоские и рифленые [21].

На данный момент существует множество схем БР-реакторов для различных режимов работы, однако для работы с газовыми смесями и аэрозолями наиболее распространены коаксиальные реакторы, в которых один электрод образует внутри себя цилиндрическое пространство, а второй продольно проходит через его центр (рис. 1, а) [22]. Также существуют схемы с несколькими парами параллельно расположенных электродов, между которыми пропускается поток газа. Основная часть БР-реакторов работает при атмосферном давлении и без дополнительного нагрева, что является преимуществом при масштабировании процесса. Типичные параметры работы реактора: напряжение в пределах 1–100 кВ и частота колебаний тока в пределах 50 Гц–500 кГц. Разрядный промежуток зачастую составляет 1–3 мм. В указанных условиях в разряде образуется низкотемпературная неравновесная плазма с температурой электронов  $T_e$  порядка 104–105 К и температурой активных частиц  $T_i$ , близкой к температуре окружающей среды. В результате множественных конкурирующих процессов (соударение частиц, ионизация частиц, диссоциация частиц, рекомбинация частиц и др.) в объеме плазмы образуются возбужденные молекулы, различные одно- и много-атомные радикалы и ионы [23,24].

**Микроволновой разряд.** Еще одним типом разряда, часто применяющимся в работе с газами и аэрозолями, является микроволновой, или сверх-

высокочастотный (СВЧ) разряд. Этот разряд создается путем действия электромагнитного излучения с частотой  $10^9$ – $10^{11}$  Гц на заполненное газом свободное пространство, волновод или резонатор [25] (рис. 1, б). Отличительной особенностью этого типа разряда является то, что для его возбуждения не требуются электроды, что, в некоторой степени, упрощает его экспериментальное исполнение. В высоко- и сверхвысокочастотных разрядах, в которых характерная частота гибели разрядов много меньше частоты поля, состояние разряда не изменяется в течение полупериода, следовательно, концентрация заряженных частиц остается постоянной. Для возбуждения сверхвысокочастотных колебаний используются различные типы колебательных контуров, называемых резонаторами; при этом наиболее распространены СВЧ-реакторы с рабочей частотой 2.45 ГГц на основе волноводов. В процессе работы реактор может нагреваться вплоть до 5000°C [26], поэтому помимо рабочего контура в конструкцию реактора включают контур охлаждения. По причине высокой мощности разряда СВЧ-реакторы широко применяются в плазмохимии. Так, с их помощью проводят сжигание мелких гетерогенных частиц отходов [27], пиролиз  $\text{CH}_4$  [28] и конверсию  $\text{CO}_2$  [26], в том числе, в жидкой среде [29]. В работе [30] описан процесс углекислотного риформинга метана в СВЧ-разряде в присутствии углеродсодержащих катализаторов. Указывается, что частицы каталитических материалов способствуют возникновению искрового разряда в СВЧ-плазме, что приводит к повышению конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (>80%) и выхода синтез-газа (92%).

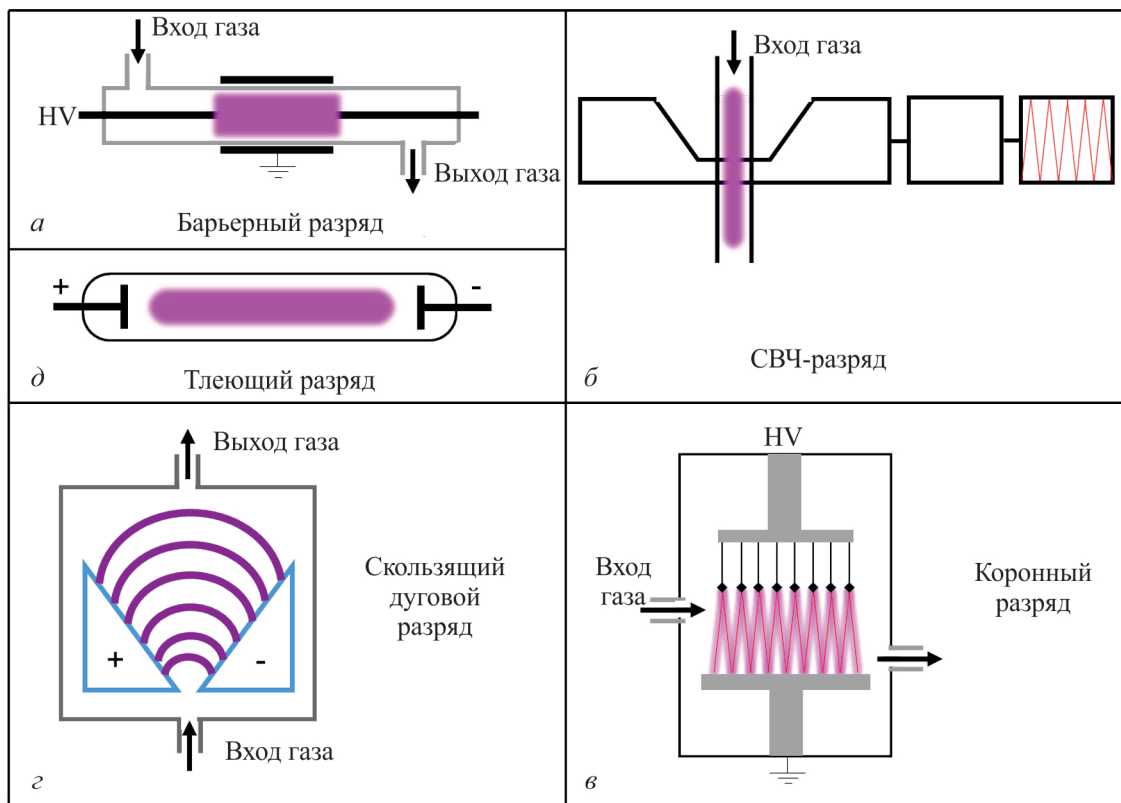
**Коронный разряд.** Коронный разряд — тип разряда, возникающий в присутствии неоднородного поля вблизи сильно искривленной поверхности электрода при атмосферном или высоком давлении. Для образования разряда необходимо, чтобы напряженность поля вблизи одного из электродов была намного сильнее, чем в газовой среде, поэтому обычно коронный разряд возникает вблизи края, острия или неровности электрода (рис. 1, в) [24]. Коронный разряд за счет большой интенсивности на крайне малой площади активно применяется в обработке твердых поверхностей, таких как катализаторы [31] и полимерные материалы [32]. Коронный разряд также применяют в процессах газохимии — сообщается о разложении с его помощью оксидов

азота в модельном газе [33] и плазменно-каталитическом разложении  $\text{CO}_2$  [34].

**Дуговой разряд.** Дуговой разряд возникает, когда разности потенциалов между двумя электродами, разделенными газом, достаточно для образования электронной лавины,двигающейся от катода к аноду. Простейшим реактором дугового разряда является герметичная или проточная газоразрядная трубка, выполненная из диэлектрического материала, с двумя электродами. Дуговой разряд существует в условиях высокого значения силы тока ( $1\text{--}10^5$  А), низкого напряжения (десятки вольт) и крайне высокой температуры, достигающей иногда нескольких тысяч градусов [24]. В плазмохимии и плазменном катализе чаще всего используется скользящий дуговой разряд. Реактор в таком случае состоит из двух электродов, расстояние между которыми в основании реактора невелико, но увеличивается вдоль длины электродов (рис. 1, з). В области, где расстояние между электродами минимально, находится зона равновесной (термической) плазмы, но по мере увеличения расстояния между электродами, температура частиц плазмы снижается. Скользящие дуговые разряды непрерывно движутся вверх по электродам, поэтому данный тип разряда имеет второе название «лестница Иакова».

Скользящий дуговой разряд используют в таких процессах, как переработка ароматических соединений [35] и биогаза [36], парциальное окисление метана [37] и углекислотный риформинг метана [38].

**Тлеющий разряд.** В реакторах, конструктивно схожих с реакторами дугового разряда, может быть сгенерирован еще один тип разряда — тлеющий (рис. 1, д). Тлеющий разряд возникает, когда давление в межэлектродном пространстве достаточно низко для того, чтобы при высоком напряжении образования свободных электронов в результате электронной лавины было недостаточно для образования филамента плазмы. Тлеющий разряд может быть сформирован с помощью как постоянного, так и переменного тока. При этом частота переменного тока должна быть не ниже 500 Гц. Несмотря на то, что по определению тлеющий разряд характерен для сред с низкими давлениями газа, он может существовать и в условиях атмосферного давления при частотах до 100 кГц [25]. Для тлеющего разряда характерны низкие значения силы тока ( $\sim 10^{-1}\text{--}10^{-6}$  А) и достаточно высокие значения напряжения ( $\sim 10^2\text{--}10^3$  В). Тлеющий разряд наиболее часто применяется в источниках света на основе инертных газов, однако в некоторых условиях он может быть применен для



**Рис. 1.** Схемы плазменных установок: барьерный разряд (а); СВЧ-разряд (б); коронный разряд (в); скользящий дуговой разряд (з); тлеющий разряд (д).

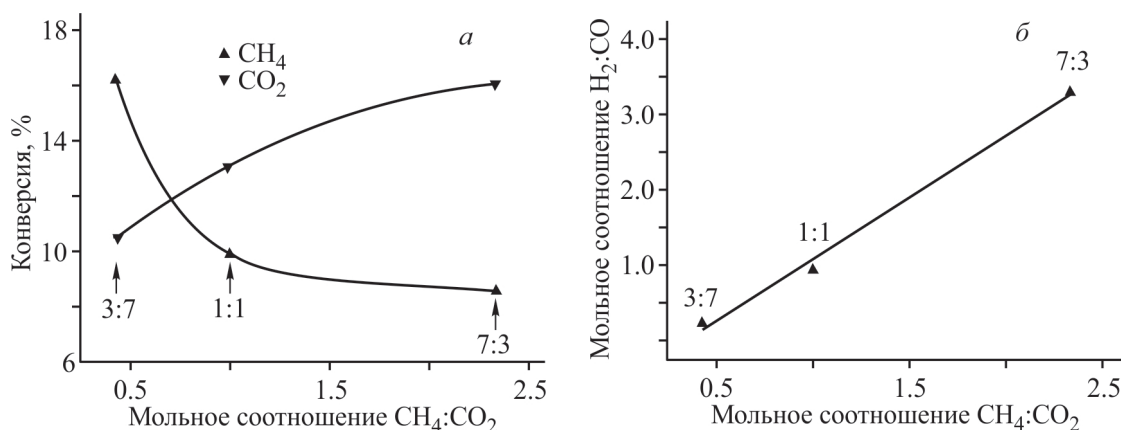
приготовления катализаторов [39, 40] и проведения газохимических процессов [41–43].

Наиболее часто в исследованиях реакции углекислотного риформинга метана используют реакторы барьерного и дугового разрядов. Как правило, при использовании БР-реакторов достигаются высокие конверсии, однако наиболее энергоэффективными являются реакторы дугового разряда. В работе [44] показано, что в условиях дугового разряда плазменно-каталитическая система достигает максимального значения энергоэффективности 3.1 ммоль/кДж, что примерно в 10 раз выше, чем для БР-реактора. Это связывают с высокой плотностью свободных электронов в дуговом разряде — порядка 1023 ед/м<sup>3</sup>.

Помимо конструкции реактора, эффективность работы системы зависит еще от многих факторов, таких как мощность разряда, скорость подачи газа, соотношение  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , частота тока, расстояние между электродами (разрядный промежуток). Одним из важнейших параметров является мощность разряда — от нее зависит, какое количество свободных электронов и радикалов будет находиться в реакционном объеме. Повышение мощности приводит к дополнительному высвобождению большего числа электронов и, как следствие, росту конверсии. В работе [44] исследован эффект увеличения прикладываемой мощности на конверсию реагентов и выход продуктов: авторы утверждают, что с ростом мощности с 95 до 165 Вт выход  $\text{H}_2$  в реакции увеличивается на 30%. Это связывается с увеличением концентрации активных радикалов  $\text{O}^\bullet$  и  $\text{OH}^\bullet$  в реакционном объеме, которые, в свою очередь, оказывают положительное влияние на скорость реакции. Также увеличение мощности разряда в БР-реакторе приводит к образованию большего числа каналов

в плазме и микроарядов, что увеличивает конверсию. Тем не менее, даже с учетом увеличения конверсии реагентов, повышение мощности разряда приводит к снижению энергоэффективности системы. Мощность разряда влияет и на состав смеси продуктов: в соответствии с работой [11], увеличение мощности разряда приводит к росту селективности по  $\text{C}_{5+}$ -продуктам, но уменьшает долю продуктов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_2$ .

Протекание плазменно-каталитического процесса углекислотного риформинга метана также зависит от состава исходной газовой смеси и линейной скорости подачи газа в реактор [45]. Процесс в БР-реакторе осуществляют при скоростях подачи газа в интервале 10–100 мл/мин, при этом в дуговом разряде скорость подачи газа может составлять вплоть до 10 л/мин — это приводит к значительному повышению энергоэффективности дугового разряда. Соотношение  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  также ощутимо влияет на конверсию реагентов, состав конечных продуктов (в особенности, на отношение  $\text{H}_2/\text{CO}$ ) и энергоэффективность. Так, в работе [44] установлено, что, при увеличении скорости подачи газа с 2.5 л/мин до 7.5 л/мин в установке с дуговым разрядом, конверсия  $\text{CH}_4$  снижается с 19.3 до 13.1%, а конверсия  $\text{CO}_2$  — с 11.6 до 8.4% соответственно. При этом увеличение скорости подачи газов приводит к повышению выхода углеводородов  $\text{C}_2$ – $\text{C}_4$ , однако не изменяет соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  в смеси продуктов. В свою очередь, изменение отношения  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  от 3:7 до 7:3 резко меняет как конверсии реагентов, так и соотношение продуктов: конверсия  $\text{CH}_4$  снижается от 16.2% до 8.6%, в то время как конверсия  $\text{CO}_2$  растет с 10.5% до 16.1% (рис. 2, а). При этом с ростом концентрации  $\text{CH}_4$  растет доля  $\text{H}_2$  в смеси продуктов: наибольшая селективность по  $\text{H}_2$  (71%)



**Рис. 2.** Зависимость конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  (а) и мольного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  (б) от соотношения  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  в исходной смеси.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Адаптировано из источника [44] с разрешения Elsevier (соглашение № 5756520023870 от 26.03.2024 г.)

наблюдается при максимальном соотношении  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 7:3$ . Соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  изменяется с 0.24 до 3.3 с ростом  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  от 3:7 до 7:3, что указывает на прямую зависимость состава смеси продуктов от мольного соотношения реагентов в подаваемой смеси (рис. 2, б).

Примечательно, что при увеличении доли  $\text{CH}_4$  на входе с 30 до 70% резко, (с 3.2 до 13.9%), растет суммарный выход  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Это согласуется с утверждением, что повышение доли  $\text{CO}_2$  в смеси реагентов препятствует образованию С–С-связей, в том числе, закоксовыванию.

В отличие от термokatалитического процесса, в плазменно-каталитической реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  могут образовываться не только синтез-газ,  $\text{H}_2\text{O}$  и кокс, но и углеводороды  $\text{C}_2\text{--C}_5$ , а также жидкие оксигенаты, такие как формальдегид, муравьиная и уксусная кислоты, а также низшие спирты. Образование в БР-реакторах и дуговых реакторах углеводородов и жидких оксигенатов происходит в плазме на стадии послесвечения плазмы. В условиях локального падения напряжения происходит релаксация плазмы, в ходе чего радикалы испускают излучение и, теряя часть энергии, рекомбинируют. После рекомбинации образовавшиеся молекулы переносятся с потоком газовой смеси из реакционного объема [46]. Несмотря на то, что *in situ* измерения в плазменно-каталитических реакторах затруднены, некоторые механизмы могут быть выяснены благодаря теоретическим расчетам. Так, пользуясь моделью одномерного потока, авторы работы [47] осуществили расчеты основных реакций процесса плазменно-каталитической конверсии смеси  $\text{CH}_4\text{--CO}_2$ . В качестве начальных условий взята смесь из 70%  $\text{CH}_4$  и 30%  $\text{CO}_2$  при 300 К и 1 атм в БР-реакторе. С помощью квантово-химических расчетов установлены механизмы радикальных реакций, происходящих в плазме.

Первым этапом плазменно-каталитического процесса является частичная ионизация молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  с образованием свободных электронов и частиц  $\text{CH}_4^+$  и  $\text{CO}_2^+$ . Электроны, образующиеся в ходе этого процесса, обладают энергией, достаточной для колебательного возбуждения, ионизации и диссоциации нейтральных молекул. При этом наличие свободных электронов дополнительно стабилизирует разряд, а в образование новых молекул основной вклад вносят радикалы. Сразу после образования в реакторе заряженных частиц начинается разложение молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на радикалы. Образовавшиеся в ходе реакции радикалы и ионы крайне реакционноспособны и при снижении тока в разряде сразу начинают вступать в реакции рекомбинации, в результате которых образуются новые соединения. В условиях ионизации и диссоциации молекул  $\text{CO}_2$

плазма обогащается, помимо углеводородных ионов и радикалов, кислородсодержащими реакционноспособными частицами. Их наличие приводит к образованию жидких и газообразных оксигенатов в конечной смеси продуктов. Так, одним из наиболее активно образующихся в плазменно-каталитической системе продуктов является метанол. Как утверждается, молекулы  $\text{CH}_3\text{OH}$  могут образовываться, в том числе, в ходе тримолекулярной реакции, и данная реакция, согласно расчетам авторов, является основной (соотношение  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  в исходной смеси составляет 70/30):

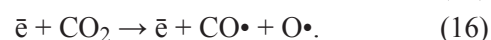
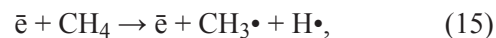


Еще одним соединением, образующимся в плазменно-каталитической реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , является формальдегид. Его молекулы образуются в газовой смеси одновременно с молекулами  $\text{CO}$ , вследствие чего получение формальдегида в этой реакции неразрывно сопряжено с получением синтез-газа:

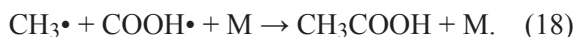


Авторы отмечают, что, в отличие от реакции в смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , в реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  формальдегид не образуется путем дегидрогенизации радикалов  $\text{CH}_2\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{O}$ . При этом при плазменно-каталитической реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$  выход  $\text{HCHO}$  меньше, так как скорость потери  $\text{HCHO}$  в результате реакции с радикалом  $\text{OH}$  выше, чем скорость его образования. При этом при образовании  $\text{CH}_3\text{OH}$  наблюдается обратная закономерность — при замене  $\text{CO}_2$  на  $\text{O}_2$  в газовой смеси, выход  $\text{CH}_3\text{OH}$  увеличивается: скорость его образования растет на два порядка, а скорость разложения ниже скорости образования в 1.5 раза.

В условиях реакции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в плазме образуются также  $\text{C}_2$ -оксигенаты. В частности, одним из целевых продуктов реакции является уксусная кислота. В работе [48] исследована эффективность плазменно-каталитических систем в условиях барьерного разряда без катализатора и с внесенным катализатором. В изученных в работе условиях (мощность разряда 10 Вт, скорость подачи газовой смеси 40 мл/мин, соотношение  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1:1$ )  $\text{CH}_3\text{COOH}$  является продуктом с самой высокой селективностью среди жидких оксигенатов. По утверждению авторов, на практике реализуется два основных механизма образования  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . На первом этапе образования плазмы происходит возбуждение, ионизация и диссоциация молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ :



Далее реакция протекает разными путями. В «прямом» механизме активная частица Н реагирует с молекулой  $\text{CO}_2$ , образуя радикал  $\text{COOH}\cdot$ , после чего тот рекомбинирует с радикалом  $\text{CH}_3\cdot$  в ходе тримолекулярной реакции:



Второй механизм несколько более сложен. В ходе его радикал  $\text{CH}_3\cdot$  атакует молекулу  $\text{CO}$  с образованием ацетильного радикала:



который впоследствии реагирует с  $\text{OH}\cdot$ -радикалом с образованием молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Этот путь реакции связан с низким потенциальным барьером реакции образования ацетильного радикала и энергетической выгодой от образования молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Косвенно наличие ацетил-радикалов в системе подтверждает наличие в продуктах ацетальдегида [49], образующегося вследствие их рекомбинации с радикалом  $\text{H}\cdot$ .

Повысить одновременно выход жидких оксигенатов и степень конверсии  $\text{CH}_4$  возможно при добавлении в исходную смесь газов небольшого количества  $\text{O}_2$ . В работе [50] исследована зависимость энергоэффективности системы и состава продуктов реакции от объемной доли  $\text{O}_2$  в смеси  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{O}_2$ . Авторами установлено, что, благодаря образованию в плазме частиц атомарного  $\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  и органических пероксид-радикалов, выход жидких оксигенатов при содержании 12%  $\text{O}_2$  в исходной смеси достигает 22% в сравнении с 4% в отсутствие  $\text{O}_2$ . Отмечается, что наличие  $\text{O}_2$  в газовой смеси снижает энергопотребление реактора с 271.9 до 144.9 кДж/л прореагировавшего газа.

### ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС УГЛЕКИСЛОТНОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

Для повышения эффективности плазменного процесса в реактор добавляют различные гетерогенные катализаторы [51]. Установлено, что использование катализаторов в плазменном процессе углекислотного риформинга метана позволяет как увеличить энергоэффективность [52], так и увеличить выход продукта [53].

Внесение гетерогенных частиц в плазму меняет как химию, так и физику процесса. Сообщается, что в месте контакта плазменного разряда и гетерогенной частицы последняя покрывается квазистационарной пленкой, состоящей из электронов (припо-

верхностный зарядовый слой), что может приводить к дополнительному промотированию металлических центров на поверхности контакта [54]. Авторы работы [55] рассчитали, что при образовании на поверхности катализаторов  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  электронной пленки их активность в диссоциации  $\text{CO}_2$  растет. Авторы связывают этот процесс с переходом электронной плотности на кластеры  $\text{Ni}_5$  и  $\text{Cu}_5$ , вследствие чего повышается их способность поляризовать связь  $\text{C}=\text{O}$ , что, в свою очередь, способствует диссоциации молекул  $\text{CO}_2$ .

В присутствии гетерогенных частиц в плазме между их поверхностями возникают микрозаряды различных типов, оказывающие влияние на скорость диссоциации молекул и радикалов в газовой фазе [56]. Например, при введении в реактор наполнителей с низкой диэлектрической проницаемостью (таких, как  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в нем возникают как стримерные заряды [57], так и микрозаряды между частицами наполнителя; при этом в стримерных разрядах разлагаются летучие органические соединения [58]. Напротив, в присутствии материалов с высокой диэлектрической проницаемостью в реакторе возникают крайне интенсивные микрозаряды, в послесвечении которых могут образовываться сложные молекулы [59, 60].

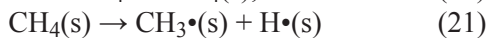
В работе [61] исследовано влияние структуры гетерогенных наполнителей БР-реактора и размера их частиц на эффективность процесса. Установлено, что внесение в реактор гранул  $\text{BaTiO}_3$  с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon = 4000$  приводит к появлению крайне интенсивных микрозарядов между частицами. Усиление электрического поля вблизи частиц приводит к активации молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , вследствие чего выход жидких оксигенатов растет по сравнению с экспериментами в отсутствие катализатора и в присутствии частиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  ( $\epsilon = 3.9, 9$  и  $23$  соответственно). Авторами исследована также зависимость выхода жидких оксигенатов от размера пор образца. Установлено, что снижение размера пор образца ведет к повышению выхода оксигенатов и алкенов, в то время как селективность по синтез-газу и непредельным углеводородам снижается.

При исследовании плазменного катализа важную роль играет структура разряда в порах катализатора. Одним из определяющих параметров в данном случае является дебаевская длина — расстояние, на которое распространяется действие электрического поля одного заряда в плазме. Установлено [62], что активные частицы плазмы практически не способны проникать в поры с диаметром меньшим, чем длина Дебая — в то же время, в случае, если размер поры больше длины Дебая, разряд распространяется вдоль ее стенок [63]. Подобные взаимодействия



«пора–разряд» зависят от материала поверхности — чем больше его диэлектрическая проницаемость, тем на меньшую глубину заряд проникает в пору. У большинства применяемых в плазменно-каталитическом углекислотном риформинге метана катализаторов размер пор меньше длины Дебая, несмотря на это, частицы плазмы способны проникать в поры за счет диффузионных процессов. В работе [64] описано указанное явление: установлено, что в случае, когда дебаевская длина в реакторе составляет 1–100 мкм, а размер пор катализатора Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> менее 1 мкм, окисление Ni до NiO частицами атомарного кислорода происходит из-за их диффузии в поры. В случае же микропористых материалов ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) диффузия короткоживущих частиц в поры значительно затруднена. В частности, по этой причине в присутствии катализаторов на основе Na-замещенных цеолитов наблюдаются низкие (порядка десятых долей %) значения селективностей по оксигенатам [65], несмотря на большое количество гидроксильных групп на поверхности. Авторами работы [66] исследована зависимость конверсии смеси CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> и выхода углеводородов и жидких оксигенатов от размера пор катализатора в условиях плазменного катализа в присутствии трехмерной структуры из частиц CuO. Установлено, что в присутствии образца с размером пор, близким к длине Дебая (порядка 1 мкм), селективность по C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH значительно ниже, чем в присутствии образцов с большим или меньшим размером пор. Авторы связывают этот эффект с тем фактом, что в случае катализаторов с малым размером пор, электроны, в отличие от ионов и радикалов, не способны диффундировать в поры катализатора (что может объясняться искажением электрического поля внутри узких каналов пор).

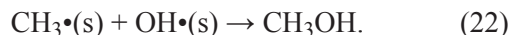
Как и в случае протекания реакции в плазме без катализатора, в объеме реактора и на поверхности катализатора находятся ионы, радикалы и возбужденные частицы. При этом металлсодержащие центры катализатора способствуют диссоциации молекул реагентов: так, на поверхности частиц переходных металлов (в частности, Ni) наблюдается диссоциативная хемосорбция молекул CH<sub>4</sub> [67]. В ходе этого процесса образуются долгоживущие сорбированные радикалы CH<sub>3</sub>• и H•:



где s — хемосорбированная на поверхности частица, от англ. surface — поверхность.

Радикалы CH<sub>3</sub>• играют значительную роль в плазменно-каталитическом получении оксигенатов

в присутствии металлоксидных катализаторов. Так, одним из путей реакции образования CH<sub>3</sub>OH может быть прямая реакция:



Преобладающим механизмом, в силу энергетических факторов, может быть превращение CH<sub>3</sub>• → CH<sub>3</sub>O• → CH<sub>3</sub>OH [68]. На первой стадии радикал CH<sub>3</sub>• вступает в реакцию с атомом кислорода, образовавшимся на металлическом центре в результате его окисления молекулой CO<sub>2</sub> в разряде. Вторая стадия, гидрогенизация радикала CH<sub>3</sub>O•, протекает в разряде с поглощением радикала H•, образовавшегося в ходе диссоциации молекулы CH<sub>4</sub>. Авторы работы [69] исследовали реакцию переноса электронов и атомов кислорода с поверхности оксида металла на метильный радикал с образованием метоксид-иона:

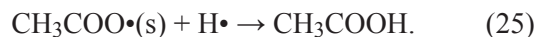


с участием различных оксидов. Выявлено, что относительная скорость реакции убывает в ряду ZnO (наиболее легко восстанавливаемый) > MoO<sub>3</sub> > NiO > CeO<sub>2</sub> > MgO (не восстанавливаемый). Подтверждено, что частицы CH<sub>3</sub>O• могут быть зафиксированы на поверхности восстанавливаемых оксидов металлов даже при комнатной температуре, тогда как на поверхности невосстанавливаемых оксидов (таких, как MgO) они не образуются.

В зависимости от состава катализатора адсорбированная частица CH<sub>3</sub>•(s) может реагировать как с атомами кислорода поверхности оксида-носителя, так и с другими частицами. В статье [70] приведена схема реакции образования CH<sub>3</sub>COOH в присутствии катализатора Cu/HZSM-5. В соответствии со схемой, частица CH<sub>3</sub>•(s) на поверхности Cu может захватывать возбужденную молекулу CO<sub>2</sub> из газовой фазы:



Образовавшаяся в ходе этой реакции частица CH<sub>3</sub>COO•(s) далее может реагировать с радикалом H• из газовой фазы по механизму Или–Ридила или атомом водорода на гидроксильном центре Si–OH–Al по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда с образованием десорбирующейся молекулы CH<sub>3</sub>COOH:

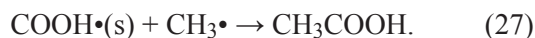


В той же схеме предусмотрен и другой путь образования молекул CH<sub>3</sub>COOH: в ходе его на первой

стадии взаимодействуют атом Н гидроксильного центра и возбужденная молекула  $\text{CO}_2$ :

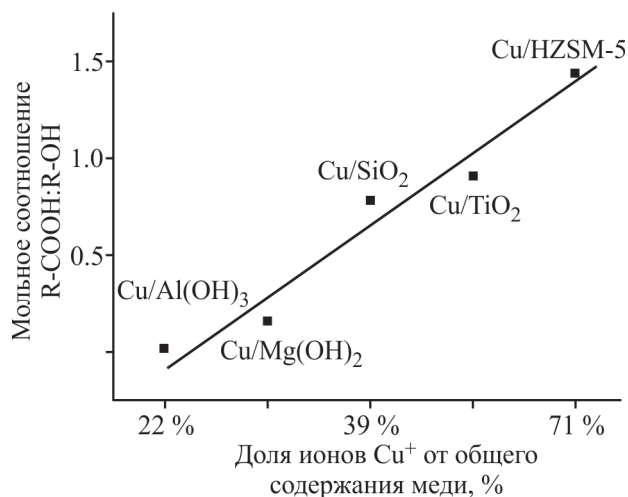


На втором этапе  $\text{COOH}\cdot(\text{s})$  реагирует с  $\text{CH}_3\cdot(\text{s})$  или радикалом  $\text{CH}_3$  из газовой фазы с образованием молекулы  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Очевидно, что между реакциями частиц  $\text{CH}_3\cdot(\text{s})$  с поверхностными атомами О и частицами из газовой фазы существует конкуренция. Так, в зависимости от состава поверхности катализатора меняется соотношение селективностей  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$  — с ростом селективности по  $\text{CH}_3\text{OH}$  снижается селективность по  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и наоборот [71]. Авторы работы [70] исследовали влияние состава поверхности Cu-катализатора углекислотного риформинга метана на соотношение выхода жидких оксигенатов. Установлено, что селективность по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  напрямую зависит от соотношения концентраций  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности катализатора — с повышением соотношения  $\frac{\text{Cu}^+}{\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}}$  в смеси оксигенатов растет выход  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и снижается выход  $\text{CH}_3\text{OH}$  (рис. 3).

Авторы указывают, что наибольшее мольное соотношение  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}$  наблюдается в присутствии катализаторов с самой высокой концентрацией брэнстедовских кислотных центров (HZSM-5,  $\text{TiO}_2$ ). Данные о взаимосвязи между концентрацией



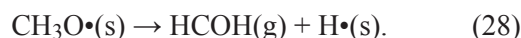
**Рис. 3.** Зависимость мольного соотношения выходов  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  от доли ионов  $\text{Cu}^+$  в общем содержании ( $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$ ).<sup>2</sup>

<sup>2</sup> Адаптировано из источника [69] с разрешения Elsevier (лицензия Creative Commons CC-BY).

кислотных центров на поверхности и выходом жидких оксигенатов подтверждаются и работой [71]. Установлена прямая связь между концентрацией основных гидроксильных групп и выходом  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в то время как селективность реакции по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в присутствии основного носителя была минимальна и не превышала 0.3%.

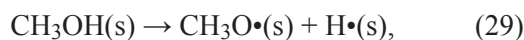
Важную роль в управлении соотношением селективностей по оксигенатам играют используемый металл и его степень окисления. В частности, плотность положительного заряда на атомах металла оказывает сильное влияние на этот показатель. Li и соавт. [72] установили, что среди нанесенных на Ni-нанопены веществ в ряду  $\text{NiGa} > \text{Ni} > \text{NiO} > \text{NiAl-LDH}$  со снижением электронной плотности на атомах Ni и переходом от  $\text{Ni}^0$  к  $\text{Ni}^{2+}$  снижается соотношение  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ .

Металлические центры также играют крайне важную роль в образовании молекул  $\text{HCOH}$  из адсорбированных частиц  $\text{CH}_x$ . Одним из основных путей образования частиц  $\text{HCOH}$  является селективное разложение метоксидного радикала — наиболее активно этот процесс протекает на кластерах металлов 11 группы [73]:



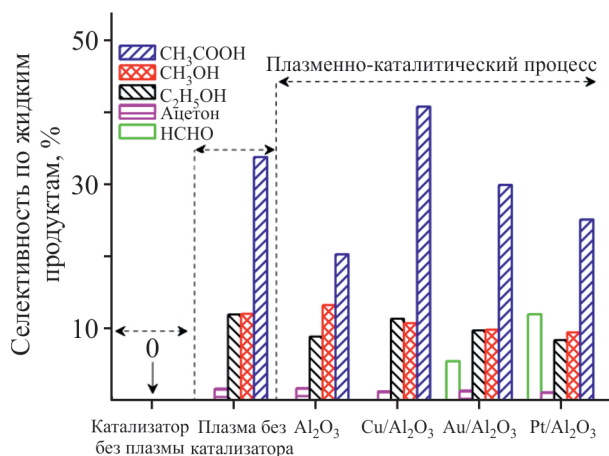
Согласно теоретическим расчетам, бóльшую каталитическую активность в данной реакции должны проявлять металлы платинового ряда. Это подтверждается экспериментальными исследованиями в работе [48]. Авторы исследовали плазменно-каталитическую реакцию углекислотного риформинга метана в присутствии катализаторов  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Установлено, что в ряду  $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Pt}$  селективность по  $\text{HCOH}$  возрастает, достигая максимума в 12% среди жидких продуктов при использовании  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  — при этом в том же ряду значительно уменьшается селективность по  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 4).

Кроме металлических центров, диссоциацию метоксид-радикала до молекулы  $\text{HCOH}$  способны катализировать также восстанавливаемые оксиды [46]. На таких катализаторах возможна также диссоциация  $\text{CH}_3\text{OH}$  по реакции



поэтому, регулируя температуру и давление в системе, возможно добиться необходимого соотношения  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCOH}$ . Установлено, что при повышении температуры свыше  $80^\circ\text{C}$  образование  $\text{HCOH}$  из  $\text{CH}_3\text{OH}$  становится энергетически выгодным.

Вследствие того, что хемосорбция молекул  $\text{CH}_4$  и внедрение в связь  $\text{H}_x\text{C}-\text{Me}$  кислородсодержащих ча-



**Рис. 4.** Распределение селективностей по оксигенатам при проведении плазменно-каталитического углекислотного риформинга метана в присутствии различных металлсодержащих катализаторов.<sup>3</sup>

стиц протекает на различных активных центрах, для углекислотного риформинга метана в плазме предлагается использовать биметаллические катализаторы. Установлено, что в присутствии биметаллических катализаторов реализуется как механизм Или–Ридила, так и механизм Лэнгмюра–Хиншельвуда [74]. Так, в исследовании [75] показано, что при использовании катализатора NiMgAlCe металлические центры Ni связывают частицы CH<sub>x</sub> на поверхности и способствуют адсорбции CH<sub>4</sub> и десорбции CO<sub>2</sub>, а основные центры (MgO) способствуют адсорбции молекул CO<sub>2</sub> и их реакции с частицами C и CH<sub>x</sub> по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда. Это приводит не только к увеличению конверсии реагентов, но и повышению стабильности катализаторов вследствие снижения скорости коксообразования. Также в работе [76] исследована с помощью расчетных методов реакция присоединения молекулы CO<sub>2</sub> из газовой фазы к связи Zn–CH<sub>3</sub> в CeO<sub>2</sub>, модифицированном атомами Zn. Установлено, что такая модификация приводит к снижению потенциального барьера реакции между CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub>. Сообщается о внесении частиц CeO<sub>2</sub> в Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатор плазменно-каталитического углекислотного риформинга метана [77]. Установлено, что подобная модификация имеет несколько положительных эффектов: внесение CeO<sub>2</sub> способствует повышению дисперсности частиц и препятствует агрегации наночастиц Ni, а также тем самым повышая активность и стабильность катализатора. Авторы статьи [78] связывают положительный эффект внесения CeO<sub>2</sub> с окислением образующегося на катализаторе кокса вследствие

<sup>3</sup> Адаптировано из источника [48] с разрешения John Wiley and Sons (лицензия Creative Commons CC-BY).

наличия кислородных вакансий в структуре CeO<sub>2</sub>, что также подтверждается в работе [79].

*Протекание побочных и обратных реакций в условиях плазменного катализа.* Несмотря на большое количество публикаций, касающихся процесса углекислотного риформинга метана в плазме, до сих пор нет полного понимания, какими критериями необходимо руководствоваться при выборе катализатора. На текущий момент основным подходом является исследование катализаторов, схожих по составу, структуре и свойствам с катализаторами, применяющимися в термokatалитическом углекислотном риформинге метана. Как отмечают исследователи в этой области, данный подход не является оптимальным, вследствие множества химических и физических взаимодействий в системе «плазма–катализатор–реагент», которые отличаются от взаимодействий в традиционных проточных системах. По этой же причине, довольно затруднительно проводить сравнение результатов углекислотного риформинга метана, полученных разными группами исследователей с использованием различных типов установок [80]. Авторы работы [81] полагают, что катализ в плазме не всегда приводит к повышению эффективности процесса. В случае, если реакция является каталитической, необходимо ограничивать вклад реакций в газовой фазе для обеспечения максимальной селективности по целевым продуктам. Исходя из этого, существует потребность в дополнительных подходах к проведению плазменно-каталитических реакций.

Несмотря на преимущество БР-реактора для активации молекул CH<sub>4</sub> и CO<sub>2</sub> как установки, работающей при невысокой температуре, отмечается, что повысить активность катализатора можно при повышении температуры в системе [82]. В исследовании авторы сравнивали активность Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в конверсии CH<sub>4</sub> в термokatалитическом, плазменном и плазменно-каталитическом процессах углекислотного риформинга метана. Установлено, что при повышении температуры в условиях катализа в плазме активность катализатора сначала снижается (в диапазоне 550–600 K), а затем растет и превышает активность катализатора в термokatалитическом режиме. Авторы связывают данный эффект с колебательным возбуждением частиц CH<sub>4</sub> в плазме, что способствует повышению скорости реакции на поверхности катализатора при высокой температуре.

Четкое понимание механизмов химического и физического взаимодействия между частицами плазмы, активными центрами катализаторов и реагирующими молекулами необходимо не только для того, чтобы повысить конверсию реагентов и се-

лективность по целевым продуктам, а также для того, чтобы избежать нежелательных побочных или обратных реакций. Авторы работы [80] указывают, что радикалы, образующиеся в плазме, могут рекомбинировать обратно в исходные соединения,  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ , на поверхности таких металлов, как Ag и Cu. Утверждается, что обратная реакция снижает не только конверсию реагентов, но и выход  $\text{CH}_3\text{OH}$  (и других оксигенатов). Для того, чтобы избежать обратных реакций и увеличить селективность по оксигенатам, авторы предлагают ограничить концентрацию радикалов  $\text{CH}_3$  и O, например, разбавляя реакционную смесь синтез-газом, что приведет к параллельной реакции гидрирования  $\text{CO}_2$ . Повышение концентрации синтез-газа также может достигаться за счет повышения температуры процесса, в таком случае образование  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  будет доминировать над обратной реакцией в  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . При высокой температуре также повышается вклад механизма колебательного возбуждения, который является более эффективным по энергии, чем радикальный механизм. Одним из возможных решений проблемы рекомбинации частиц в исходные реагенты может являться двухстадийная плазменно-каталитическая система. На первой стадии смесь  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  может подвергаться плазменно-каталитической конверсии в присутствии Ni-содержащего катализатора при высокой температуре, для того, чтобы обеспечить максимальный выход синтез-газа; во втором реакторе при низкой температуре в присутствии Cu-содержащего катализатора достигается повышение выхода оксигенатов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плазменно-каталитический углекислотный риформинг метана — перспективный способ одновременной конверсии двух веществ, вносящих вклад в парниковый эффект —  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$ . При использовании плазмы расширяется спектр продуктов, которые могут быть получены в результате углекислотного риформинга метана. Так, помимо синтез-газа, являющегося основным продуктом термокаталитической реакции, появляется возможность получать оксигенаты ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и др.) в одну стадию. При этом селективность по продуктам в условиях газового разряда — достаточно низкая вследствие неизбирательных взаимодействий активных частиц плазмы и реагирующих молекул. При введении катализатора в область плазмы изменяется характер разряда, что приводит к повышению конверсии  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  вследствие повышения напряженности электрического поля. Регулируя кислотные свойства катализатора, ста-

новится возможным варьировать соотношение оксигенатов  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ . На селективность по жидким продуктам оказывают также влияние тип используемого металла (например, при введении Pt- и Au-содержащих катализаторов повышается селективность по  $\text{HCOH}$ , а в присутствии частиц Cu повышается селективность по  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и его степень окисления. Перспективным представляется использование биметаллических катализаторов для адсорбции и активации молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  на различных активных центрах. Одним из примеров таких катализаторов является система, содержащая в составе Ni и MgO.

Отмечается, что введение катализатора в область разряда может приводить и к нежелательным обратным реакциям вследствие рекомбинации радикалов в исходные соединения. Решение данной проблемы может заключаться в использовании двухстадийной плазменно-каталитической системы, в которой на первой стадии плазменный реактор нагревают до высокой температуры в присутствии Ni-катализатора для повышения выхода синтез-газа, а на второй проводят плазменно-каталитический процесс без дополнительного нагрева в присутствии Cu-катализатора для повышения выхода оксигенатов.

Таким образом, проводя процесс углекислотного риформинга метана в плазме, становится возможным получать оксигенаты с заданным соотношением, в зависимости от типа используемого катализатора. При этом важно ограничивать протекание обратных реакций, которые могут иметь место в плазменно-каталитическом процессе.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00259  
<https://rscf.ru/project/22-79-00259/>.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А. Л. Максимов является главным редактором журнала «Наногетерогенный катализ/Petroleum Chemistry». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубев Олег Владимирович, к.х.н.  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8558-3094>

Ильчук Павел Сергеевич  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-9459-8934>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. BP Statistical Review of World Energy. London: British Petroleum Co, 2022. URL: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf> (дата обращения 20.03.2024).
2. *Mussatto S. I., Yamakawa C. K., van der Maas L., Dragone G.* New trends in bioprocesses for lignocellulosic biomass and CO<sub>2</sub> utilisation // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 152. ID 111620. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111620>
3. *Lynd L. H., Zeikus J. G.* Metabolism of H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, methanol, and glucose by *Butyrivacterium methylotrophicum* // *J. Bacteriol.* 1983. V. 153. N 3. P. 1415–1423. <https://doi.org/10.1128/jb.153.3.1415-1423.1983>
4. *Dieterich V., Buttler A., Hanel A., Spliethoff H., Fendt S.* Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: A review // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. P. 3207–3252. <https://doi.org/10.1039/D0EE01187H>
5. *Schulz H.* Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis // *Appl. Catal. A: Gen.* 1999. V. 186. N 1–2. P. 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)
6. *Beller M., Cornils B., Frohning C. D., Kohlpaintner C. W.* Progress in hydroformylation and carbonylation // *J. Mol. Catal. A Chem.* 1995. V. 104. N 1. P. 17–85. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00130-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00130-1)
7. *Tristantini D., Lögdberg S., Gevert B., Borg Ø., Holmen A.* The effect of synthesis gas composition on the Fischer-Tropsch synthesis over Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2007. V. 88. N 7. P. 643–649. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.012>
8. *Gangadharan P., Kanchi K. C., Lou H. H.* Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane // *Chem. Eng. Res. Des.* 2012. V. 90. N 11. P. 1956–1968. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2012.04.008>
9. *Jang W.-J., Jeong D.-W., Shim J.-O., Kim H.-M., Roh H.-S., Son I. H., Lee S. J.* Combined steam and carbon dioxide reforming of methane and side reactions: thermodynamic equilibrium analysis and experimental application // *Appl. Energy.* 2016. V. 173. P. 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.006>
10. *Nikoo M. K., Amin N. A. S.* Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92. N 3. P. 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>
11. *Istadi Amin N.* Co-generation of synthesis gas and C<sub>2</sub><sup>+</sup> hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review // *Fuel.* 2006. V. 85. P. 577–592. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.002>
12. *Seo H. O.* Recent scientific progress on developing supported Ni catalysts for dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane // *Catalysts.* 2018. V. 8. ID 110. <https://doi.org/10.3390/catal8030110>
13. *Kang D., Lim H. S., Lee J. W.* Enhanced catalytic activity of methane dry reforming by the confinement of Ni nanoparticles into mesoporous silica // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. V. 42. N 16. P. 11270–11282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.102387>
14. *Zhu Q., Zhou H., Wang L., Wang L., Wang G., Wang H., Fang W., He M., Wu Q., Xiao F.-S.* Enhanced CO<sub>2</sub> utilization in dry reforming of methane achieved through nickel-mediated hydrogen spillover in zeolite crystals // *Nat. Catal.* 2022. V. 5. P. 1030–1037. <https://doi.org/10.1038/s41929-022-00870-8>
15. *Therdthianwong S., Therdthianwong A., Siangchin C., Yongprapat S.* Synthesis gas production from dry reforming of methane over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized by ZrO<sub>2</sub> // *Int. J. Hydrog. Energy.* V. 33. N 3. P. 991–999. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.11.029>
16. *Wang Y., Li L., Li G., Zhao Q., Wu X., Wang Y., Sun Y., Hu C.* Synergy of oxygen vacancies and Ni<sup>0</sup> species to promote the stability of a Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst for dry reforming of methane at low temperatures // *ACS Catal.* 2023. V. 13. N 10. P. 6486–6496. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c06412>
17. *Lindon M. A., Scime E. E.* CO<sub>2</sub> dissociation using the Versatile atmospheric dielectric barrier discharge experiment (VADER) // *Front. Phys.* 2014. V. 2. ID 2296-424X. <https://doi.org/10.3389/fphy.2014.00055>
18. *Jahanmiri A., Rahimpour M. R., Mohamadzadeh Shirazi M., Hooshmand N., Taghvaei H.* Naphtha cracking through a pulsed DBD plasma reactor: effect of applied voltage, pulse repetition frequency and electrode material // *Chem. Eng. J.* 2012. V. 191. P. 416–425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.031>
19. *Yulianto E., Zahar I., Zain A., Sasmita E., Restiwijaya M., Kinandana A., Arianto F., Nur M.* Comparison of ozone production by DBDP reactors: difference external electrodes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1153. ID 012088. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1153/1/012088>
20. *Park H.-W., Cho I. J., Choi S., Park D.-W.* Flexible dielectric barrier discharge reactor with water and teflon dielectric layers // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2014. V. 42. N 10. P. 2364–2365. <https://doi.org/10.1109/TPS.2014.2311816>
21. *Takaki K., Shimizu M., Mukaigawa S., Fujiwara T.* Effect of electrode shape in dielectric barrier discharge plasma reactor for NO<sub>x</sub> removal // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. V. 32. N 1. P. 32–38. <https://doi.org/10.1109/TPS.2004.823973>
22. *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. ID 053001. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa6426>

23. *Жданов С. К., Курнаев В. А., Романовский М. К., Цветков И. В.* Основы физических процессов в плазме и плазменных установках / Под ред. В.А. Курнаева. М.: МИФИ, 2007. 368 с.
24. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда: Учебное руководство. М.: Наука, 1987. 592 с.
25. *Carreon M. L.* Plasma catalysis: a brief tutorial // *Plasma Res. Express*. 2019. V. 1. N 4. ID 043001. <https://doi.org/10.1088/2516-1067/ab5a30>
26. *Den Harder N., van den Bekerom D. C. M., Al R. S., Graswinckel M. F., Palomares J. M., Peeters F. J. J., Ponduri S., Minea T., Bongers W. A., van de Sanden M. C. M., van Rooij G. J.* Homogeneous CO<sub>2</sub> conversion by microwave plasma: wave propagation and diagnostics // *Plasma Process. Polym.* 2016. V. 14 N 6. ID 1600120. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600120>
27. *Bailin L. J., Hertzler B. L., Oberacker D. A.* Development of microwave plasma detoxification process for hazardous wastes // Part I. *Environ. Sci. Technol.* 1978. V. 12. N 6. P. 673–679. <https://doi.org/10.1021/es60142a005>
28. *Dors M., Nowakowska H., Jasiński M., Mizeraczyk J.* Chemical kinetics of methane pyrolysis in microwave plasma at atmospheric pressure // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2014. V. 34. P. 313–326. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9510-4>
29. *Batukaev T. S., Bilera I. V., Krashevskaya G. V., Lebedev Y. A., Nazarov N. A.* CO<sub>2</sub> decomposition in microwave discharge created in liquid hydrocarbon // *Plasma*. 2023. V. 6. P. 115–126. <https://doi.org/10.3390/plasma6010010>
30. *Zhang F., Zhang X., Song Z., Li X., Zhao X., Sun J., Mao Y., Wang X., Wang W.* Promotion of microwave discharge over carbon catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> to syngas // *Fuel*. 2023. V. 331. N 2. ID 125914. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125914>
31. *Li Z., Tian S.-X., Wang H.-T., Tian H.-B.* Plasma treatment of Ni catalyst via a corona discharge // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004. V. 211. N 1–2. P. 149–153. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.10.003>
32. *Carley J. F., Kitze P. T.* Corona-discharge treatment of polymeric films, II: chemical studies. *Polym. Eng. Sci.* 1980. V. 20. N 5. P. 330–338. <https://doi.org/10.1002/pen.760200504>
33. *Dors M., Mizeraczyk J.* NO<sub>x</sub> removal from a flue gas in a corona discharge-catalyst hybrid system // *Catal. Today*. 2004. V. 89. N 1–2. P. 127–133. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.11.031>
34. *Wen Y., Jiang X.* Decomposition of CO<sub>2</sub> using pulsed corona discharges combined with catalyst // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2001. V. 21. P. 665–678. <https://doi.org/10.1023/A:1012011420757>
35. *Mei D., Liu S., Yanik J., Lopez G., Olazar M., Fang Z., Tu X.* Plasma-catalytic reforming of naphthalene and toluene as biomass tar over honeycomb catalysts in a gliding arc reactor // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2022. V. 10. N 27. P. 8958–8969. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02495>
36. *Zhu F., Zhang H., Yan X., Yan J., Ni M., Li X., Tu X.* Plasma-catalytic reforming of CO<sub>2</sub>-rich biogas over Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in a rotating gliding arc reactor // *Fuel*. 2017. V. 199. P. 430–437. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.082>
37. *Kalra C. S., Gutsol A. F., Fridman A. A.* Gliding arc discharges as a source of intermediate plasma for methane partial oxidation // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. N 1. P. 32–41. <https://doi.org/10.1109/TPS.2004.842321>
38. *Abd-Allah Z., Whitehead J. C.* Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge // *Catal. Today*. 2015. V. 256. P. 76–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.03.040>
39. *Chu W., Wang L.-N., Chernavskii P. A., Khodakov A. Y.* Glow-discharge plasma-assisted design of cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. N 27. P. 5130–5133. <https://doi.org/10.1002/anie.200800657>
40. *Wang B., Xiong Y., Han Y., Hong J., Zhang Y., Li J., Jing F., Chu W.* Preparation of stable and highly active Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts by glow discharge plasma technique for glycerol steam reforming // *Appl. Catal. B: Environ.* 2019. V. 249. P. 257–265. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.074>
41. *Wang J.-Y., Xia G.-G., Huang A., Suib S. L., Hayashi Y., Matsumoto H.* CO<sub>2</sub> decomposition using glow discharge plasmas // *J. Catal.* 1999. V. 185. N 1. P. 152–159. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2499>
42. *Dębek R., Azzolina-Jury F., Travert A., Maugé F., Thibault-Starzyk F.* Low-pressure glow discharge plasma-assisted catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation — the effect of metal oxide support on the performance of the Ni-based catalyst // *Catal. Today*. 2019. V. 337. P. 182–194. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.039>
43. *Wanten B., Maerivoet S., Vantomme C., Slaets J., Trenchev G., Bogaerts A.* Dry reforming of methane in an atmospheric pressure glow discharge: confining the plasma to expand the performance // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2022. V. 56. ID. 101869. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101869>
44. *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma dry reforming of methane in an atmospheric pressure AC gliding arc discharge: Co-generation of syngas and carbon nanomaterials // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2014. V. 39. N 18. P. 9658–9669. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.073>
45. *Adwek G., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X.* A review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO<sub>2</sub> conversion and utilization // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 135. ID 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
46. *Liu S., Winter L. R., Chen J. G.* Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates

- from CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> // *ACS Catal.* 2020. V. 10. N 4. P. 2855–2871.  
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04811>
47. *De Bie C., van Dijk J., Bogaerts A.* The dominant pathways for the conversion of methane into oxygenates and syngas in an atmospheric pressure dielectric barrier discharge // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. N 39. P. 22331–22350.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06515>
48. *Wang L., Yi Y., Wu C., Guo H., Tu X.* One-step reforming of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> to high-value liquid chemicals and fuels at room temperature via plasma-driven catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. N 44. P. 13679–13683.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707131>
49. *Liu C.-J., Xu G.-H., Wang T.* Non-thermal plasma approaches in CO<sub>2</sub> utilization // *Fuel Process. Technol.* 1999. V. 58. N 2–3. P. 119–134.  
[https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(98\)00091-5](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(98)00091-5)
50. *Li S., Sun J., Gorbanev Yu., van't Veer K., Loenders B., Yi Y., Kenis T., Chen Q., Bogaerts A.* Plasma-assisted dry reforming of CH<sub>4</sub>: How small amounts of O<sub>2</sub> addition can drastically enhance the oxygenate production — experiments and insights from plasma chemical kinetics modeling // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023. V. 11. N 42. P. 15373–15384.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c04352>
51. *Kim J., Go D. B., Hicks J. C.* Synergistic effects of plasma–catalyst interactions for CH<sub>4</sub> activation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 13010–13021.  
<https://doi.org/10.1039/C7CP01322A>
52. *Tu X., Whitehead J. C.* Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: understanding the synergistic effect at low temperature // *Appl. Catal. B.* 2012. V. 125. P. 439–448.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.006>
53. *Zhang A.-J., Zhu A.-M., Guo J., Xu Y., Shi C.* Conversion of greenhouse gases into syngas via combined effects of discharge activation and catalysis // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 156. N 3. P. 601–606.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.069>
54. *Neyts E. C.* Plasma–surface interactions in plasma catalysis // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 1. P. 185–212.  
<https://doi.org/10.1007/s11090-015-9662-5>
55. *Jafarzadeh A., Bal K. M., Bogaerts A., Cornelis E.* CO<sub>2</sub> activation on TiO<sub>2</sub>-supported Cu<sub>5</sub> and Ni<sub>5</sub> nanoclusters: effect of plasma-induced surface charging // *J. Phys. Chem. C.* 2019. V. 123. N 11. P. 6516–6525.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11816>
56. *van't Veer K., Engelmann Y., Reniers F., Bogaerts A.* Plasma-catalytic ammonia synthesis in a DBD plasma: role of microdischarges and their afterglows // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. N 42. P. 22871–22883.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c05110>
57. *Kim H. H., Ogata A.* Nonthermal plasma activates catalyst: from Current understanding and future prospects // *Eur. Phys. J-Appl. Phys.* 2011. V. 55. N 1. ID 13806.  
<https://doi.org/10.1051/epjap/2011100444>
58. *Kim H. H., Kim J. H., Ogata A.* Microscopic observation of discharge plasma on the surface of zeolites supported metal nanoparticles // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. V. 42. N 13. ID 135210.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/13/135210>
59. *Van Laer K., Bogaerts A.* Influence of gap size and dielectric constant of the packing material on the plasma behaviour in a Packed Bed DBD reactor: a fluid modelling study // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. ID 1600129.  
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600129>
60. *Wang W., Kim H. H., Van Laer K., Bogaerts A.* Streamer propagation in a Packed Bed Plasma Reactor for plasma catalysis applications // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 334. P. 2467–2479.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.139>
61. *Michielsens I., Uytendhouwen Y., Bogaerts A., Meynen V.* Altering conversion and product selectivity of dry reforming of methane in a dielectric barrier discharge by changing the dielectric packing material // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 1. P. 51.  
<https://doi.org/10.3390/catal9010051>
62. *Zhang Y.-R., Van Laer K., Neyts E. C., Bogaerts A.* Can plasma be formed in catalyst pores? A modeling investigation // *Appl. Catal. B.* 2016. V. 185. P. 56–67.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.009>
63. *Bogaerts A., Zhang Q. Z., Zhang Y. R., Van Laer K., Wang W.* Burning questions of plasma catalysis: answers by modeling // *Catal. Today.* 2019. V. 337. P. 3–14.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.077>
64. *Sheng Z., Kameshima S., Yao S., Nozaki T.* Oxidation behavior of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in nonthermal plasma-enabled catalysis // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. N 44. ID 445205.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aae17d>
65. *Eliasson B., Liu C.-J., Kogelschatz U.* Direct conversion of methane and carbon dioxide to higher hydrocarbons using catalytic dielectric-barrier discharges with zeolites // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. V. 39. N 5. P. 1221–1227.  
<https://doi.org/10.1021/ie990804r>
66. *Wang J., Zhang K., Bogaerts A., Meynen V.* 3D porous catalysts for plasma-catalytic dry reforming of methane: how does the pore size affect the plasma-catalytic performance? // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 464. ID 142574.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142574>
67. *Yang H., Whitten J. L.* Dissociative chemisorption of CH<sub>4</sub> on Ni(111) // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96. N 7. P. 5529–5537.  
<https://doi.org/10.1063/1.462690>
68. *Xu J., Zheng A., Wang X., Qi G., Su J., Du J., Gan Z., Wu J., Wang W., Deng F.* Room temperature activation of methane over Zn modified H-ZSM-5 zeolites: insight from solid-state NMR and theoretical calculations // *Chem. Sci.* 2012. V. 3. N 10. P. 2932–2940.  
<https://doi.org/10.1039/C2SC20434G>
69. *Tong Y., Lunsford J. H.* Mechanistic and kinetic studies of the reactions of gas-phase methyl radicals with metal

- oxides // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. N 13. P. 4141–4146.  
<https://doi.org/10.1080/00268976.2012.747707>
70. Wang Y., Fan L., Xu H., Du X., Xiao H., Qian J., Zhu Y., Tu X., Wang L. Insight into the synthesis of alcohols and acids in plasma-driven conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> over copper-based catalysts // *Appl. Catal. B.* 2022. V. 315. ID 121583.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121583>
71. Bouchoul N., Fourré E., Duarte A., Tanchoux N., Louste C., Batiot-Dupeyrat C. Plasma-metal oxides coupling for CH<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub> transformation into syngas and/or hydrocarbons, oxygenates // *Catal. Today.* 2020. V. 369. P. 62–68.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.058>
72. Li J., Dou L., Gao Y., He X., Yu F., Shao T. Revealing the active sites of the structured Ni-based catalysts for one-step CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> conversion into oxygenates by plasma-catalysis // *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2021. V. 52. ID 101675.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101675>
73. Russell J. N., Gates S. M., Yates J. T. Reaction of methanol with Cu(111) and Cu(111) + O(ads) // *Surf. Sci.* 1985. V. 163. N 2–3. P. 516–540.  
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)91077-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)91077-5)
74. Hu L., Wang J., Zhu J., Zheng X., He X., He J. Co-conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> to high value-added oxygenated chemicals // *Russian Journal of Physical Chemistry A.* 2022. V. 96. N 14. P. 3049–3069.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024423020139>
75. Tao X., Yang C., Huang L., Xu D. DBD plasma combined with catalysts derived from NiMgAlCe hydrotalcite for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> materials chemistry and physics. 2020. V. 250. ID 123118.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123118>
76. Zhao Y., Cui C., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Direct C–C coupling of CO<sub>2</sub> and the methyl group from CH<sub>4</sub> activation through facile insertion of CO<sub>2</sub> into Zn–CH<sub>3</sub> σ-bond // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. N 32. P. 10191–10198.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.6b04446>
77. Rahemi N., Haghighi M., Babaluo A. A., Jafari M. F., Estifae P. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over CeO<sub>2</sub>-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst treated by non-thermal plasma // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2013. V. 13. N 7. P. 4896–4908.  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7585>
78. Amin R., Chang X., Liu B. Synergistic Effect of CeO<sub>2</sub> in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> dry reforming reaction over stable xCeO<sub>2</sub>yNi/MCM-22 catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 26. P. 7445–7453.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01375>
79. Tada S., Ochieng O. J., Kikuchi R., Haneda T., Kameyama H. Promotion of CO<sub>2</sub> methanation activity and CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures over Ru/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2014. V. 39. N 19. P. 10090–10100.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.133>
80. Loenders B., Michiels R., Bogaerts A. Is a catalyst always beneficial in plasma catalysis? Insights from the many physical and chemical interactions // *J. Energy Chem.* 2023. V. 85. P. 501–533.  
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.06.016>
81. Wang X., Xu S., Yang W., Fan X., Pan Q., Chen H. Development of Ni–Co supported on SBA-15 catalysts for non-thermal plasma assisted co-conversion of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>: results and lessons learnt // *Carbon Capture Sci. Technol.* 2022. V. 5. ID 100067.  
<https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100067>
82. Kim J., Abbott M. S., Go D. B., Hicks J. C. Enhancing C–H bond activation of methane via temperature-controlled, catalyst–plasma interactions // *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. N 1. P. 94–99.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00051>