

УДК 544.431.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГАЗОФАЗНОГО НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ *n*-БУТАНА С ЭТИЛЕНОМ

© 2024 г. М. Дж. Погосян<sup>1</sup>, Н. М. Погосян<sup>1</sup>, С. Д. Арсентьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна Национальной академии наук Республики Армения, Ереван, 0014 Республика Армения  
E-mail: arsentiev53@mail.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2024 г.  
После доработки 6 августа 2024 г.  
Принята к публикации 8 ноября 2024 г.

Исследовано термическое газофазное окисление смесей этилена с *n*-бутаном. Установлено, что при относительно низкой температуре 280°C, когда этилен сам по себе не окисляется, введение в исходную смесь добавок *n*-бутана активно вовлекает этилен в процесс окисления. С увеличением концентрации *n*-бутана в исходной смеси возрастают максимальные концентрации основных продуктов реакции: формальдегида, ацетальдегида, метанола, оксида этилена, оксида углерода, диоксида углерода, метана и водорода. С другой стороны, увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к замедлению окисления *n*-бутана. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода уменьшаются.

**Ключевые слова:** этилен, бутан, окисление углеводородов, оксигенаты, газохимия

**DOI:** 10.31857/S0028242124030049, **EDN:** LHCDDB

Окислительная конверсия легких углеводородов, являющихся основными компонентами природного и сопутствующих газов, стала основой одного из важнейших направлений современной нефтехимии и полноценной новой отрасли промышленности – газохимии. Окислительная конверсия простейших углеводородов позволяет получать самые разнообразные промышленно важные продукты, такие как водород, синтез-газ, олефины, оксигенаты (спирты, альдегиды, оксиды олефинов и их производные).

Наиболее исследованы процессы окислительной конверсии метана, рассматриваемые в [1–4]. В то же время работ, посвященных более тяжелым углеводородам очень мало. Можно отметить следующие: [5–7]. В частности, в [5] представлены результаты экспериментального и кинетического исследования процесса окис-

ления пропана; в [6] методом синхротронной вакуумной УФ-фотоионизационной масс-спектрометрии обнаружены активные гидропероксиды и высокоокисигенированные молекулы и предложена подробная кинетическая модель окисления циклогексана. Исследование [7] посвящено сравнению процессов окисления толуола и изомеров ксилола, а также их реакционной способности в зависимости от строения молекулы.

Следует отметить, что в последние годы весьма интенсивно исследуются процессы окислительной конверсии смесей углеводородов [8–12], а также углеводородов с промотирующими добавками [13–14]. Подобные исследования способствуют поиску наиболее оптимальных смесей при разработке методов управления процессами и получения таких важных продуктов, как метанол, формальдегид, оксид этилена и др.

Ранее уже проводились исследования, посвященные окислению смесей этилена с этаном [15], пропаном [16, 17], пропиленом [18]. Изучение окисления этилен-этановых смесей [15] подтвердило, что развитие цепных реакций при их раздельном окислении происходит с участием одних и тех же алкилпероксидных радикалов. Исследования процессов окисления этилен-пропановых смесей [16, 17] позволили повысить эффективность получения промышленно важного продукта – пропилена из пропана; при этом этилен формально являлся псевдокатализатором и в процессе не расходовался. Совместное окисление этилена с пропиленом [18] позволило впервые экспериментально измерить константы эпоксидирования олефинов пероксидными радикалами.

Работ по сопряженному окислению бутана с этиленом в условиях, когда один из реагентов сам по себе не окисляется, до сих пор не было. Для исследования были выбраны такие условия, при которых этилен не способен окисляться, а бутан окисляется достаточно активно, т.е. имеет место классический пример сопряжения, что и являлось предметом исследования.

Цель настоящей работы – исследование сопряженного окисления этилена и *n*-бутана в условиях, когда этилен сам по себе не окисляется.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в статических условиях в цилиндрическом кварцевом реакторе ( $d = 6$  см,  $l = 22$  см,  $V = 640$  см<sup>3</sup>). Предварительно реактор в течение 20 мин обрабатывали концентрированной азотной кислотой, затем промывали дистиллированной водой, продували азотом при 80–100°C, устанавливали в печь и откачивали вакуумным насосом. В дальнейшем в ходе всех экспериментов исключали попадание воздуха в реактор. Электрический обогрев печи позволял поддерживать температуру с точностью  $\pm 0.2$ °C. Для измерения температуры в реакторе через специальный штуцер вводили хромель-алюмелевую термопару, помещенную в тонкий кварцевый чехол; спай термопары размещали у стенки реактора на середине его длины. Максимальные значения измерения разогревов, в зависимости от состава исходной смеси, составляли 3–7°C.

Исследовали окисление смесей *n*-бутана с этиленом состава  $C_2H_4 : O_2 : (N_2 + n-C_4H_{10}) =$

$= 1 : 3 : 1$  при суммарном исходном давлении 250 торр и температуре 280°C. Концентрации этилена и кислорода во всех опытах составляли 50 и 150 торр соответственно. При изменении концентрации *n*-бутана в исходной смеси общее давление поддерживали постоянным за счет добавления в исходную смесь азота.

Реакционные смеси заранее напускали в нужном соотношении в вакуумированные стеклянные баллоны и оставляли для перемешивания не менее чем на три дня. Общий объем баллонов составлял приблизительно 60 л. Предварительно перемешанную смесь быстрым поворотом трехходового крана впускали в вакуумированный статический реактор. По истечении заранее заданного времени смесь поворотом трехходового крана выпускали в вакуумированную ловушку, из которой производили отбор пробы для анализа продуктов реакции.

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии. Разделение  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  и  $CO$  проводили на приборе Agilent G3581 490 Micro GC с колонкой, заполненной молекулярными ситами ( $l = 10$  м,  $T = 50$ °C,  $P = 150$  кПа). На хроматографе ЛХМ-8МД на колонке, заполненной полимерным сорбентом Porapak N ( $l = 3$  м,  $T = 118$ °C,  $q = 60$  см<sup>3</sup>/мин) в газовой фазе анализировали диоксид углерода, метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, оксид этилена, ацетон, муравьиную и уксусную кислоты. Углеводороды  $C_1$ – $C_4$  разделяли на колонке, заполненной силипор-600 ( $l = 3$  м,  $d = 3$  мм,  $T_{кол} = 90$ °C,  $q = 24$  см<sup>3</sup>/мин, газ-носитель: гелий). Пробу отбирали стеклянным шприцем, нагретым до 80°C (во избежание конденсации продуктов). Отнесение пиков к определенному веществу проводили по методу внутреннего стандарта.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При окислении бутан-этиленовых смесей было установлено, что основными продуктами процесса являются формальдегид, ацетальдегид, метанол, оксид этилена, оксид углерода, диоксид углерода, метан, водород. В незначительных количествах обнаруживаются также ацетон, муравьиная и уксусная кислоты, пропионовый альдегид, этан, пропан.

Холостые опыты показали, что при отсутствии в исходной смеси *n*-бутана время достижения за-

метной конверсии исходных этилена и кислорода превышает 4 ч. При введении *n*-бутана и повышении его концентрации в исходной смеси процесс окисления этилена существенно ускоряется и при полной замене азота на *n*-бутан завершается за 10 мин; при этом концентрации исходных реагентов практически уже не изменяются.

В случае отсутствия в исходной смеси этилена ( $N_2 : O_2 : C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$ ) *n*-бутан активно окисляется. На рис. 1 представлены типичные кинетические кривые расхода *n*-бутана и этилена.

Расходы исходных реагентов, измеренные на десятой минуте опыта, когда концентрации исходных реагентов практически уже не изменились, показаны на рис. 2.

Эксперименты показали, что с ростом концентрации *n*-бутана наиболее сильно изменяется расход кислорода — от  $1.51 \times 10^{-6}$  до  $4.16 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>. Расход этилена растет от  $0.59 \times 10^{-6}$  до  $0.81 \times 10^{-6}$ , а затем уменьшается до  $0.74 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>. Расход *n*-бутана непрерывно растет от  $0.22 \times 10^{-6}$  до  $1.44 \times 10^{-6}$  моль/см<sup>3</sup>. Из рис. 2 видно также, что расход *n*-бутана имеет линейную зависимость от его концентрации в исходной смеси.

Кинетические кривые накопления основных кислородсодержащих продуктов реакции приведены на рис. 3.

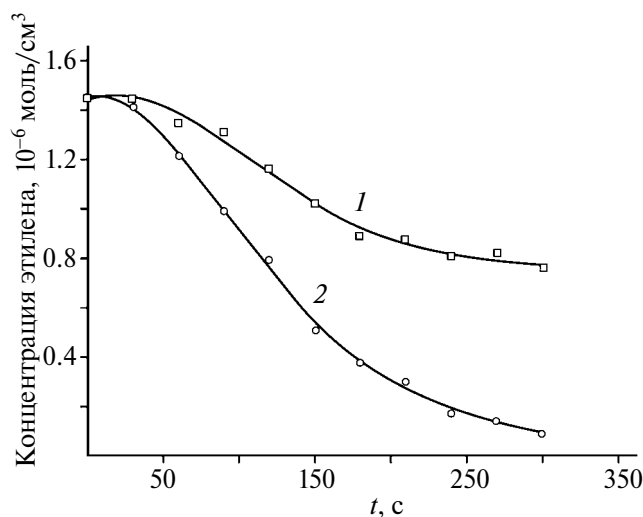


Рис. 1. Кинетические кривые расхода этилена (1) и *n*-бутана (2) в смеси  $C_2H_4 : O_2 : n-C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$  при  $P = 250$  торр и  $T = 280^\circ C$ .

Как видно из рис. 3, концентрации формальдегида и ацетальдегида достигают своего максимума практически одновременно, а затем снижаются. Концентрации метанола и оксида этилена увеличиваются до самого завершения процесса. Причем максимальные скорости накопления метанола и оксида этилена примерно соответствуют достижению максимальной концентрации альдегидов.

На основании полученных данных в табл. 1 приводятся зависимости максимальных концентраций основных продуктов реакции от концентрации *n*-бутана в исходной смеси.

Полученные результаты показывают, что увеличение концентрации *n*-бутана в исходной смеси не только ускоряет процесс окисления, но и приводит к росту максимальных концентраций всех кислородсодержащих продуктов.

Как показали эксперименты, изменение концентрации этилена в исходной смеси, как и изменение концентрации *n*-бутана, также приводит к изменению скорости процесса окисления. На рис. 4 приводятся кинетические кривые расхода *n*-бутана в смесях состава  $(N_2 + C_2H_4) : O_2 : n-C_4H_{10} = 1 : 3 : 1$  с разной исходной концентрацией этилена. При этом суммарная концентрация азота с этиленом  $(N_2 + C_2H_4)$  остается постоянной.

Приведенные на рис. 4 данные показывают, что увеличение концентрации этилена в исход-

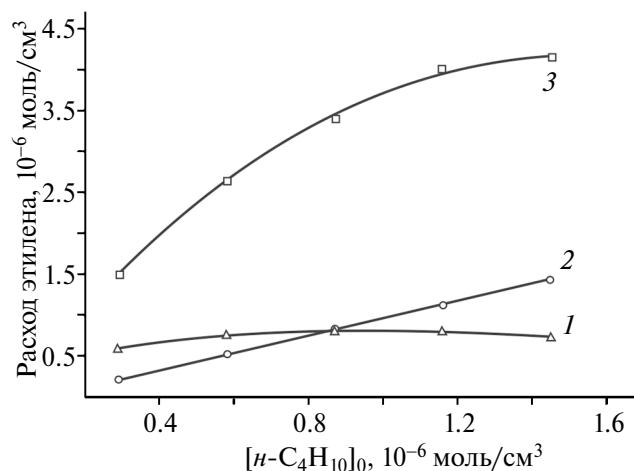


Рис. 2. Зависимость расхода этилена (1), *n*-бутана (2) и кислорода (3) от концентрации *n*-бутана в исходной смеси состава  $C_2H_4 : O_2 : (N_2 + n-C_4H_{10}) = 1 : 3 : 1$  при  $P = 250$  торр и  $T = 280^\circ C$ . Расходы измерены на десятой минуте опыта.

**Таблица 1.** Зависимость максимальных концентраций продуктов реакции от концентрации *n*-бутана в исходной смеси.  $P = 250$  торр и  $T = 280^\circ\text{C}$ ,  $[n \times 10^{-7} \text{ моль/см}^3]$ 

$[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0$	$[\text{CH}_2\text{O}]$	$[\text{CH}_3\text{CHO}]$	$[\text{CH}_3\text{OH}]$	$[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]$	$[\text{CO}]$	$[\text{CO}_2]$	$[\text{CH}_4]$	$[\text{H}_2]$
2.90	3.31	0.41	0.19	0.25	7.4	2.37	1.07	0.01
5.80	3.92	1.12	0.97	0.30	15.1	3.96	2.54	0.04
8.69	4.29	1.81	1.53	0.35	23.2	5.63	4.62	0.08
11.59	4.63	2.53	2.37	0.36	25.6	7.84	6.08	0.12
14.49	5.01	3.11	2.74	0.38	27.2	8.97	8.95	0.14

ной смеси приводит к заметному замедлению процесса. Так, в отсутствие этилена максимальная скорость расхода *n*-бутана составляет  $1.51 \times 10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup>·с, при концентрации этилена в исходной смеси  $7.24 \times 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> эта скорость снижается до  $1.03 \times 10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup>·с, а при исходной концентрации этилена  $14.5 \times 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> составляет  $0.83 \times 10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup>·с, т.е. максимальная скорость расхода *n*-бутана уменьшилась в 1.81 раза. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода уменьшаются (см. табл. 2).

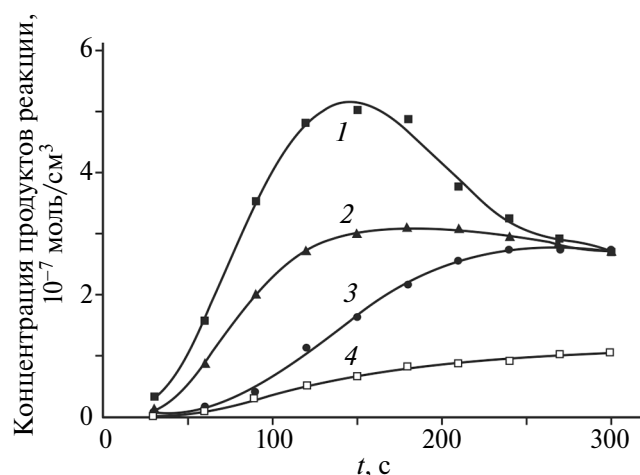
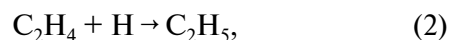
Наиболее сильно увеличение концентрации этилена в исходной смеси сказывается на оксиде этилена (увеличение максимальной концентрации в 18.5 раза) и водороде (уменьшение максимальной концентрации в 2.8 раза). Оче-

видно, что резкий рост концентрации оксида этилена можно объяснить наличием реакции между алкилпероксидными радикалами и этиленом [19]:

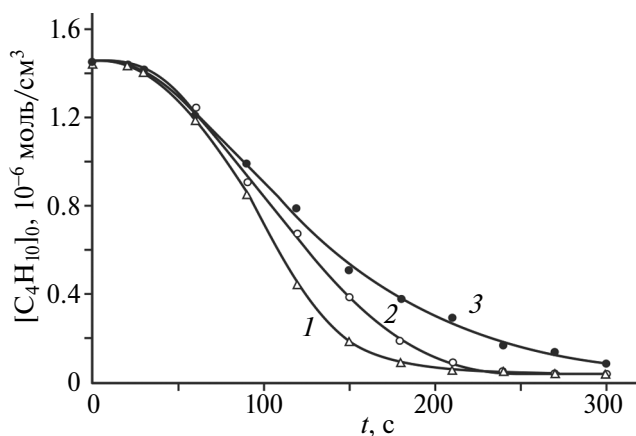


где R – алкильный радикал ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ). Поскольку оксид этилена – вторичный продукт, для образования которого необходимо накопление в системе этилена, то его концентрация при  $[\text{C}_2\text{H}_4]_0 = 0$  крайне мала, а максимальная концентрация линейно зависит от исходной концентрации этилена.

В случае присутствия в смеси этилена важную роль играет быстрая реакция присоединения к нему атомов водорода:



**Рис. 3.** Кинетические кривые накопления формальдегида (1), ацетальдегида (2), метанола (3) и оксида этилена (4) при  $P = 250$  торр и  $T = 280^\circ\text{C}$  в смеси  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{O}_2 : n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 3 : 1$ .



**Рис. 4.** Кинетические кривые расхода *n*-бутана в смесях  $(\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_4) : \text{O}_2 : n\text{-C}_4\text{H}_{10} = 1 : 3 : 1$  с разными исходными концентрациями этилена: 1 – 0, 2 –  $7.24 \times 10^{-7}$ , 3 –  $14.5 \times 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup> при  $P = 250$  торр и  $T = 280^\circ\text{C}$ .

**Таблица 2.** Зависимость максимальных концентраций продуктов реакции от исходной концентрации этилена при окислении смесей *n*-бутан–этилен состава (N<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) : O<sub>2</sub> : *n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> = 1 : 3 : 1. *P* = 250 торр и *T* = 280°C

[C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> [ <i>n</i> × 10 <sup>-7</sup> моль/см <sup>3</sup> ]	Максимальные концентрации продуктов реакции [ <i>n</i> × 10 <sup>-7</sup> моль/см <sup>3</sup> ]							
	CH <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> CHO	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>
0	2.64	2.62	3.89	0.02	19.14	9.97	10.98	0.39
7.24	3.51	2.71	3.43	0.19	22.52	9.12	10.36	0.24
14.50	5.01	3.11	2.74	0.37	27.2	8.97	8.95	0.14

что приводит к выводу из системы атомарного водорода и, соответственно, к уменьшению скорости накопления молекулярного водорода. В результате максимальная концентрация водорода уменьшается, что и видно из табл. 2.

По всей вероятности, замедление процесса при введении в исходную смесь этилена связано с высокой активностью его π-связи, которая способна вступать в реакции присоединения, связывая активные атомы и радикалы в более пассивные интермедиаты. Подробный механизм окисления этилена приводится в работах [20, 21].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано термическое газофазное окисление смесей этилена с *n*-бутаном. Методами газовой хроматографии обнаружены основные продукты реакции: метанол, этанол, формальдегид, ацетальдегид, пропионовый альдегид, оксид этилена, ацетон, муравьиная и уксусная кислоты, метан, этан, пропан, оксид и диоксид углерода, водород. Установлено, что при относительно низкой температуре 280°C, когда этилен сам по себе не окисляется, введение в исходную смесь добавок *n*-бутана активно вовлекает этилен в процесс окисления. С увеличением концентрации *n*-бутана в исходной смеси возрастают максимальные концентрации основных продуктов реакции. С другой стороны, увеличение концентрации этилена в исходной смеси приводит к замедлению окисления *n*-бутана. При этом максимальные концентрации альдегидов, оксида углерода и особенно оксида этилена увеличиваются, а метанола, диоксида углерода, метана и водорода – уменьшаются.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Погосян Михаил Джангирович, к.х.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4750-8165>

Погосян Нарек Михайлович, к. х. н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0913-2037>

Арсентьев Сергей Дмитриевич, д. х. н. ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9146-3304>

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arutyunov V.S. Direct Methane to methanol: foundations and prospects of the process. Elsevier, Amsterdam, 2014. Pp. vii–ix. ISBN 9780444632531. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63253-1.02001-8>
2. Arutyunov V.S., Magomedov R.N., Proshina A.Yu., Strekova L.N. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane // Chem. Engineering J. 2014. V. 238. P. 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.009>
3. Lopez-Camara C.F., Saggese C., Pitz W.J., Shao X., Im H.G., Dunn-Rankin D. Reduced chemical kinetic model for CH<sub>4</sub>-air non-premixed flames including excited and charged species // Combustion and Flame. 2023. V. 253. ID 112822. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112822>
4. Makaryan I., Salgansky E.A., Arutyunov V.S., Sedov I. Non-Catalytic partial oxidation of hydrocarbon gases to syngas and hydrogen: a systematic review // Energies. 2023. V. 16. № 6. ID 2916. <https://doi.org/10.3390/en16062916>
5. Zhu L., Panigrahy S., Elliott S.N., Klippenstein S.J., Baigomohammadi M., Mohamed A.A.M., Hargis J.W., Alturaiqi S., Mathieu O., Petersen E.L., Heufer A.,

- Ramalingam A., Wang Z., Curran H.J.* A wide range experimental study and further development of a kinetic model describing propane oxidation // *Combustion and Flame*. 2023. V. 248. ID 112562. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112562>
6. *Zou J., Jin H., Liu D., Zhang X., Su H., Yang J., Farooq A., Li Y.* A comprehensive study on low-temperature oxidation chemistry of cyclohexane. II. Experimental and kinetic modeling investigation // *Combustion and Flame*. 2022. V. 235. ID 111550. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111550>
7. *Meziane I., Delort N., Herbinet O., Bounaceur R., Battin-Leclerc F.* A comparative study of the oxidation of toluene and the three isomers of xylene // *Combustion and Flame*. 2023. V. 257. Part 2. P. 113046–113065. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.113046>
8. *Martinez S., Baigomohammadi M., Patel V., Panigrahy S., Sahu A.B., Nagaraja S.S., Ramalingam A., Mohamed A.A. El-S., Somers K.P., Heufer K.A. Pekalski A., Curran H.J.* An experimental and kinetic modeling study of the ignition delay characteristics of binary blends of ethane/propane and ethylene/propane in multiple shock tubes and rapid compression machines over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution // *Combustion and Flame*. 2021. V. 228. № 3. P. 401–414. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.02.009>
9. *Suzuki S., Pitz W.J.* Fuel-rich oxidation of gasoline surrogate components in an atmospheric flow reactor // *Combustion and Flame*. 2023. V. 249. ID 112623. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2023.112623>
10. *Герасимов Г.Я., Левашов В.Ю.* Кинетические модели горения бензина // *Химическая физика*. 2023. Т. 42. № 8. С. 12–26. ID 139924. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080046>
11. *Arsentev S.D., Davtyan A.H., Manukyan Z.H., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S.* Kinetic modeling of the effect of the conditions of conjugate oxidation of propane and ethylene on the yield of propylene // *Russ. J. Phys. Chemistry B*. 2024. V. 18. № 1. P. 125–131. <https://doi.org/10.1134/S1990793124010020>
12. *Zhang Z., Zhou L., Wang B., Chen X., Zhu Q., Pang W.* Исследование термического крекинга и взаимодействия двухкомпонентной смеси *n*-декана и циклогексана // *Нефтехимия*. 2022. Т. 62. № 2. С. 248–263. <https://doi.org/10.31857/S0028242122020071> [*Zhang Z., Zhou L., Wang B., Chen X., Zhu Q., Pang W.* Investigation on the thermal cracking and interaction of binary mixture of *n*-decane and cyclohexane // *Petrol. Chemistry*. 2022. V. 62. P. 411–424. <https://doi.org/10.1134/S0965544122020013>]
13. *Yin G., Xiao B., You J., Zhan H., Hu E., Huang Z.* Experimental and kinetic modeling study on propane enhancing the laminar flame speeds of ammonia // *Fuel Processing Technology*. 2023. V. 247. P. 107779. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107779>
14. *Han X., Feng H., Lin R., Konnov A.A.* A new correlation between diluent fraction and laminar burning velocities: example of CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, and CH<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub> flames diluted by N<sub>2</sub> // *Fuel*. 2024. V. 364. P. 131108. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131108>
15. *Аракелян Э.А., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* Особенности окисления этан-этиленовых смесей // *Нефтехимия*. 1987. Т. 27. № 6. С. 776–779. [*Arakelyan E.A., Arsentev S.D., Mantashyan A.A.* Features of the oxidation of ethane-ethylene mixtures // *Petrol. Chemistry*. 1987. V. 27. № 6. P. 776–779]
16. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А., Арутюнов В.С.* Окислительный пиролиз пропана с добавками этилена // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 6. С. 612–616. <https://doi.org/10.7868/S0028242116060174>
17. *Погосян Н.М., Погосян М.Дж., Арсентьев С.Д., Тавадян Л.А., Стрекова Л.Н., Арутюнов В.С.* Образование пропилена при сопряженном пиролизе пропана и этилена // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 347–352. <https://doi.org/10.31857/S002824212003017X> [*Pogosyan N.M., Pogosyan M.Dj., Arsentiev S.D., Tavadyan L.A., Strekova L.N., Arutyunov V.S.* Propylene synthesis by copyrolysis of propane and ethylene // *Petrol. Chemistry*/ 2020/ V. 60. № 3. P. 316–320. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>].
18. *Григорян Р.Р., Арсентьев С.Д., Манташян А.А.* Термическое окисление этилен-пропиленовых смесей. Реакция эпоксидирования // *Химическая физика*. 1985. Т. 4. № 1. С. 75–78.
19. *Arsentiev S.D., Mantashyan A.A.* Main reaction of peroxy radicals in the gas-phase oxidation of ethylene // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. 1980. V. 13. № 2. P. 125–130. <https://doi.org/10.1007/bf02074183>
20. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 1 // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 4. С. 898–902.
21. *Манташян А.А., Арсентьев С.Д.* Исследование механизма термического газофазного окисления этилена. Часть 2 // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 6. С. 1389–1393.