

## Окислительная конверсия легких углеводородов как перспективное направление развития газохимии

В.С. Арутюнов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,  
ул. Косыгина, 4, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, Россия

### ARTICLE INFO

Получено  
03.03.2026

Получено в исправленном виде  
01.04.2026

Принято  
03.06.2026

#### Ключевые слова:

природный газ; метан; газохимия;  
окислительная конверсия;  
матричный риформинг;  
сопряженные процессы

### АННОТАЦИЯ

Автотермические процессы окислительной конверсии природного и попутного газа являются одним из наиболее перспективных направлений развития современной газохимии. В работе кратко рассмотрены несколько перспективных направлений окислительной конверсии легких углеводородов с получением востребованных базовых продуктов. Наиболее близким к технологической реализации является процесс матричного риформинга, обеспечивающий получение универсального промежуточного продукта в виде синтез-газа. Наряду с этим другие направления окислительной конверсии также обладают значительным потенциалом и могут занять собственные технологические ниши. Это определяет актуальность дальнейших исследований, направленных на развитие научных основ окислительной конверсии углеводородных газов.

### 1. Введение

Существующие оценки доступных источников энергии убедительно показывают, что, несмотря на многочисленные спекуляции на эту тему, основным источником энергии и углеводородного сырья для мировой экономики в реально обозримый период будут имеющиеся в изобилии в земной коре преимущественно нетрадиционные ресурсы метана [1, 2]. Это делает проблему их рационального использования одной из главных стратегических задач, стоящих перед мировой экономикой. Наряду с разработкой рентабельных технологий добычи этих ресурсов большое значение будет иметь создание энергоэффективных технологий их превращения в базовые виды топлива и химического сырья, то есть эффективных газохимических процессов.

Выделение газохимии как совокупности технологий химической переработки метана в самостоятельную отрасль, отличную от нефтехимии, оказавшей огромное влияние на развитие в XX веке экономики и мировой цивилизации в целом,

связано с принципиальными различиями фундаментальных свойств метана и его более тяжелых гомологов [3]. Являясь в нормальных условиях наиболее термодинамически стабильным углеводородом, метан требует несопоставимо больших по сравнению с другими углеводородами затрат энергии на превращение в термодинамически менее стабильные базовые нефтегазохимические продукты. В отличие от доминирующих в нефтехимии деструктивных процессов пиролиза, крекинга, дегидрирования и изомеризации, ускорению и повышению селективности которых способствует активное использование катализаторов, химическое превращение метана имеет конструктивную направленность, приводящую к образованию из этой относительно простой молекулы более сложных и термодинамически менее стабильных соединений.

Наряду с очень высокой (104 ккал/моль) энергией разрыва первой C–H связи в молекуле метана, одной из наиболее прочных одинарных химических связей, это делает проблему химической конверсии метана сложнейшей технологической

\*Corresponding author: V.S. Arutyunov; E-mail address: [v\\_arutyunov@mail.ru](mailto:v_arutyunov@mail.ru)

задачей. Продолжительные усилия по созданию промышленных технологий прямой конверсии метана в различные химические продукты в настоящее время практически ограничены процессами получения соединений углерода с более электроотрицательными молекулами (галогидирование, сульфидирование и нитрование метана). К промышленным процессам прямой химической конверсии метана можно также отнести его конверсию в ацетилен и термический пиролиз с целью получения водорода и углерода. Однако высокие энергозатраты делают получение ацетилена и пиролиз метана не очень привлекательными в качестве основы для крупнотоннажной органической химии.

Много обещавший в момент своего появления процесс окислительной конденсации метана (ОКМ) в этилен, казавшийся в конце прошлого века тем волшебным Граалем, который может стать фундаментом промышленной газохимии, до сих пор не смог оправдать возлагавшихся надежд и стать реальным промышленным процессом [4].

Многочисленные попытки прямого получения из метана таких базовых органических соединений, как метанол и формальдегид, несмотря на имевшийся в прошлом промышленный опыт таких процессов [4, 5], также оказались в целом неконкурентоспособными по сравнению с прямыми методами на основе предварительной конверсии метана в синтез-газ. Поэтому в настоящее время общепризнано, что магистральной промышленной технологией конверсии метана в химические продукты является двухстадийная конверсия через его промежуточный риформинг в синтез-газ [3] (рис. 1).

Таким образом, в настоящее время магистральным направлением развития крупнотоннажной газохимии являются двухстадийные процессы на основе предварительного риформинга

природного газа (метана) в синтез-газ. Основные преимущества этого подхода связаны с тремя факторами: относительно невысокой температурой конверсии метана в синтез-газ ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ), возможностью почти 100%-го выхода синтез-газа и хорошо отработанными промышленными технологиями получения на основе синтез-газа практически всей совокупности базовых газо- и нефтехимических продуктов. В соответствие с этим, наиболее важной и острой проблемой современной газохимии становится снижение сложности и повышение эффективности процессов риформинга природного газа в синтез-газ, которые являются наиболее узким местом всей технологической цепочки его конверсии в базовые химические продукты. На получение синтез-газа уходит до 60-70% всех затрат на производство базовых газохимических продуктов [3, 4], что делает прогресс в этой технологии определяющим фактором для развития всей газохимии.

На практике это означает необходимость снижения капитальных и энергозатрат на получение синтез-газа, упрощения и повышения надежности этих процессов. Учитывая также тенденцию к постепенному, но неизбежному переходу на нетрадиционные источники природного газа, единичный дебит которых в большинстве случаев значительно ниже используемых в настоящее время его традиционных источников, и известные сложности и высокие затраты на транспортировку газа, следует ожидать повышения интереса к созданию риформеров относительно невысокой мощности, преимущественно средне- и малотоннажных. Это диктует и общемировая тенденция к переходу на более гибкое и рассредоточенное производство всех товаров и услуг, включая химические продукты, ориентированное в первую очередь на удовлетворение текущих потребностей конкретных потребителей.

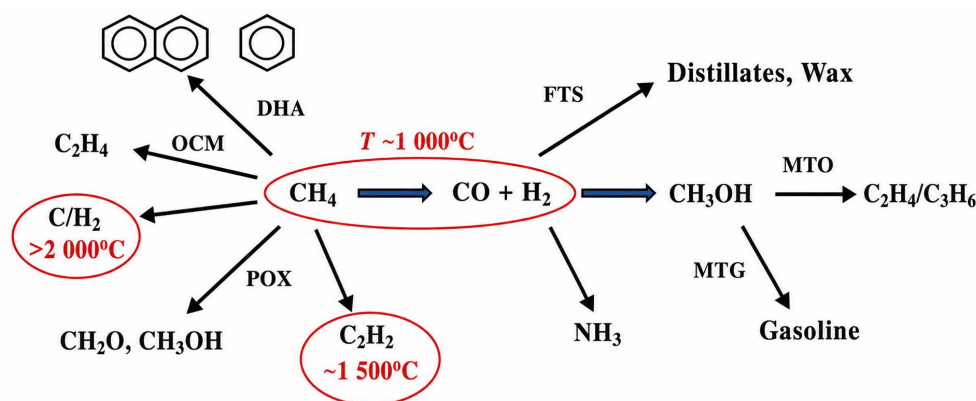


Рис. 1. Основные пути конверсии природного газа в химические продукты.

Кратко рассмотрим некоторые перспективные с нашей точки зрения направления газохимии, основанные на окислительной конверсии легких углеводородов, исследование которых связано с предыдущими работами автора.

## 2. Матричный риформинг природного газа в синтез-газ

Основной проблемой существующих технологий конверсии природного газа в синтез-газ является их технологическая сложность и высокие дополнительные затраты энергии на нагрев реагентов до температуры процесса, а в каталитическом процессе паровой конверсии и на получение большого объема пара. По оценкам, сделанным на основе реального расхода газа на крупных предприятиях, дополнительное потребление природного газа достигает ~40% от его чисто сырьевого расхода. Сложность каталитического парового риформинга приводит к тому, что только очень крупные предприятия могут обеспечить необходимый уровень его рентабельности. Это стимулировало появление конкурирующих технологий окислительного и автотермического риформинга (АТР) [3, 6, 7]. В них реализуется базовая идея современной газохимии – максимальное использование автотермических процессов, в которых, во-первых, энергию для эндотермических процессов конверсии метана получают, используя наиболее дешевый в настоящее время ее источник – окисление самого метана, а во-вторых, эту энергию выделяют непосредственно в реакторе, что позволяет сократить теплотери.

Однако существующие технологии на основе парциального окисления метана и АТР используют процессы факельного горения богатых смесей метана с окислителем, имеющие ряд принципиальных недостатков. Для устойчивой конверсии богатых смесей в сложной газовой среде (наличие пара) приходится прибегать к предварительному подогреву реагентов, работать при высоких давлениях и использовать в качестве окислителя кислород, что значительно усложняет и удорожает процесс. Кроме того, большая длина факела, необходимая для полной конверсии реагентов, приводит к увеличению размеров реактора – до 10 м и более.

В качестве более простой и эффективной альтернативы этим процессам предложен процесс парциального окисления метана в синтез-газ на базе его беспламенного горения вблизи поверхности пористой матрицы –

матричный риформинг [8, 9]. В этом автотермическом процессе возможность конверсии очень богатых смесей метана с окислителем (воздух, обогащенный воздух, кислород) с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = [\text{O}_2]/2[\text{CH}_4]$  вплоть до значений  $\alpha = 0,3$  реализуется за счет конвективной и радиационной рекуперации тепла горячих продуктов окислительной конверсии (синтез-газа) обратно в твердую матрицу и далее в поступающие через нее во фронт пламени свежие реагенты. Процесс реализован на уровне демонстрационных установок производительностью по входящему газу до 10 м<sup>3</sup>/ч (рис. 2).

Очевидные преимущества матричного риформинга: это чисто газофазный процесс, не требующий использования катализатора, позволяющий перерабатывать углеводородные газы практически любого состава и не предъявляющий высоких требований к его очистке. Процесс имеет очень высокую объемную производительность: все процессы конверсии завершаются на расстоянии нескольких сантиметров от поверхности матрицы, что делает риформер очень компактным по сравнению с паровой конверсией, ПО и АТР, имеющим очень низкую удельную металлоемкость и, соответственно, низкие удельные капитальные затраты. Газофазный процесс стабилен, легко управляем и хорошо масштабируем. В качестве окислителя может применяться атмосферный или обогащенный воздух, а при использовании кислорода состав получаемого синтез-газа:  $[\text{H}_2]$  ~54%,  $[\text{CO}]$  ~31%,  $[\text{CO}_2]$  ~5,1% при полной конверсии кислорода и конверсии метана 84-88%.

В настоящее время детально исследована кинетика газофазной конверсии углеводородов в матричном риформере [9], которая не ограничивается их быстрым парциальным окислением вблизи поверхности матрицы, но продолжается



Рис. 2. Демонстрационный матричный риформер производительностью по входящему газу до 10 м<sup>3</sup>/ч.

и в отсутствие кислорода в послепламенной зоне реактора. В работах [9, 10] кинетическим моделированием была установлена следующая последовательность стадий матричного риформинга:

1. Быстрая стадия неполного окисления углеводородов, происходящая вблизи поверхности матрицы (зона пламени);

2. Стадия бескислородного термического пиролиза остаточных углеводородов, в которой основным образующимся продуктом является ацетилен;

3. Стадия парового и углекислотного риформинга ацетилена, в которой происходит более чем двукратное увеличение выхода  $H_2$  и  $CO$  и устанавливается термодинамическое равновесие между компонентами реакции водяного газа  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ ;

4. Последующее постепенное приближение к равновесному составу продуктов.

Как и в любом процессе парциального окисления соотношение  $[H_2]/[CO]$  меньше теоретического и оптимального для многих последующих процессов каталитического синтеза значения 2 из-за образования некоторого количества  $CO_2$ , обеспечивающего автотермичность процесса, и лежит в диапазоне 1,7–1,8. Повышение этого соотношения может быть достигнуто за счет последующей каталитической паровой конверсии части  $CO$  в водород. При этом даже при полной конверсии  $CO$  в водород для его получения как товарного продукта или для синтеза аммиака высокая температура получаемого синтез-газа позволяет обеспечить необходимый объем пара при сохранении автотермического характера процесса в целом. В табл. 1 представлено сравнение процессов получения водорода каталитической паровой конверсией метана и комбинированным процессом его матричного риформинга с последующей

каталитической стадией паровой конверсии  $CO$ , демонстрирующей явные преимущества матричного риформинга, в частности, почти десятикратное снижение потребление газа на процессинг и более чем десятикратное повышение удельной производительности процесса.

Матричный риформинг открывает возможность малотоннажной конверсии атмосферным воздухом непосредственно в промышленных условиях природных и попутных газов [11], а также биогаза [12] в синтез-газ с последующим получением жидких углеводородов или метанола. На базе матричного риформинга предложен комбинированный автотермический процесс получения метанола и водорода с практически нулевой эмиссией  $CO_2$ , в котором фактически весь углерод переходит из метана в метанол [13].

### 3. Окислительная конденсация метана в этилен (ОКМ)

Открытие возможности окислительной конденсации метана в этилен в начале 1980-х годов вызвало бум исследований и надежды на быстрый и кардинальный прогресс в газохимии. Однако за прошедшие с тех пор более сорока лет, несмотря на десятки тысяч посвященных этому процессу работ многочисленных исследовательских групп со всего мира, так и не удалось довести этот процесс до уровня промышленной технологии. Главная причина неудачи – недостаточно высокий выход  $C_2$ -углеводородов при классической организации этого процесса, при которой роль катализатора ограничивается гетерогенной активацией метана с последующим выходом метильных радикалов в объем и дальнейшим газофазным протеканием процесса.

**Таблица 1.** Сравнение показателей комбинированного матричного риформинга метана в водород с паровым риформингом метана

| Параметр                                                                           | Комбинированный риформинг<br>(окислитель – $O_2$ ) | Паровой риформинг                        |
|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Удельная производительность по синтез-газу, л/ч                                    | 65 с 1 см <sup>2</sup> матрицы                     | 3,5–4,0 с 1 см <sup>3</sup> катализатора |
| Потребление топливного газа, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> конвертированного газа | < 0,07                                             | 0,75–0,80                                |
| Число каталитических стадий                                                        | 1                                                  | 2                                        |
| Потребление энергии                                                                | Автотермический процесс                            | Энергия со стороны                       |
| Отношение $H_2O/CH_4$                                                              | 1,0                                                | 2,5–3,0                                  |
| Концентрация $H_2$ , об. %                                                         | 70–75                                              | >75                                      |

Кинетическое моделирование ОКМ показало, что более реакционные по сравнению с метаном этан и этилен, достигнув определенной концентрации, начинают расходоваться с той же скоростью, что и образуются [4, 14], поэтому при достаточно высокой активности катализатора их выход перестает увеличиваться с повышением его активности (рис. 3).

Полученный при моделировании оптимальных условий газофазного процесса ОКМ кинетический предел выхода  $C_2$ -углеводородов (рис. 3) фактически является пределом и для каталитического процесса, если роль катализатора ограничивается только генерацией метильных радикалов и не затрагивает последующих процессов образования  $C_2$ -углеводородов. Существенное превышение рассчитанного таким образом кинетического предела выхода  $C_2$ -углеводородов может быть достигнуто только в том случае, если катализатор будет играть заметную роль не только в генерации метильных радикалов, но и в их последующих превращениях. В настоящее время ведется активное исследование возможностей расширения функций катализатора в процессе ОКМ с целью повышения выхода этилена в этом процессе [15].

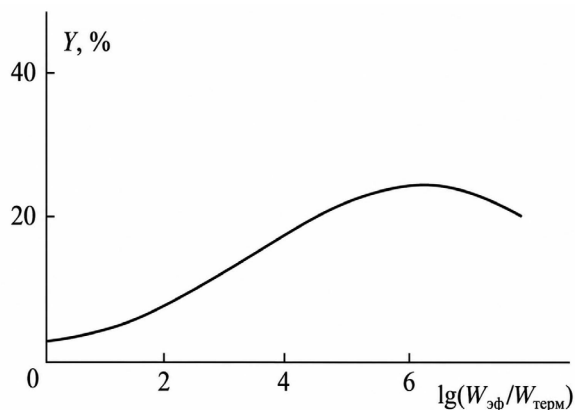
#### 4. Прямое окисление метана в метанол (ПОММ)

Прямое окисление метана в метанол (ПОММ) является одним из старейших промышленных газохимических процессов, реализованным еще в конце 1920-х годов, задолго до того, как были созданы не только его кинетические основы, но даже сама теория разветвленно-цепных процес-

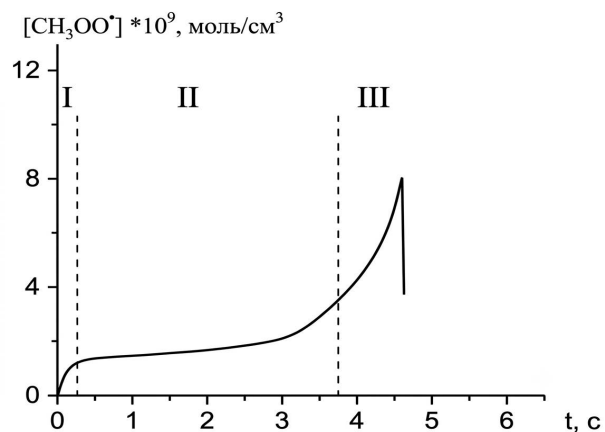
сов, лежащих в его основе [4, 5]. Однако принципиальный недостаток этого, как и всех процессов прямого получения промежуточных продуктов окисления метана (метанола, формальдегида, этилена, ацетилена) (рис. 1), заключается в низком выходе целевых продуктов, обладающих значительно более высокой реакционной способностью, чем метан и потому не накапливающихся в значительных количествах.

В настоящее время детально разработана кинетика этого вырожденного разветвленно-цепного процесса, согласно которой начальная стадия (I) быстрого окисления метана благодаря накоплению и последующей квадратичной рекомбинации медленно реагирующих метилпероксидных радикалов  $CH_3OO\cdot$  переходит в медленную стадию (II) квазистационарного разветвленно-цепного процесса (рис. 4). На этой стадии процессы разветвления цепей компенсируются квадратичной рекомбинацией метильных радикалов и реакция имитирует вид обычного цепного процесса. Но при этом в системе наблюдается постепенное накопление таких более реакционных, чем метан, продуктов, как метанол, формальдегид, пероксиды и другие, и при достижении ими достаточно высокой концентрации на стадии (III) происходит разветвленно-цепной взрыв уже с их участием, приводящий к полной конверсии подаваемого в большом недостатке кислорода и завершению процесса.

Понимание кинетических особенностей этого процесса позволило оптимизировать условия его проведения и более чем в два раза повысить выход метанола. Тем не менее, даже в этом случае он остается слишком низким (~5-6% за проход в двух- или трехкаскадном реакторе) и даже



**Рис. 3.** Зависимость выхода  $C_2$ -углеводородов (Y) в реакции ОКМ от скорости генерации метильных радикалов. Воспроизведено из [4, 14], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.



**Рис. 4.** Расчетная зависимость концентрации метилпероксидных радикалов от времени.  $PCH_4 = 8,2$  МПа,  $PO_2 = 0,18$  МПа и  $T = 460$  °С. Воспроизведено из [4], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

с учетом возможности частичной рециркуляции газов его применение может быть экономически оправдано только в некоторых специфических условиях, например, непосредственно на месторождениях для получения метанола-ингибитора гидратообразования или при совместной эксплуатации с ТЭЦ, использующей отходящий газ этого процесса [4, 5].

## 5. Селективный окискрекинг гомологов метана в ПНГ

Одной из серьезных проблем, осложняющих использование природного и особенно попутного нефтяного газа (ПНГ) в энергетике и в качестве газомоторного топлива для газопоршневых и газотурбинных установок (ГТУ), является неизбежная примесь в нем его более тяжелых гомологов. Резкое различие реакционной способности метана и всех остальных алканов  $C_{2+}$  приводит к тому, что задолго до достижения условий, при которых осуществляется окислительная конверсия или горение метана, происходит пиролиз его более тяжелых гомологов, приводящий к интенсивному образованию достаточно стойкой к окислению сажи и другим технологически проблемным последствиям. Помимо экологических проблем, связанных с эмиссией сажевых аэрозолей, это приводит к быстрому выходу из строя энергетического оборудования и сокращению сроков его эксплуатации, а для газопоршневых двигателей – к резкому снижению детонацион-

ной стойкости такого газового топлива [16, 17]. Использование физических методов выделения углеводородных примесей из добываемого природного газа сопряжено с высокими затратами энергии, делающими их непривлекательными для переработки относительно небольших объемов газа, характерных для большинства источников ПНГ.

Однако именно это различие в реакционной способности метана и его гомологов открывает интересные перспективы их химического преобразования путем их селективного окискрекинга непосредственно в ПНГ. При температурах до 800 °C в присутствии небольшой концентрации воздуха в чисто газофазном процессе достигается практически полная конверсия алканов  $C_{2+}$ , в то время как метан в этих условиях еще не подвергается окислению (рис. 5) [18].

Таким образом, в относительно мягких условиях и без использования катализатора можно практически полностью конвертировать гомологи метана до его подачи в энергетическую установку (рис. 6) [18].

Эти результаты продемонстрированы для модельных составов ПНГ на пилотной установке производительностью по газу до 20 м<sup>3</sup>/ч. Снижение содержания  $C_{2+}$  алканов методом селективного окискрекинга позволяет не только значительно повысить метановое число (МЧ) газового топлива и тем самым увеличить его детонационную стойкость до значений, требуемых производителями энергетического оборудования, но и снизить до требуемых значений его нижнюю теплоту сгорания  $Q_n$  для предотвращения перегрева двигателя [18].

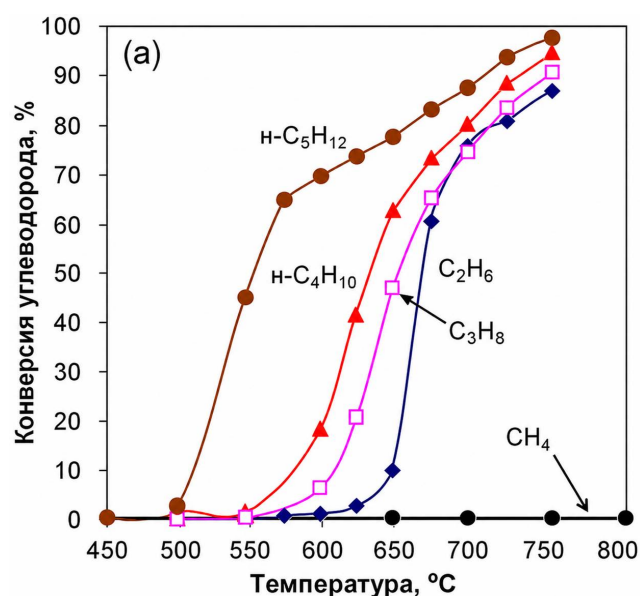


Рис. 5. Зависимость конверсии n-алканов от температуры ( $C_xH_y:O_2 = 2:1$ ,  $t_p = 2$  с). Воспроизведено из [18], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

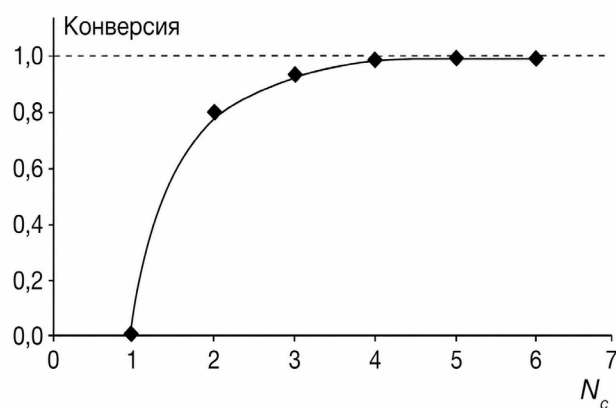


Рис. 6. Зависимость конверсии алканов при окискрекинге ( $C_xH_y:O_2 = 2:1$ ,  $t_p = 2$  с) от числа атомов углерода в их молекуле. Воспроизведено из [18], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

## 6. Окислительный пиролиз углеводородов

Усилия по снижению затрат энергии на процессы конверсии углеводородов путем перехода к автотермическим процессам стимулируют интерес к их окислительному пиролизу. При этом, помимо уменьшения затрат энергии, присутствие кислорода снижает скорость сажеобразования и открывает новые маршруты превращения реагентов, повышая выход некоторых целевых продуктов. Интересный пример открывающихся при оксипиролизе возможностей демонстрирует влияние кислорода на пиролиз пропана. Введение в процесс кислорода позволяет не только заметно снизить его температуру, но и повысить как абсолютный, так и относительный выход пропилена, являющегося более ценным продуктом, чем этилен (рис. 7) [19].

Относительный выход пропилена в присутствии кислорода возрастает из-за увеличения скорости образования пропильных радикалов по реакции:



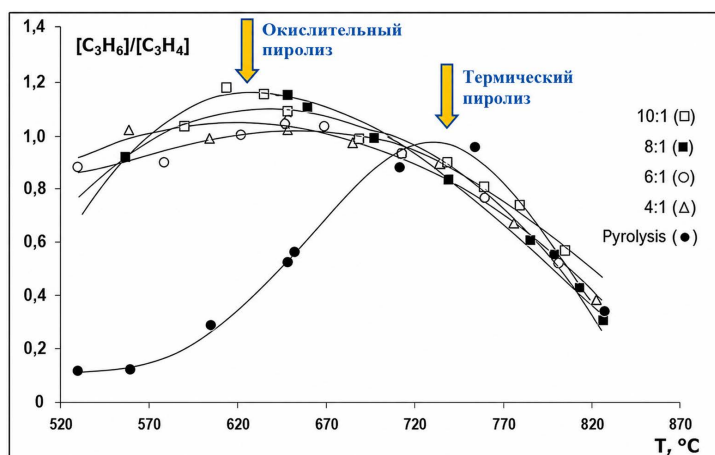
По сравнению со скоростью термического распада пропана,



а также увеличения скорости превращения пропильных радикалов в результате их окислительного дегидрирования,



По сравнению со скоростью их термического распада с разрывом С–С-связи.



**Рис. 7.** Зависимость отношения  $[\text{C}_3\text{H}_6]/[\text{C}_2\text{H}_4]$  от температуры для смесей  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 10:1$  (□),  $8:1$  (Δ),  $6:1$  (○),  $4:1$  (Δ) и пиролиза пропана (●).  $P = 650$  Торр,  $\tau = 2$  с. Воспроизведено из [19], опубликовано по лицензии CC BY 4.0.

## 7. Сопряженные процессы окисления предельных и непредельных углеводородов

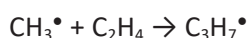
Еще одним интересным и пока малоисследованным направлением в окислительной конверсии газофазных углеводородов является изучение сопряженных процессов окисления предельных и непредельных углеводородов. Основная цель этих исследований – поиск более эффективных методов получения легких олефинов или повышение эффективности известных способов их получения.

В работе [20] была продемонстрирована возможность повышения выхода пропилена при окислительном пиролизе пропана путем его совместного (сопряженного) окисления с таким более доступным и дешевым продуктом, как этилен. Была показана возможность значительного увеличения выхода пропилена в двухсекционном реакторе, если в смесях  $\text{N}_2:\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2 = 3:5:1$  и  $4,5:8:1$  заменить азот на этилен. Температура в первой секции составляла  $250^\circ\text{C}$ , а во второй варьировалась от  $485$  до  $780^\circ\text{C}$  при времени пребывания смеси в ней  $4,5$  с. Повышение температуры ожидало увеличивало конверсию и пропана, и этилена. В присутствии этилена конверсия пропана немного снижалась, но заметно увеличивалась концентрация пропилена. При определенных условиях удавалось добиться того, что концентрация этилена, который является и реагентом, и продуктом окисления пропана, до и после реакции оставалась практически одинаковой, т.е. фактически в процессе окисления расходовался только исходный пропан. Но при этом за счет присутствия этилена, который в данном случае можно рассматривать как гомогенный катализатор, достигалась более высокая концентрация пропилена.

Таким образом, сопряженный окислительный пиролиз пропана в присутствии практически нерасходуемого в реакции этилена можно рассматривать как возможность повышения селективности получения пропилена непосредственно из пропана. Кроме того, при совместном получении пропилена и этилена (а это имеет место в большинстве современных процессов) за счет частичной рециркуляции этилена можно корректировать соотношение получаемых олефинов и повысить относительный выход пропилена.

Другим примером получения пропилена из более дешевого и доступного углеводородного сырья в процессах сопряженного окисления может служить совместное окисление этилена и

метана [19]. Роль метана в этой системе заключается в генерации метильных радикалов  $\text{CH}_3^\bullet$ , которые, взаимодействуя с этиленом, приводят к образованию пропильных радикалов:



Этот процесс принципиально отличается от традиционных методов получения олефинов, в которых их получают из углеводородов с таким же или бóльшим числом атомов углерода. Возможность частичного превращения этилена в более востребованный и ценный пропилен с использованием таких доступных и недорогих сореагентов, как метан и кислород, может позволить регулировать соотношение между этими базисными крупнотоннажными продуктами при их совместном производстве. Это станет особенно привлекательным, если метод ОКМ все-таки достигнет промышленного уровня, так как позволит получать непосредственно из метана не только этилен, но и пропилен.

Эксперименты с сопряженным окислением углеводородов в пламенах показали, что введение дополнительного потока метана в горячие продукты его богатого пламени приводят к появлению в них этилена и даже следов пропилена [21]. Конечно, пока речь не идет об использовании этого наблюдения в практических целях, однако стимулирует интерес к применению пламен (технологического горения) в целях химической конверсии углеводородов.

## 8. Заключение

Автотермические процессы окислительной конверсии природных и попутных газов становятся одним из наиболее привлекательных направлений развития современной газохимии. В работе кратко рассмотрено несколько перспективных направлений окислительной конверсии легких углеводородов в востребованные базовые продукты. Безусловно, наиболее перспективным и близким к промышленной реализации является их матричный риформинг в такой универсальный промежуточный продукт, как синтез-газ. Но и другие подходы также имеют реальные перспективы и свои явные технологические ниши. Это делает необходимым дальнейшее развитие научных основ процессов окислительной конверсии углеводородных газов.

## Author Contribution

**Vladimir Arutyunov:** Methodology, Writing – original draft, Writing – review&editing, Supervision, Conceptualization, Supervision, Conceptualization.

## References

- [1]. V.S. Arutyunov. Oil of the 21st Century. Myths and Reality of Alternative Energy. Eksmo, Moscow (2016) 208 p. (In Russ.).
- [2]. V.S. Arutyunov, G.V. Lisichkin. Energy Resources of the 21st Century: Problems and Forecasts. Can Renewable Energy Sources Replace Fossil Fuels?. Russian Chemical Reviews 86 (2017) 777-804. <https://doi.org/10.1070/rcr4723>.
- [3]. V.S. Arutyunov, I.A. Golubeva, O.L. Eliseev, F.G. Zhagfarov. Hydrocarbon Gas Processing Technology. Yurait, Moscow (2020) 723. (In Russ.).
- [4]. V.S. Arutyunov. Oxidative Conversion of Natural Gas. KRASAND, Moscow (2011) 640. (In Russ.).
- [5]. V. Arutyunov. Direct Methane to Methanol: Foundations and Prospects of the Process. Elsevier B.V., Amsterdam (2014) 309.
- [6]. I. Dybkjær, K. Aasberg-Petersen. Synthesis gas technology: large-scale applications. Canadian Journal of Chemical Engineering 94 (2016) 607-612. <https://doi.org/10.1002/cjce.22453>.
- [7]. P.J. Dahl, T.S. Christensen, S. Winter-Madsen, S.M. King. Proven autothermal reforming technology for modern large-scale methanol plants. Nitrogen + Syngas International Conference & Exhibition (2014). Available online: [https://www.academia.edu/11329078/Proven\\_autothermal\\_reforming\\_technology\\_for\\_modern\\_large\\_scale\\_methanol\\_plants](https://www.academia.edu/11329078/Proven_autothermal_reforming_technology_for_modern_large_scale_methanol_plants).
- [8]. A. Nikitin, A. Ozersky, V. Savchenko, I. Sedov, V. Shmelev, et al. Matrix conversion of natural gas to syngas: the main parameters of the process and possible applications. Chemical Engineering Journal 377 (2019) 120883. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162>.
- [9]. V.I. Savchenko, A.V. Nikitin, I.V. Sedov, A.A. Ozerskii, V.S. Arutyunov. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters. Chemical Engineering Science 207 (2019) 744-751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.07.012>.
- [10]. V.I. Savchenko, Ya.S. Zimin, A.V. Nikitin, I.V. Sedov, V.S. Arutyunov. Utilization of  $\text{CO}_2$  in non-catalytic dry reforming of  $\text{C}_1\text{--C}_4$  hydrocarbons. Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization 47 (2021) 101490. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101490>.

- [11]. V.S. Arutyunov, L.N. Strekova, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Nikitin, et al. Prospects of Conversion of Hydrocarbon Gases to Liquid Products Based on Nitrogen-Rich Synthesis Gas (Review). *Petroleum Chemistry* 59 (2019) 370-379. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040029>.
- [12]. V. Arutyunov, A. Nikitin, L. Strekova, V. Savchenko, I. Sedov. Renewable biogas as a source for small-scale production of liquid fuels. *Catalysis Today* 379 (2021) 23-27. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.06.057>.
- [13]. V.S. Arutyunov, A.V. Nikitin, V.I. Savchenko, I.V. Sedov. Combined Production of Hydrogen and Methanol without CO<sub>2</sub> Emission Based on Matrix Conversion of Natural Gas. *Doklady Chemistry* 513 (2023) 361-366. <https://doi.org/10.1134/S0012500823601018>.
- [14]. V.S. Arutyunov, V.Ya. Basevich, V.I. Vedenev, O.V. Krylov. On the role of catalyst in high temperature reactions of methane oxidation. *Kinetics and Catalysis* 40 (1999) 382-387.
- [15]. S. Zou, Z. Li, Q. Zhou, Y. Pan, W. Yuan, et al. Surface coupling of methyl radicals for efficient low-temperature oxidative coupling of methane. *Chinese Journal of Catalysis* 42 (2021) 1117-1125. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(20\)63756-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(20)63756-1).
- [16]. V.S. Arutyunov, K.Ya. Troshin, A.A. Belyaev, A.V. Arutyunov, A.V. Nikitin, et al. Effect of the composition of gas mixtures on the delay of their autoignition and normal flame speed. *Combustion and Plasma Chemistry* 18 (2020) 61-80. (In Russ.).
- [17]. V. Arutyunov, A. Arutyunov, A. Belyaev, L. Strekova. Knock characteristics of gas fuels in the light of the kinetics of hydrogen and methane oxidation. *Eurasian Chemico-Technological Journal* 27 (2025) 21-34. <https://doi.org/10.18321/ectj1653>.
- [18]. V. Arutyunov, K. Troshin, A. Nikitin, A. Belyaev, A. Arutyunov, et al. Selective oxycracking of associated petroleum gas into energy fuel in the light of new data on self-ignition delays of methane-alkane compositions. *Chemical Engineering Journal* 381 (2020) 122706. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122706>.
- [19]. V. Arutyunov, N. Poghosyan, M. Poghosyan, L. Tavadyan, O. Shapovalova, et al. The production of olefins by conjugated oxidation of light hydrocarbons. *Chemical Engineering Journal* 329 (2017) 231-237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.109>.
- [20]. N.M. Pogosyan, M.J. Pogosyan, S.D. Arsenyev, L.A. Tavadyan, L.N. Strekova, et al. Propylene Synthesis by Copyrolysis of Propane and Ethylene. *Petroleum Chemistry* 60 (2020) 316-320. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030172>.
- [21]. V.S. Arutyunov. Chemical conversion of hydrocarbons in combustion products of rich flames. *Combustion and Plasma Chemistry* 15 (2017) 133-139. (In Russ.).

## About the authors

**V.S. Arutyunov** – Doctor of Chem. Sci., Prof., Chief Research Scientist, N.N. Semenov Federal Research Center of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia  
E-mail: [v\\_arutyunov@mail.ru](mailto:v_arutyunov@mail.ru)  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>

## Oxidative Conversion of Light Hydrocarbons as a Promising Area of Development in Gas Chemistry

V.S. Arutyunov<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Kosygina Str., 4, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Academician Semenov Ave., 1, Chernogolovka, Russia

### ABSTRACT

Autothermal oxidative conversion processes for natural and associated gas are among the most promising areas of development in modern gas chemistry. This paper briefly examines several promising approaches to the oxidative conversion of light hydrocarbons, producing in-demand base products. The closest to technological implementation is matrix reforming, which produces a versatile intermediate product in the form of syngas. Furthermore, other oxidative conversion approaches also offer significant potential and could find their own technological niches. This underscores the relevance of further research aimed at developing the scientific foundations for the oxidative conversion of hydrocarbon gases.

**Keywords:** natural gas, methane, gas chemistry, oxidative conversion, matrix reforming, related processes

---

## Жеңіл көмірсутектердің тотығу түрленуі газ химиясының перспективалы даму бағыты ретінде

В.С. Арутюнов<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Н.Н. Семенов ат. РҒА химиялық физикасының федералды ғылыми-зерттеу орталығы, Косыгина к., 4, Мәскеу, Ресей

<sup>2</sup>РҒА химиялық физика және дәрілік химия мәселелері жөніндегі федералды ғылыми-зерттеу орталығы, академик Семенов даң., 1, Черноголовка, Ресей

### АҢДАТПА

Табиғи және ілеспе газды автотермиялық тотығу-конверсиялау процестері қазіргі заманғы газ химиясындағы дамудың ең перспективалы бағыттарының бірі болып табылады. Бұл мақалада жеңіл көмірсутектерді тотығу-конверсиялаудың бірнеше перспективалы тәсілдері қысқаша қарастырылады, бұл сұранысқа ие негізгі өнімдерді шығарады. Технологиялық іске асыруға ең жақын тәсіл - матрицалық реформалау, ол синтез газы түрінде жан-жақты аралық өнімді шығарады. Сонымен қатар, басқа тотығу-конверсиялау тәсілдері де айтарлықтай әлеуетке ие және өздерінің технологиялық қуыстарын таба алады. Бұл көмірсутек газдарын тотығу-конверсиялаудың ғылыми негіздерін әзірлеуге бағытталған әрі қарайғы зерттеулердің өзектілігін көрсетеді.

**Түйін сөздер:** табиғи газ, метан, газ химиясы, тотығу түрлендіруі, матрицалық реформалау, байланысты процестер