

# СЕЛЕКТИВНЫЙ ОКСИКРЕКИНГ ТЯЖЕЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗОМОТОРНОГО ТОПЛИВА\*

А. В. Никитин<sup>1</sup>, К. Я. Трошин<sup>2</sup>, А. А. Беляев<sup>3</sup>, А. В. Арутюнов<sup>4</sup>, А. А. Захаров<sup>5</sup>,  
А. А. Кирюшин<sup>6</sup>, В. С. Арутюнов<sup>7</sup>

**Аннотация:** Рассмотрены возможность, условия и ограничения применения селективного окислительного крекинга тяжелых компонентов жирных природных и попутных нефтяных газов (ПНГ) для получения газомоторного топлива, удовлетворяющего требованиям производителей газопоршневых двигателей (ГПД).

**Ключевые слова:** природный газ; попутный газ; алканы; газопоршневые двигатели; задержка самовоспламенения; метановое число; низшая теплота сгорания; оксикрекинг

**DOI:** 10.30826/CE19120103

## Введение

Надежное энергообеспечение удаленных северных регионов России, в которых сосредоточена значительная доля отечественных природных ресурсов, остается одной из острейших экономических и социальных проблем. В то же время в этих регионах нерационально теряется огромный объем природных ресурсов, прежде всего ПНГ, сжигаемого в факелах. Различные оценки объема сжигаемого ПНГ сильно расходятся, но, видимо, он составляет не менее 20 млрд м<sup>3</sup>/год, а мировой объем сжигания ПНГ превышает 140 млрд м<sup>3</sup>/год. Несмотря на все предпринимаемые усилия и законодательные меры по утилизации ПНГ, объем его сжигания в России и в мире остается практически постоянным [1], Это одна из острейших проблем мировой нефтедобычи, решение которой не ожидается ранее 2030-х гг. [2].

Основная причина продолжающегося факельного сжигания ПНГ — отсутствие рентабельных малотоннажных технологий его переработки. Согласно оценкам [2], при небольших объемах добычи ПНГ на мелких месторождениях (менее 0,05 млрд м<sup>3</sup>/год) с экономической точки зрения наиболее выгодным вариантом является его ис-

пользование для генерации электроэнергии на установках малой мощности для удовлетворения собственных потребностей добывающих предприятий в энергии. Однако для этого необходимо предельно тем или иным способом извлечь или преобразовать значительную часть содержащихся в ПНГ более тяжелых гомологов метана, концентрация которых может достигать десятков процентов.

Примесь тяжелых алканов с низкими метановыми числами и высокой низшей теплотой сгорания  $Q_n$  делает ПНГ склонным к детонации и не позволяет достигать номинальной мощности двигателя. Кроме того, использование таких газов приводит к повышенному смоло- и сажеобразованию в двигателе, т. е. к снижению ресурса его работы [3].

Существующие физические методы разделения газовых смесей при небольших объемах газовых потоков, типичных для энергоустановок небольшой мощности, до 20 МВт, экономически нерентабельны, поэтому актуален вопрос о разработке более простых и дешевых газохимических методов превращения ПНГ в топливный газ, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым производителями энергетического оборудования.

\* Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. Шифр темы 0082-2014-0004. Номер темы ИХФ РАН 47.16. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117040610283-3. Частично работа была поддержана Фондом Сколково в рамках гранта № МГ35/17.

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, ni\_kit\_in@rambler.ru

<sup>2</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, troshin@chph.ras.ru

<sup>3</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, belyaevIHF@yandex.ru

<sup>4</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, arutyunov@gmail.com

<sup>5</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, 5481311@gmail.com

<sup>6</sup> ООО «ОНКЛЕН», kiralex58@gmail.com

<sup>7</sup> Институт химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук, arutyunov@chph.ras.ru

## Селективный оксикрекинг как метод конверсии попутного нефтяного газа в газомоторное топливо

В работах [3–5] нами была показана принципиальная возможность селективного оксикрекинга компонентов природных и попутных газов. Этот процесс позволяет превращать тяжелые гомологи метана в более легкие и высокооктановые соединения, преимущественно этилен и СО, не вовлекая в процесс основной компонент газа — метан. Более того, содержание метана в газе при этом даже увеличивается, так как он является одним из основных продуктов оксикрекинга своих гомологов. Однако оставалось неясным, каково может быть предельно допустимое остаточное содержание гомологов метана в топливном газе и, соответственно, какова должна быть их конверсия при оксикрекинге ПНГ. Не ясно было и то, до какой концентрации тяжелых алканов в ПНГ целесообразно применение селективного оксикрекинга для получения топливного газа, удовлетворяющего требованиям производителей ГПД.

Поскольку в литературе практически нет данных о влиянии состава смесей газообразных углеводородов на их детонационные характеристики, нами были предварительно проведены исследования влияния состава газа на задержку самовоспламенения [6–9], которая обычно рассматривается как один из основных параметров, характеризующих детонационную стойкость топлива. Задержки самовоспламенения стехиометрических смесей с воздухом бинарных, тройных и более сложных смесей алканов  $C_2$ – $C_6$  с метаном определяли при атмосферном давлении методом бомбы высокого давления в замкнутом объеме статической установки перепускного типа в диапазоне начальных температур 600–1000 К. Полученные результаты, кратко суммированные ниже, оказались довольно неожиданными:

- вопреки значительным различиям в реакционной способности легких алканов  $C_2$ – $C_6$  [10] в исследованном диапазоне температур задержка самовоспламенения их стехиометрических смесей с воздухом оказалась практически одинаковой. Существующие кинетические модели низкотемпературного окисления  $C_1$ – $C_5$  углеводородов, например [11], хорошо описывают экспериментальную зависимость задержки самовоспламенения от температуры;
- также практически одинаковым оказалось и влияние небольших (1%–10%) добавок лег-

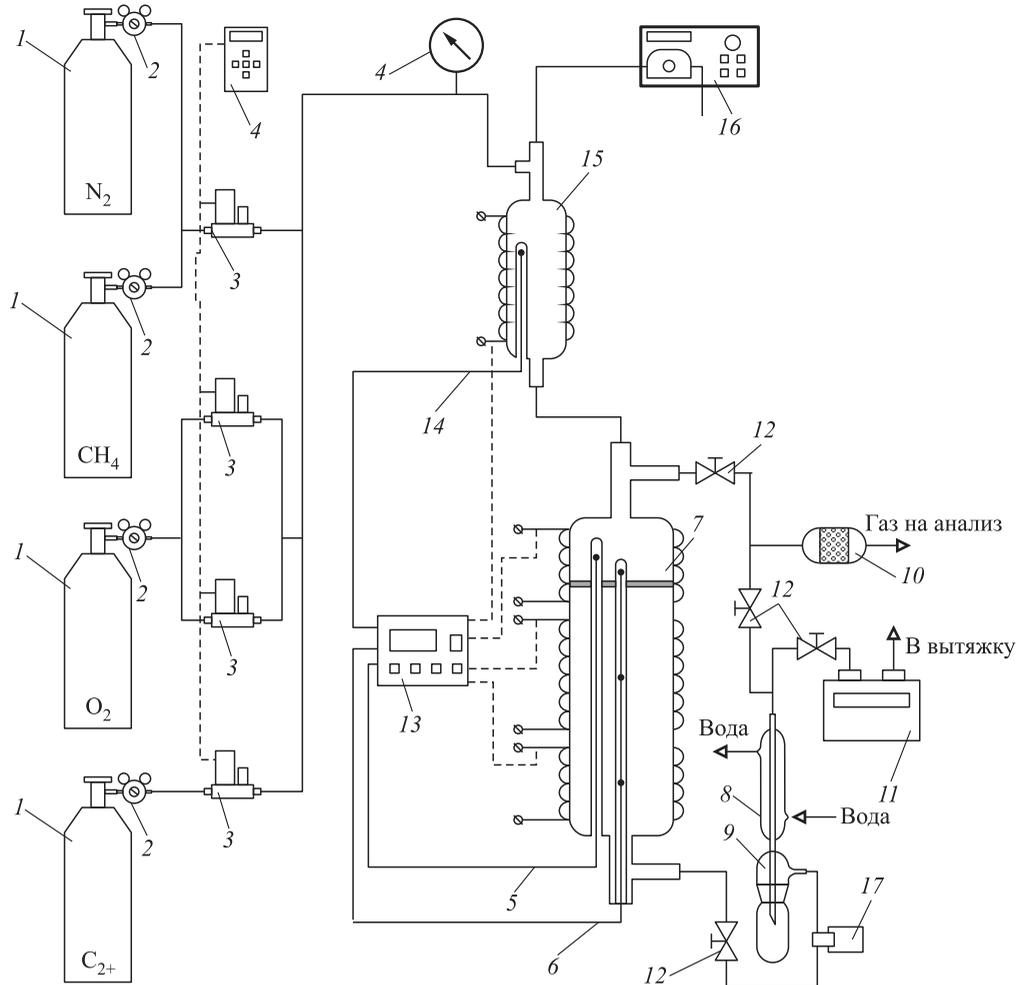
ких алканов  $C_2$ – $C_6$  на задержку самовоспламенения метана. В рассматриваемом диапазоне температур, вопреки общепринятым представлениям о более высокой реакционной и промотирующей способности более тяжелых алканов, снижение задержки самовоспламенения метана, вызываемое добавками этана, даже несколько выше, чем добавками пропана, и не меньше, чем добавками бутана;

- энергия активации задержки самовоспламенения  $C_1$ – $C_4$  алканов с числом атомов углерода в алкане изменяется немонотонно, демонстрируя явный максимум для этана;
- в сложных смесях алканов с метаном задержка самовоспламенения определяется только суммарной концентрацией гомологов метана и не зависит от конкретного состава добавленных алканов;
- добавка в любых сочетаниях алканов  $C_{2+}$  уже на уровне ~1% снижает задержку самовоспламенения стехиометрической метановоздушной смеси в 2–3 раза, что и определяет этой величиной предельное допустимое содержание гомологов метана в газомоторном топливе. А добавки к метану алканов  $C_{2+}$  в 10% делают задержку самовоспламенения практически неотличимой от задержки самовоспламенения самого добавленного алкана;
- в соответствии с этим, при типичном содержании гомологов метана в ПНГ в 10%–15% их конверсия при получении газомоторного топлива должна достигать 90%–95%.

## Исследование процесса селективного оксикрекинга

Экспериментальное исследование селективного оксикрекинга тяжелых алканов в метановоздушодородных смесях проводили на проточной лабораторной установке. Схема установки представлена на рис. 1, а на рис. 2 показан ее общий вид.

Исследования проводили в кварцевом реакторе 7 с внутренним диаметром 14 мм и длиной 350 мм. Нагрев реактора осуществлялся с помощью трех независимых электронагревателей, что позволяло поддерживать достаточно равномерный температурный профиль на длине приблизительно 200 мм. Для измерения температуры в зоне действия каждого нагревателя использовали трехзонную термопару 6, состоящую из трех термопар типа КТХА диаметром 1 мм каждая, установленную в кварцевом кармане диаметром 5 мм, расположен-



**Рис. 1** Схема проточной лабораторной установки для исследования селективного окискрекинга тяжелых алканов: 1 — баллон с реакционным газом; 2 — редуктор газовый; 3 — регулятор расхода газов; 4 — манометр; 5 — термопара типа КТХА; 6 — трехзонная термопара типа КТХА; 7 — кварцевый реактор; 8 — водяной холодильник; 9 — сепаратор; 10 — осушитель; 11 — газовый счетчик; 12 — кран шаровой; 13 — ПИД-регулятор температуры; 14 — термопара типа КТХА; 15 — испаритель; 16 — перистальтический насос; 17 — регулятор давления «до себя»



**Рис. 2** Общий вид проточной лабораторной установки для исследования окислительного крекинга алканов  $C_{2+}$

ном на оси реактора. Термопара 5 диаметром 1 мм, перемещаемая в отдельном кварцевом кармане диаметром 3 мм, позволяла определять продольный температурный профиль в реакторе. Мощностью электронагревателей управляли с помощью регулятора температуры «Термодат-13КТ5» 13 на основании сигнала термопары, расположенной в зоне соответствующего нагревателя. Отношение поверхности к объему для данного реактора ( $S/V$ ) с учетом поверхности кварцевых карманов для термопар составляло  $5,4 \text{ см}^{-1}$ .

Использовали следующие баллонные газы: азот особой чистоты первого сорта (99,999%), кислород повышенной чистоты (99,7%), метан чистый (99,99%), этан чистый (99,99%), пропан чистый (99,99%) и н-бутан чистый (99,99%). Газы были поставлены компаниями ООО «НИИ КМ» и ОАО

**Таблица 1** Компонентный состав модельных ПНГ, продуктов их оксикрекинга и полученные значения конверсии тяжелых алканов, %(об.)

Вещество	Смесь № 1	Продукты оксикрекинга	Конверсия	Смесь № 2	Продукты оксикрекинга	Конверсия
CH <sub>4</sub>	89,15	87,46	0,02	90,00	89,37	0,01
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,27	0,64	0,85	2,00	0,37	0,82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	1,75	—	—	1,66	—
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,33	0,18	0,96	3,00	0,15	0,95
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	0,45	—	—	0,47	—
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,02	0,00	1,00	3,00	0,00	1,00
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,34	0,00	1,00	1,50	0,00	1,00
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	—	—	—	0,50	0,00	1,00
CO <sub>2</sub>	—	0,43	—	—	0,44	—
CO	—	4,09	—	—	3,27	—
H <sub>2</sub>	0,02	4,77	—	—	3,88	—
O <sub>2</sub>	0,27	0,03	—	—	0,12	—
N <sub>2</sub>	0,59	0,19	—	—	0,27	—
Всего	99,51	100,0		100,0	100,0	
[∑ C <sub>2+</sub> ]	9,96	0,82	0,92	10,0	0,52	0,95

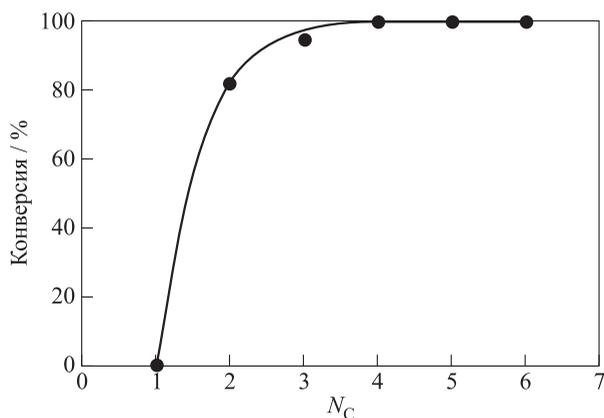
«Линде Газ Рус». Использовали н-пентан и н-гептан чистотой 95% для жидкостной хроматографии производства фирмы Lab-scan. Расход газов измеряли и регулировали при помощи регуляторов расхода 3 компании Bronkhorst High-Tech серии EL-FLOW Select.

Окислительный крекинг модельных углеводородных смесей, имитирующих состав ПНГ, проводили в области температур 650–750 °С и давлений от 1 до 3 атм. По техническим условиям экспериментов окисление проводили техническим кислородом. В установившемся режиме при постоянных расходе газа, давлении и температуре в реакторе газ на выходе из реактора при помощи вентилей 12 отбирали на хроматографический анализ. При заданном времени пребывания в реакторе состав газа в исследуемой области температур анализировали при увеличении температуры с шагом 50 °С. Линии отбора газа, изготовленные из металлических капилляров диаметром 3 мм, были соединены непосредственно с хроматографом.

Состав исследуемых газовых смесей, моделирующих реальный ПНГ, и продукты их оксикрекинга представлены в табл. 1. Условия оксикрекинга:

Температура 750 °С  
 Давление 2 атм  
 Время пребывания смеси в реакторе 2,5 с  
 Соотношение реагентов  $[\sum C_{2+}]/[O_2] = 2$   
 Оксикрекинг проводили техническим кислородом.

Как видно из представленных данных, выбранные условия оксикрекинга позволяют обеспечить 82%–85% конверсии этана и практически полную конверсию всех более тяжелых углеводородов


**Рис. 3** Зависимость конверсии алканов от числа атомов углерода (смесь № 2)

(рис. 3). Суммарная конверсия гомологов метана составила 92%–95%. Основными продуктами конверсии, как и ожидалось, помимо самого метана являлись этилен, монооксид углерода и водород. В небольших количествах образуются пропилен и диоксид углерода.

Был проведен расчет параметров, определяющих топливные характеристики полученной смеси. Для определения метанового индекса использовались онлайн-калькуляторы известных производителей газопоршневых машин, компаний Wärtsilä (Wärtsilä Calculator [12]) и Cummins (Cummins Westport Calculator [13]). Попытка использовать для расчета метанового индекса формулу, предложенную в [14], оказалась неудачной. Если для исходной смеси, состоявшей из алканов, бы-

**Таблица 2** Детонационные характеристики модельных газов и продуктов их оксикрекинга

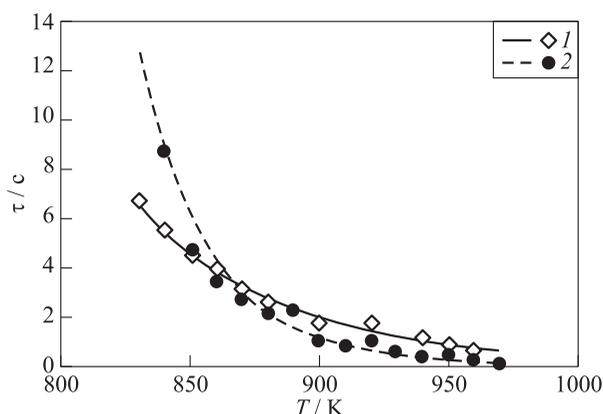
Смесь	MN		$Q_n$ , МДж/м <sup>3</sup>	PKI
	Wärtsilä Calculator	Cummins Calculator		
Модельный газ № 1	66,0	70,6	40,31	9,8
Продукты оксикрекинга	79,0	81,8	34,35	3,5
Модельный газ № 2	<46,8	64,5	42,87	>30
Продукты оксикрекинга	81,0	83,6	34,6	3,0

ло получено более-менее правдоподобное значение метанового индекса, то для расчета метанового индекса продуктов конверсии, содержащих алкены и оксиды углерода, формула оказалась неприменимой. Результаты расчетов с использованием указанных калькуляторов представлены в табл. 2.

При некотором различии значений, даваемых разными калькуляторами, видно, что помимо практически полной конверсии гомологов метана (см. табл. 1 и рис. 3) селективный оксикрекинг позволяет на 11–19 пунктов поднять метановое число смеси MN и на 6–8 МДж/м<sup>3</sup> снизить низшую теплоту сгорания  $Q_n$ , доведя оба эти показателя до значений, рекомендуемых производителями для устойчивой эксплуатации газопоршневых машин [15, 16], т.е. получить топливный газ, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым производителями ГПД.

Особое внимание следует обратить на такой параметр, как пропановый детонационный индекс (PKI, propane knock index) [17]. Этот параметр был предложен в [17] и в настоящее время широко используется производителями газопоршневых машин, в частности рассчитывается калькулятором [12]. PKI является характеристикой детонационной стойкости данной газовой смеси и выражается как эквивалентное процентное содержание пропана в смеси с метаном, имеющей такую же детонационную стойкость при таком же режиме эксплуатации двигателя [17, 18]. Как видно из табл. 2, после оксикрекинга этот показатель склонности смеси к детонации сокращается от 3 до 10 раз, что является объективным свидетельством существенного повышения ее детонационной стойкости.

Более сложная ситуация с задержкой самовоспламенения, которая до сих пор рассматривалась как один из наиболее показательных факторов, определяющих склонность газовых смесей к детонации [19]. Оказалось, что в температурном интервале, который доступен для исследования смесей данного состава методом самовоспламенения в замкнутом реакторе, задержки самовоспламенения исходных смесей и продуктов их оксикрекинга слишком близки (рис. 4), чтобы объяснить наблюдаемые по другим объективным показателям различия в их детонационной стойкости.



**Рис. 4** Сравнение задержки самовоспламенения смеси № 2 до (1) и после (2) оксикрекинга

**Таблица 3** Энергия активации модельных газов и продуктов их оксикрекинга

Смесь	$E_a$ , ккал/моль	
	До оксикрекинга	После оксикрекинга
№ 1	37,5	43,9
№ 2	26,6	54,7

В то же время полученные результаты показали явное различие в энергии активации исходных углеводородных смесей и продуктов их оксикрекинга, у которых она выше почти в 2 раза (табл. 3). Видимо, именно это различие обеспечивает продуктам оксикрекинга при относительно короткой задержке самовоспламенения в области высоких температур (см. рис. 4) значительно более длительную задержку в области низких температур, в том числе температур ниже области определения методом, используемым в данной работе. Возможно, именно это и определяет их более высокую детонационную стойкость и еще раз демонстрирует отсутствие универсальных методов определения детонационной стойкости углеводородных смесей. Можно предположить, что задержка самовоспламенения может использоваться как характеристика детонационной стойкости лишь в пределах одного гомологического ряда, например алканов, но неприменима при сопоставлении соединений раз-

личных классов, имеющих различные механизмы окисления.

На основании полученных результатов можно сделать достаточно жесткое заключение (см. также [19]), что, строго говоря, ни один из предложенных до сих пор критериев — ни метановый индекс, ни задержка самовоспламенения в каком-либо конкретном температурном диапазоне — не являются универсальными для ранжирования сложных газовых смесей по детонационной стойкости. Помимо прямых испытаний на определенных рабочих режимах конкретного двигателя наиболее надежную гарантию детонационной стойкости газовых смесей может обеспечить только предельно низкая (менее 1%) концентрация в них алканов  $C_{2+}$ . Результаты, представленные в табл. 1 и на рис. 3, показывают, что селективный оксикрекинг способен обеспечить получение из типовых ПНГ топливных газов с необходимыми для потребителей параметрами и, прежде всего, низким содержанием алканов  $C_{2+}$ .

## Определение диапазона составов попутных нефтяных газов, для которых целесообразно получение газомоторного топлива методом селективного оксикрекинга

Опыт эксплуатации ГПД показывает, что при работе на газовых смесях с высоким содержанием гомологов метана устойчивой работы можно добиться только при понижении мощности двигателя до 60%–70% от номинальной [17]. При повышении нагрузки возникает детонация, вызывающая его аварийную остановку. Чтобы избежать этого, к углеводородному газу, используемому для питания ГПД, предъявляются определенные требования. Несмотря на отмеченные выше недостатки известных критериев, наиболее широко употребляемыми среди них остаются минимальный метановый индекс (не менее 52 по [18], а у ведущих зарубежных ГПД, например Cummins, — не менее 72) и допустимый интервал низшей теплоты сгорания (30–36 МДж/м<sup>3</sup> по [17] до 27 МДж/м<sup>3</sup> по требованиям Cummins).

Требование к максимальной величине низшей теплоты сгорания  $Q_n$  связано с температурным режимом двигателя, перегрев которого приводит к аварийной остановке, повышает износ двигателя и снижает срок его службы. Требование к минимальной величине низшей теплоты сгорания свя-

зано со снижением коэффициента полезного действия и невозможностью достижения номинальной нагрузки двигателя. Требования к метановому индексу и объемному содержанию углеводородного конденсата ( $C_{5+}$ ) непосредственно связаны с детонационной стойкостью смеси и ее склонностью к сажеобразованию.

Наиболее спорным вопросом является влияние на детонационные процессы водорода. Хотя при определении метанового индекса смесевых углеводородных топлив метановый индекс водорода принимается за 0, в ряде работ подчеркивается неприменимость этого значения для добавок самого водорода. Дело в том, что октановое число водорода по некоторым данным превышает значение 130. В [20] отмечается, что более высокое содержание водорода в газе обеспечивает более полное его сгорание, что способствует уменьшению смолистых отложений и нагарообразования на свечах. Добавки водорода (синтез-газа) к природному газу в настоящее время широко применяются для повышения полноты его сгорания и снижения эмиссии экологически вредных продуктов.

Проведенные эксперименты по оксикрекингу модельных составов ПНГ показывают, что при использовании в качестве окислителя кислорода возможно превращение в кондиционный топливный газ ПНГ с исходным содержанием тяжелых компонентов до 20%, т. е. подавляющей части реальных ПНГ. Однако использование кислорода в реальных промышленных условиях нецелесообразно как по экономическим соображениям, так и по условиям безопасности. Поэтому была проведена оценка параметров получаемого топливного газа при использовании для оксикрекинга атмосферного воздуха (табл. 4).

Основным ограничением в этом случае становится увеличение концентрации азота в получаемом топливном газе, что приводит к снижению его низшей теплоты сгорания. Как видно из табл. 4, при суммарной концентрации тяжелых алканов в исходном ПНГ  $\sum C_{2+}$  до 10% и соотношении суммарной концентрации конвертируемых тяжелых алканов и кислорода, добавляемого в составе воздуха,  $[\sum C_{2+}]/[O_2] \approx 2$ , селективный оксикрекинг позволяет получать кондиционный топливный газ, удовлетворяющий требованиям производителей ГПД.

Проблема переработки селективным оксикрекингом ПНГ с более высокой исходной концентрацией тяжелых алканов может быть решена за счет использования обогащенного воздуха, получаемого, например, на установках мембранного разделения. В этом случае концентрация кислорода в подаваемом на оксикрекинг окислителе может

**Таблица 4** Сравнение детонационных характеристик модельных газов № 1 и № 2 и продуктов их окисления кислородом и атмосферным воздухом

Газ	Концентрация CH <sub>4</sub> , %	Конверсия C <sub>2+</sub>	MN, Wärtsilä Calculator	Q <sub>n</sub> , МДж/м <sup>3</sup>	PKI
Модельный газ № 1					
Газ № 1	89,2	—	66,0	40,31	9,8
Кислород	87,5	0,92	79,0	34,35	3,5
Воздух	72,9	0,92	78,0	28,8	3,9
Модельный газ № 2					
Газ № 2	90,0	—	<46,8	42,87	>30
Кислород	89,4	0,92	81,0	34,6	3,0
Воздух	74,5	0,92	81,0	28,9	3,0

быть ~ 45%, т. е. вдвое выше, чем в атмосферном воздухе. Это даст возможность перерабатывать газы с содержанием  $\sum C_{2+}$  до 20%. Но экономическая целесообразность применения обогащенного воздуха для подготовки ПНГ в промышленных условиях требует отдельного анализа.

Другой путь — повышение отношения  $[\sum C_{2+}]/[O_2]$  за счет снижения концентрации подаваемого воздуха, что может потребовать изменения давления и/или температуры окисления. Эту возможность еще предстоит исследовать. Но реальная ситуация облегчается тем, что при добыче нефти сепарация ПНГ проводится обычно в три ступени. Основной объем ПНГ выделяется на первых двух ступенях сепарации, причем на этих ступенях выделяется газ со значительно более низким содержанием алканов C<sub>2+</sub>, который и может быть направлен на селективный окисление. Тем более что для собственной энергетики нефтегазодобывающим предприятиям практически всегда достаточно не более 30%–40% извлекаемого ПНГ. Поэтому согласно полученным результатам процесс селективного окисления с использованием атмосферного воздуха может быть использован практически на всех месторождениях для покрытия собственных потребностей в энергии.

## Литература

1. Соловьянов А. А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России // Нефтегазохимия, 2015. № 1. С. 12–16.
2. Снытников П. В., Потемкин Д. И., Усков С. И., Курочкин А. В., Кириллов В. А., Собянин В. А. Подходы к утилизации факельных газов на газо- и нефтепромыслах: Обзор // Катализ в промышленности, 2018. Т. 18. № 2. С. 16–22.
3. Арутюнов В. С., Синев М. Ю., Шмелев В. М., Кирюшин А. А. Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики // Газохимия, 2010. № 1(11). С. 16–20.
4. Arutyunov V. S., Magomedov R. N., Proshina A. Yu., Strekova L. N. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane // Chem. Eng. J., 2014. Vol. 238. P. 9–16.
5. Савченко В. И., Арутюнов В. С., Фокин И. Г., Никитин А. В., Седов И. В. Регулирование топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов парциальным окислением углеводородов C<sub>2+</sub> // Нефтехимия, 2017. Т. 57. № 2. С. 177–185.
6. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Экспериментальное исследование воспламенения бинарных смесей метана с добавками алканов C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> в воздухе // Горение и взрыв, 2015. Т. 8. № 1. С. 42–49.
7. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Определение задержек самовоспламенения метановоздушных смесей с добавками алканов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> // Горение и взрыв, 2016. Т. 9. № 2. С. 23–30.
8. Трошин К. Я., Никитин А. В., Борисов А. А., Арутюнов В. С. Низкотемпературное воспламенение в воздухе бинарных смесей метана с алканами C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> // Физика горения и взрыва, 2016. Т. 52. № 4. С. 15–23.
9. Никитин А. В., Трошин К. Я., Беляев А. А., Арутюнов А. В., Кирюшин А. А., Арутюнов В. С. Газомоторное топливо из попутного нефтяного газа. Селективный окисление тяжелых компонентов ПНГ // Нефтегазохимия, 2018. № 3. С. 23–34. doi: 10.24411/2310-8266-2018-103021.
10. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа. — М.: КРАСАНД, 2011. 640 с.
11. Healy D., Kalitan D. M., Aul C. J., Petersen E. L., Bourque G., Curran H. J. Oxidation of C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> alkane quinary natural gas mixtures at high pressures // Energ. Fuel., 2010. Vol. 24. No. 3. P. 1521–1528.
12. Wärtsilä Calculator. <https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/gas-solutions/methane-number-calculator>.
13. Cummins Westport Calculator. <http://www.cumminswestport.com/fuel-quality-calculator>.
14. Andersen P. Algorithm for methane number determination for natural gasses. Hørsholm: Danish Gas Technology Centre a/s, 1999. Project Report. [https://www.dgc.dk/sites/default/files/filer/publikationer/R9907\\_algorithm\\_methane.pdf](https://www.dgc.dk/sites/default/files/filer/publikationer/R9907_algorithm_methane.pdf).

15. Тарасов М. Ю., Иванов С. С. Подготовка нефтяного газа для питания газопоршневых электростанций // Нефтяное хозяйство, 2009. № 2. С. 46–48.
16. Иванов С. С., Тарасов М. Ю. Требования к подготовке растворенного газа для питания газопоршневых двигателей // Нефтяное хозяйство, 2011. № 1. С. 102–105.
17. Attar A. A., Karim G. A. Knock rating of gaseous fuels // J. Eng. Gas Turb. Power, 2003. Vol. 125(2). P. 500–504.
18. Van Essen M., Gersen S., van Dijk G. H. J., Levinsky H. Next generation knock characterization // Gas Union Research Conference (International). — Copenhagen, 2014. [https://www.researchgate.net/publication/283070331-Next\\_generation\\_knock\\_characterization](https://www.researchgate.net/publication/283070331-Next_generation_knock_characterization).
19. Levinsky H. B., Gersen S., Rothink M. H., van Dijk G. H. J. Progress towards a method for ranking gases for knock resistance using ignition delay times // 4th European Combustion Meeting Proceedings. — Vienna, 2009. 6 p.
20. Беляев С. В., Давыдков Г. А. Проблемы и перспективы применения газомоторных топлив на транспорте // Труды лесоинженерного факультета ПетрГУ, 2010. № 8. С. 13–16. <http://rt.petrstu.ru/files/pdf/1737.pdf>.

Поступила в редакцию 17.01.19

## SELECTIVE OXYCRACKING OF HEAVIER COMPONENTS OF NATURAL AND ASSOCIATED PETROLEUM GASES AS A WAY FOR PRODUCTION OF GAS MOTOR FUEL

A. V. Nikitin<sup>1</sup>, K. Ya. Troshin<sup>1</sup>, A. A. Belyaev<sup>1</sup>, A. V. Arutyunov<sup>1</sup>, A. A. Zakharov<sup>1</sup>, A. A. Kiryushin<sup>2</sup>, and V. S. Arutyunov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation

<sup>2</sup>ONCLEN LLC, 1 Malevich Str., Skolkovo Innovation Centre, Moscow 143026, Russian Federation

**Abstract:** The possibility, conditions, and limitations of the use of selective oxidative cracking of heavy components of fatty natural and associated petroleum gases for the production of gas-engine fuel that meets the requirements of manufacturers of gas-piston engines are considered.

**Keywords:** natural gas; associated petroleum gas; alkanes; gas-piston engines; self-ignition delay; methane number; lower calorific value; oxycracking

**DOI:** 10.30826/CE19120103

### Acknowledgments

This work was performed within the framework of the Program of Fundamental Research of the Russian Academy of Sciences for 2013–2020 on the research issue of IChP RAS No. 47.16. Theme number in Federal Agency for Scientific Organizations: 0082-2014-0004. State registration number of Center of Information Technologies and Systems for Executive Power Authorities (CITIS): AAAA-A17-117040610283-3. The work was partially supported by the Skolkovo Foundation under Grant No. MG35/17.

### References

1. Solovianov, A. A. 2015. Problemy ispol'zovaniya poputnogo nefyanogo gaza v Rossii [On problems of oil gas use in the Russian Federation]. *Oil Gas Chemistry* 1:12–16.
2. Snytnikov, P. V., D. I. Potemkin, S. I. Uskov, A. V. Kurochkin, V. A. Kirillov, and V. A. Sobyenin. 2018. Approaches to utilizing flare gases at oil and gas fields: A review. *Catalysis Industry* 10(3):202–216.
3. Arutyunov, V. S., M. Yu. Sinev, V. M. Shmelev, and A. A. Kiryushin. 2010. Gazokhimicheskaya konversiya poputnogo gaza dlya maloy energetiki [Gas chemical conversion of associated gas for small energy]. *Gazokhimiya* [Gas Chemistry] 1(11):16–20.
4. Arutyunov, V. S., R. N. Magomedov, A. Yu. Proshina, and L. N. Strekova. 2014. Oxidative conversion of light alkanes diluted by nitrogen, helium or methane. *Chem. Eng. J.* 238:9–16.
5. Savchenko, V. I., V. S. Arutyunov, I. G. Fokin, A. V. Nikitin, and I. V. Sedov. 2017. Adjustment of the fuel characteristics of wet and associated petroleum gases by partial oxidation of C<sub>2+</sub> hydrocarbons. *Petrol. Chem.* 57(3):236–243.
6. Troshin, K. Ya., A. V. Nikitin, A. A. Borisov, and V. S. Arutyunov. 2015. Eksperimental'noe issledovanie vosplamleniya binarnykh smesey metana s dobavkami alkanov C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> v vozdukhie [Experimental study of the ignition of binary mixtures of methane with the addition of alkanes C<sub>3</sub>–C<sub>5</sub> in the air]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 8(1):42–49.
7. Troshin, K. Ya., A. V. Nikitin, A. A. Borisov, and V. S. Arutyunov. 2016. Opredelenie zaderzhek samovosplam-

- neniya metanovozdushnykh smesey s dobavkami alkanov  $C_2-C_5$  [Determination of autoignition delays of methane–air mixtures with the addition of alkanes  $C_2-C_5$ ]. *Goren. Vzryv (Mosk.) — Combustion and Explosion* 9(2):23–30.
8. Troshin, K. Ya., A. V. Nikitin, A. A. Borisov, and V. S. Arutyunov. 2016. Low-temperature autoignition of binary mixtures of methane with  $C_3-C_5$  alkanes. *Combust. Explos. Shock Waves* 52(4):386–393.
  9. Nikitin, A. V., K. Ya. Troshin, A. A. Belyaev, A. A. Arutyunov, A. A. Kirushin, and V. S. Arutyunov. 2018. Gazomotornoe toplivo iz poputnogo nefryanogo gaza. Selektivnyy oksikreking tyazhelykh komponentov PNG [Gas motor fuel from associated petroleum gas. Selective oxycracking of heavier components of APG]. *Oil Gas Chemistry* 3:23–34. doi: 10.24411/2310-8266-2018-103021.
  10. Arutyunov, V. S. 2011. *Okislitel'naya konversiya prirodno-go gaza* [Oxidative conversion of natural gas]. Moscow: KRASAND Pubs. 640 p.
  11. Healy, D., D. M. Kalitan, C. J. Aul, E. L. Petersen, G. Bourque, and H. J. Curran. 2010. Oxidation of  $C_1-C_5$  alkane quinary natural gas mixtures at high pressures. *Energ. Fuel* 24(3):1521–1528.
  12. Wärtsilä. Available at: <https://www.wartsila.com/products/marine-oil-gas/gas-solutions/methane-number-calculator> (accessed January 29, 2019).
  13. Cummins Westport Calculator. Available at: <http://www.cumminswestport.com/fuel-quality-calculator> (accessed January 29, 2019).
  14. Andersen, P. 1999. Algorithm for methane number determination for natural gasses. Hørsholm: Danish Gas Technology Centre a/s. Project Report. Available at: [https://www.dgc.dk/sites/default/files/filer/publikationer/R9907\\_algorithm\\_methane.pdf](https://www.dgc.dk/sites/default/files/filer/publikationer/R9907_algorithm_methane.pdf) (accessed January 29, 2019).
  15. Tarasov, M. Yu., and S. S. Ivanov. 2009. Podgotovka nefryanogo gaza dlya pitaniya gazoporshnevnykh elektrostansiy [Preparation of oil gas for feeding of gas piston power plants]. *Oil Gas Industry* 2:46–48.
  16. Ivanov, S. S., and M. Yu. Tarasov. 2011. Trebovaniya k podgotovke rastvorennogo gaza dlya pitaniya gazoporshnevnykh dvigateley [Requirements for the preparation of dissolved gas for powering gas piston engines]. *Oil Gas Industry* 1:102–105.
  17. Attar, A. A., and G. A. Karim. 2003. Knock rating of gaseous fuels. *J. Eng. Gas Turb. Power* 125(2):500–504.
  18. Van Essen, M., S. Gersen, G. H. J. van Dijk, and H. Levinsky. 2014. Next generation knock characterization. *Gas Union Research Conference (International)*. Copenhagen. Available at: [https://www.researchgate.net/publication/283070331\\_Next\\_generation\\_knock\\_characterization](https://www.researchgate.net/publication/283070331_Next_generation_knock_characterization) (accessed January 29, 2019).
  19. Levinsky, H. B., S. Gersen, M. H. Rothink, and G. H. J. van Dijk. 2009. Progress towards a method for ranking gases for knock resistance using ignition delay times. *4th European Combustion Meeting Proceedings*. Vienna. 6 p.
  20. Beljaev, S. V., and G. A. Davydov. 2010. Problemy i perspektivy primeneniya gazomotornykh topliv na transporte [Problems and perspective of gas-engine fuels usage in transportation]. *Resources Technology* 8:13–16. Available at: <http://rt.petsru.ru/files/pdf/1737.pdf> (accessed January 29, 2019).

Received January 17, 2019

## Contributors

**Nikitin Aleksey V.** (b. 1988) — Candidate of Science in chemistry, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; research scientist, Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation; [ni\\_kit\\_in@rambler.ru](mailto:ni_kit_in@rambler.ru)

**Troshin Kirill Ya.** (b. 1949) — Doctor of Science in physics and mathematics, chief research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), 31 Kashirskoe Sh., Moscow 115409, Russian Federation; [troshin@chph.ras.ru](mailto:troshin@chph.ras.ru)

**Belyaev Andrey A.** (b. 1954) — Candidate of Science in physics and mathematics, senior research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; [belyaevIHF@yandex.ru](mailto:belyaevIHF@yandex.ru)

**Arutyunov Artem V.** (b. 1994) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; [aarutyunovv@gmail.com](mailto:aarutyunovv@gmail.com)

**Zakharov Aleksandr A.** (b. 1946) — research scientist, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; [5481311@gmail.com](mailto:5481311@gmail.com)

**Kiryushin Alexander A.** (b. 1958) — Candidate of Science in technology, leading specialist, ONCLEN LLC, 1 Malevich Str., Skolkovo Innovation Centre, Moscow 143026, Russian Federation; [kiralex58@gmail.com](mailto:kiralex58@gmail.com)

**Arutyunov Vladimir S.** (b. 1946) — Doctor of Science in chemistry, professor, head of laboratory, N. N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4 Kosygin Str., Moscow 119991, Russian Federation; head of laboratory, Institute of Problems of Chemical Physics, 1 Acad. N. N. Semenov Prosp., Chernogolovka 142432, Russian Federation; professor, I. M. Gubkin Russian State Oil and Gas University, 65 Leninsky Prosp., Moscow 119991, Russian Federation; [arutyunov@chph.ras.ru](mailto:arutyunov@chph.ras.ru)