



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C07C 29/50 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 67/36 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 27/14 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 2/82 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013150547/04, 14.11.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
14.11.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.11.2013

(45) Опубликовано: 27.05.2015 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 4368342 A, 21.12.1992. RU 2448082
C2, 20.04.2012. RU 2275352 C2, 27.04.2006

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, ИПХФ РАН, Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Савченко Валерий Иванович (RU),
 Фокин Илья Геннадьевич (RU),
 Арутюнов Владимир Сергеевич (RU),
 Седов Игорь Владимирович (RU),
 Магомедов Рустам Нухкадиевич (RU),
 Белов Геннадий Петрович (RU),
 Никитин Алексей Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики российской академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ ГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности, в частности к процессам использования и переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана в химические продукты. Способ переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем селективного окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов состоит в том, что углеводородный газ смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов: кислород 5÷0,2:1 и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при

атмосферном или близком к атмосферному давлению и температуре 500-800°C, а полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов карбонилирования, содержащих соединения металлов VIII группы и фосфиновые (арсиновые) лиганды, при температурах 80-120°C и атмосферном давлении с получением жидких продуктов из ряда альдегиды, карбоновые кислоты, диэтилкетон, поликетоны и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа. Изобретение может быть использовано для решения проблемы утилизации попутного нефтяного газа, которая стоит перед всеми нефтяными компаниями.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 29/50 (2006.01)
C07C 31/04 (2006.01)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
C07C 67/36 (2006.01)
C07C 69/14 (2006.01)
C07C 27/14 (2006.01)
C07C 11/04 (2006.01)
C07C 2/82 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013150547/04, 14.11.2013

(24) Effective date for property rights:
14.11.2013

Priority:

(22) Date of filing: 14.11.2013

(45) Date of publication: 27.05.2015 Bull. № 15

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, IPKhF RAN, Direktor
IPKhF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

Savchenko Valerij Ivanovich (RU),
Fokin Il'ja Gennad'evich (RU),
Arutjunov Vladimir Sergeevich (RU),
Sedov Igor' Vladimirovich (RU),
Magomedov Rustam Nukhkadijevich (RU),
Belov Gennadij Petrovich (RU),
Nikitin Aleksej Vital'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki rossijskoj akademii nauk
(IPKhF RAN) (RU)

(54) **METHOD OF NATURAL AND ASSOCIATED GAS PROCESSING**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention refers to oil and gas industry, namely to utilisation and processing methods for associated and natural gas with high methane homologue content to obtain oil products. Processing method for natural and associated gas with high content of heavy methane homologues by selective oxidation of hydrocarbon gas and further carbonylation of products obtained involves mixing of hydrocarbon gas with oxygen or oxygen-containing gas at molar ratio of heavy carbon components to oxygen $5 \div 0.2:1$, and

selective oxidation of heavy components at air or near-air pressure and temperature of 500-800°C, and products obtained are processed in the presence of carbonylation catalysts containing compounds of VIII group metals and phosphine (arsinic) ligands, at 80-120°C and air pressure to obtain liquid products such as aldehydes, carbonic acids, diethyl ketone, polyketones, and dry fuel gas saturated with methane and purified from heavy components.

EFFECT: solution to the problem of associated oil gas utilisation, common to all oil companies.

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности, в частности к процессам использования и переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана в химические продукты. Эти газы являются ценным углеводородным сырьем, однако во многих случаях не находят практического применения и сжигаются на факелах. Попутный нефтяной газ сложно транспортировать и трудно использовать без дополнительной переработки или очистки от содержащихся в нем тяжелых C_{3+} гомологов метана. Проблема утилизации попутного нефтяного газа стоит перед всеми нефтяными компаниями. Для нефтяников транспортировка попутного нефтяного газа потенциальным потребителям, особенно из малодобитных месторождений, также как и его переработка, нерентабельна, так как затраты, как правило, превышают возможную отдачу.

Известны способы переработки попутных нефтяных и природных «жирных» газов с использованием физических методов разделения-абсорбции, компримирования и сепарации, дистилляции и др. Так, известен способ выделения углеводородов C_{3+} из попутных нефтяных газов путем противоточной абсорбции абсорбентом с последующей десорбцией абсорбированной фракции C_{3+} и возвратом регенерированного после десорбции абсорбента в абсорбер, характеризующийся тем, что используют попутные нефтяные газы с давлением 8-20 атм и абсорбцию проводят при температуре 8-40°C, при этом выходящий из абсорбера насыщенный абсорбент нагревают до 280-350°C и подают на десорбцию, которую проводят при давлении 15-19 атм, а в качестве абсорбента используют тяжелые компоненты исходных попутных газов (Патент РФ 2338734 (2007)). Недостатками указанного способа являются сложность процесса, высокая стоимость оборудования и необходимость дополнительных затрат энергии на регенерацию абсорбента.

Известен способ переработки попутного нефтяного газа, включающий компримирование исходного нефтяного попутного газа, его охлаждение и сепарацию с получением сухого газа и газового конденсата, в котором осуществляют двухступенчатую сепарацию, газовый конденсат подвергают дистилляции в ректификационной колонне с получением пропан-бутановой фракции и стабильного газового конденсата, а пропан-бутановую фракцию охлаждают и конденсируют (Патент РФ 2340841 (2007)). Недостатком указанного способа является большой дополнительный расход энергии на компримирование газа.

Известны также способы переработки попутных нефтяных и природных «жирных» газов, включающие дополнительную операцию химической переработки «тяжелых» компонентов углеводородных газов. Так, в процессах с использованием углеводородного сырья, содержащего высшие углеводороды, компанией Хальдор-Топсе осуществляется предварительный реформинг углеводородного сырья при температурах около 450-550°C. В процессе предреформинга с водяным паром за счет паровой конверсии C_{3+} -углеводородов в этих условиях осуществляется «очистка» метанового газа от указанных соединений и обеспечивается последующий паровая конверсия метана без осмоления и закоксовывания катализаторов получения синтез-газа (Патент РФ 2263627 C2 (Хальдор Топсе) (2000)). Недостатками указанного способа являются существенное удорожание и усложнение оборудования за счет введения дополнительной стадии предреформинга и дополнительный расход энергии на проведение этой стадии.

Известен также способ и установка для совместной переработки сжиженных углеводородных газов (СУГ) и промышленной подготовки продукции нефтяных или

газоконденсатных месторождений с получением продуктов, транспортируемых совместно с товарной нефтью и товарным газом, а именно технологии переработки сжиженных углеводородных газов (СУГ) в смесь ароматических углеводородов (ароматический концентрат). Способ включает промышленную подготовку попутного нефтяного газа (ПНГ) или «сырого газа» с получением товарного осушенного газа и газового конденсата, подачу конденсата на стадию стабилизации с выделением из упомянутого газового конденсата сжиженных углеводородных газов (СУГ), реакционное превращение СУГ в смесь ароматических углеводородов на стадии платформинга, разделение продуктов реакции платформинга на водород, углеводородный газ и жидкие продукты реакции, после чего из жидких продуктов реакции выделяют ароматические углеводороды, которые подают в магистральный нефтепровод в составе товарной нефти (Патент РФ 2435827 (2010)). Недостатками указанного способа являются сложная технологическая схема процесса, удорожание и усложнение оборудования за счет стадии предриформинга и высокий расход энергии на осуществление процесса.

Известны способы совместного использования низших олефинов, CO и водорода. В первую очередь, это промышленное гидроформилирование - способ получения высших жирных спиртов из димеров и тримеров пропилена и бутенов [J. Hagen. Industrial Catalysis. Wiley-VCH: Weinheim 2006]. Также на различных уровнях внедрения и разработки находятся процессы получения метилпропионата, диэтилкетона и других олигокетонов.

Известен способ карбонилирования этилена с использованием палладиевых катализаторов в непрерывном режиме [Continuous process for the carbonylation of ethylene. US 20120277474 A1]. Смесь, содержащую этилен и CO, при температуре 120°C пропускают над катализатором, содержащим соединение Pd или Co (Pd(OAc)₂, Co(NO₃)₂ и др.), фосфиновый или арсиновый лиганд. Для увеличения выхода целевых продуктов возможно добавление в исходную газовую смесь этилена до оптимальных соотношений этилен/CO=25-50/1. Основными получаемыми продуктами являются метилпропионат (до 95%) и диэтилкетон в зависимости от состава катализатора и условий реакции. Реакция проводится в непрерывном режиме с рециклом газовой смеси. Рецикл газовой смеси составляет более 60%.

Наиболее близким к заявляемому является способ подготовки попутных нефтяных и сырых природных газов (способ-прототип) для использования в поршневых двигателях внутреннего сгорания (RU 2385897, C10L 3/10, F02M 31/00, 10.04.2010), который состоит в том, что подготавливаемый газ в смеси с кислородсодержащим газом, например с воздухом, подвергают термообработке при температуре 450-1100°C в течение 0,01-50 с при содержании свободного кислорода в смеси 0,5-5%. Термообработка может быть проведена также и в присутствии катализаторов окислительной конденсации метана, паровой, углекислотной конверсии метана, окислительного дегидрирования низших алканов или их комбинации. В качестве промоторов реакции могут выступать оксиды азота, пероксид водорода, соединения галогенов, неперелые или кислородсодержащие углеводороды или снижающие вероятность сажеобразования (пары воды). В результате при указанных условиях практически не наблюдается конверсия более легких углеводородов C₁-C₄, в то время как конверсия углеводородов C₅₊, имеющих очень низкие метановые числа, превышает 95%. Основными продуктами превращения C₅₊-углеводородов при такой термообработке попутных нефтяных газов являются (в порядке убывания выхода) этилен, метан, этан и монооксид углерода. Таким образом, обеспечивается селективная конверсия соединений, имеющих низкую

детонационную стойкость и повышающих вероятность смоло- и сажеобразования, и происходит увеличение метанового числа поучаемого газа. Недостатком способа является то, что образующиеся ценные компоненты, в основном этилен, пропилен, водород и СО, сжигаются при выработке энергии. Кроме того, для собственного
5 энергопотребления промыслов может быть использована лишь небольшая часть добываемого попутного газа (менее 20%).

Задачей изобретения является обеспечение технического результата, направленного на создание простого и экономичного способа переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана, в том числе газов
10 второй и третьей ступеней сепарации нефти, имеющих давление, близкое к атмосферному, с получением очищенного «сухого» газа и ряда ценных жидких продуктов.

Поставленная задача достигается заявляемым способом переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем селективного окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования
15 получаемых продуктов, в котором углеводородный газ смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов: кислород $5 \div 0,2:1$ и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при атмосферном или близком к атмосферному давлению и температуре 500-800°C, а полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов
20 карбонилирования, содержащих соединения металлов VIII группы и фосфиновые (арсиновые) лиганды при температурах 80-120°C и атмосферном давлении, с получением жидких продуктов из ряда альдегиды, карбоновые кислоты, диэтилкетон, поликетоны и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа.

Сущность изобретения заключается в следующем. Селективное парциальное окисление тяжелых компонентов углеводородного газа, содержащего метан и его более
25 тяжелые гомологи, кислородом или кислородсодержащим газом проводят при атмосферном или близком к атмосферному давлению, мольном соотношении углерод тяжелых компонентов:кислород - $5 \div 0,2:1$, температуре 500-800°C и времени реакции
30 0,1-10 с. В этих условиях скорость окисления метана еще незначительна, а окислительному крекингу подвергаются только углеводороды C_{3+} с получением, главным образом, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , H_2 и СО. Полученную реакционную смесь, содержащую указанные продукты, непрореагировавший метан и дополнительное
35 количество метана, образовавшегося при окислительном крекинге тяжелых компонентов газа, далее подвергают дополнительной обработке в присутствии катализаторов карбонилирования с получением жидких продуктов из ряда альдегиды, карбоновые кислоты, диэтилкетон, поликетоны и обогащенный метаном очищенный от тяжелых компонентов топливный газ для энергоустановок. Карбонилирование проводят известными приемами в паровой или жидкой фазе с предварительным выделением
40 этилена или без такого выделения.

Благодаря проведению селективного парциального окисления в относительно мягких условиях при температуре 500-800°C и атмосферном давлении обеспечивается избирательное превращение только углеводородов C_{3+} , тогда как метан в этих условиях
45 практически не окисляется, и даже, наоборот, является одним из основных продуктов окислительного крекинга углеводородов C_{3+} наряду с этиленом, водородом и СО. Эти продукты совместно с непрореагировавшим метаном дополнительно обрабатывают с участием известных катализаторов карбонилирования, при этом СО взаимодействует

со спиртами с получением карбоновых кислот и их эфиров, которые конденсируют с получением водного раствора этих соединений, а в виде газофазного продукта получают очищенный от примесей тяжелых компонентов углеводородный газ с более высоким метановым числом по сравнению с исходным углеводородным газом, который может использоваться как топливо для энергоустановок. Водный раствор карбоновых кислот и их эфиров может быть дополнительно фракционирован известными приемами с получением отдельных целевых компонентов либо напрямую использован при нефтедобыче.

Заявляемое изобретение характеризуется следующими примерами осуществления предложенного способа.

Пример 1. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 95%, C_3H_8 - 5% при давлении 1 бар и расходе 17,44 л/час нагревают до температуры 750°C и подвергают окислительному крекингу с участием кислорода, который подают в количестве 0,562 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород - 2,3:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь с выходом 18 л/час, содержащую 42 мг (2,62%) водорода, 441 мг (1,96%) мооксида углерода, 580 мг (2,58%) этилена, 296 мг (0,88%) пропилена, 344 мг (2,38%) воды. Дальнейшее карбонилирование проводят после охлаждения смеси до 120°C в условиях, описанных в Continuous process for the carbonylation of ethylene. US 20120277474 A1.

Пример 2. Углеводородный газ с содержанием н-бутана 4,6% при давлении 1 бар и расходе 14,041 л/час нагревают до температуры 750°C и подвергают окислительному крекингу с участием кислорода, который подают в количестве 0,359 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород - 3,6:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь с выходом 15,70 л/час, содержащую 21 мг (1,50%) водорода, 344 мг (1,75%) мооксида углерода, 705 мг (3,6%) этилена, 230 мг (0,78%) пропилена, 296 мг (2,35%) воды. Карбонилирование проводят в условиях примера 1.

Пример 3. Углеводородный газ с содержанием н-пентана 5% и метана 95% при давлении 1 бар и расходе 12,02 л/час нагревают до температуры 750°C и подвергают окислительному крекингу с участием кислорода, который подают в количестве 0,58 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород - 2,6:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь с выходом 13,73 л/час, содержащую 37 мг (3,04%) водорода, 616 мг (3,59%) мооксида углерода, 799 мг (4,65%) этилена, 279 мг (1,08%) пропилена, 468 мг (4,24%) воды. Карбонилирование проводят в условиях примера 1.

Пример 4. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 89,9%, C_3H_8 - 5,0%, н- C_5H_{12} - 5,1% при давлении 1 бар и расходе 12,005 л/час нагревают до температуры 750°C и подвергают окислительному крекингу с участием кислорода, который подают в количестве 0,595 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород - 4,1:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь с выходом 14,62 л/час, содержащую 37 мг (2,86%) водорода, 583 мг (3,19%) мооксида углерода, 1194 мг (6,54%) этилена, 411 мг (1,50%) пропилена, 556 мг (4,74%) воды. Карбонилирование проводят в условиях примера 1.

Пример 5. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 90,0%, C_3H_8 - 5,0%, н- C_5H_{12} - 5,0% при давлении 1 бар и расходе 11,66 л/час нагревают до температуры 750°C и подвергают окислительному крекингу с участием кислорода, который подают в количестве 0,942 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород - 2,5:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь с выходом 13,61 л/час,

содержащую 51 мг (4,17%) водорода, 1043 мг (6,13%) мооксида углерода, 1158 мг (6,81%) этилена, 432 мг (1,69%) пропилена, 791 мг (7,23%) воды. Карбонилирование проводят в условиях примера 1.

Формула изобретения

5

Способ переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем селективного окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов, отличающийся тем, что углеводородный газ смешивают с кислородом или

10 кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов: кислород 5÷0,2:1 и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при атмосферном или близком к атмосферному давлению и температуре 500-800°C, а полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов карбонилирования, содержащих соединения металлов VIII группы и фосфиновые

15 (арсиновые) лиганды, при температурах 80-120°C и атмосферном давлении с получением жидких продуктов из ряда альдегиды, карбоновые кислоты, диэтилкетон, поликетоны и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа.

20

25

30

35

40

45