



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)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013128952/04, 26.06.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.06.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.06.2013

(45) Опубликовано: 10.01.2015 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2009010407 A1, 22.01.2009 . RU
2275352 C2, 27.04.2006 . JP 0007112946 A,
02.05.1995 . RU 2448082 C2, 20.04.2012 . SU
847913 A3, 15.07.1981

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
Академика Семенова, 1, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
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)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт проблем
химической физики Российской Академии
наук (ИПХФ РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем прямого парциального окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов. При этом углеводородный газ смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов:кислород 10÷1:1 и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар, а

полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов карбонилирования с получением жидких продуктов из ряда карбоновых кислот и их эфиров и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа. Данный способ является более простым экономичным для переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана с получением очищенного «сухого» газа и ряда ценных жидких продуктов. 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 538 970** (13) **C1**

(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)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013128952/04, 26.06.2013

(24) Effective date for property rights:
26.06.2013

Priority:

(22) Date of filing: 26.06.2013

(45) Date of publication: 10.01.2015 Bull. № 1

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, Federal'noe
gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki
IPKhF RAN, Direktoru 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)

(73) Proprietor(s):

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

(54) ASSOCIATED AND NATURAL GAS CONVERSION PROCESS

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention is referred to conversion process of associated and natural gases with high content of heavy methane homologs by direct partial oxidation of hydrocarbon gas and further carbonylation of the received products. At that hydrocarbons gas is mixed up with oxygen or oxygen-containing gas with mole ratio of hydrocarbon in heavy components: oxygen of 10-1:1 and selective oxidation of heavy components is made at temperature of 350-420°C and pressure of 10-40 bar and the received products are subjected to

processing in presence of carbonylation catalysts with production of liquid products of carboxylic acids and their ethers and dry fuel gas purified from heavy components and enriched with methane.

EFFECT: method is the simplest and the most economically feasible for processing of associated oil gas and natural gas with high content of methane homologs with production of dry gas and a range of valuable liquid products.

3 ex

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности, в частности к процессам 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 зачастую сжигаются на факелах. Попутный нефтяной газ сложно транспортировать и трудно использовать без дополнительной переработки или очистки от содержащихся в нем тяжелых компонентов - C_{3+} гомологов метана. Проблема утилизации попутного нефтяного газа стоит перед всеми нефтяными компаниями. Для нефтяников транспортировка и переработка попутного нефтяного газа для дальнейшего применения нерентабельна, так как стоимость такого топлива, как правило, превышает рыночную.

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, характеризующемуся 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-Топсез 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 Топсез) (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 промысловой 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.

Известен способ подготовки попутных нефтяных и сырых природных газов 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, непредельные 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. Несмотря на то, что в указанном способе удается конвертировать углеводороды C₅₊, недостатком способа является низкая конверсия C₂-C₄ компонентов попутного нефтяного газа, имеющих невысокие метановые числа по сравнению с чистым метаном. Например, пропан и бутан имеют метановые числа 35 и 11, соответственно, и, находясь даже в малых количествах в смеси с метаном, значительно снижают ее метановое число. Например, для смеси 95% метана, 3% пропана и 2% бутана метановое число составляет всего 72. Кроме того, для собственного энергопотребления промыслов может быть использована лишь небольшая часть добываемого попутного газа (менее 20%).

Известны процессы переработки «сухого» (метанового, без примесей C₂₊ углеводородов) природного газа, включающие получение метанола или диметилового эфира из синтез-газа и последующую переработку метанола или диметилового эфира карбонилированием в уксусную кислоту и/или метилацетат в жидкой или паровой фазах.

Для осуществления процесса карбонилирования предложены катализаторы на основе кислых цезиевых солей фосфорвольфрамовой гетерополикислоты, промотированные

родием, активность которых достигает 190 г/(л кат.ч) [Патент РФ 2170724, G.G. Volkova, L.M. Plyasova, A.N. Salanov, G.N. Kustova, T.M. Yurieva and V.A. Likholobov, C07C 67/36, B01J 31/16, 20.07.2001)], недостатком которых являлось использование дорогого компонента в составе катализатора - родия, что приводит к значительному росту

стоимости катализатора и удорожанию процесса в целом.

Известны катализатор и способ получения метилацетата (Патент РФ 2422203) без использования родия и иодидных промоторов путем карбонилирования диметилового эфира при температуре 200-250°C, давлении 10-20 атм, в присутствии катализатора, представляющего собой кислую цезиевую соль фосфорвольфрамовой

гетерополиокислоты состава: $Cs_xH_yPW_{12}O_{40}$, где: $1.3 \leq x \leq 2.2$, $y=3-x$, с добавками платины в количестве от 0.25 до 1.0 мас.%. Однако такой метод не направлен напрямую на решение задачи создания простого и экономичного способа переработки попутных нефтяных и природных «жирных» газов, а описывает одну из возможных стадий такой переработки.

Наиболее близким, хотя и непрямым аналогом, содержащим некоторые признаки, совпадающие с заявляемым нами изобретением, является патент US 5659077 от 19.08.97, в котором предложен комплексный процесс превращения метана в уксусную кислоту и/или метилацетат путем парциального окисления метана, минуя стадию получения синтез-газа. Прямое окисление метана с конверсией метана за один проход через реактор

6-12% осуществляется при температуре выше 425°C и рабочем давлении ~70-100 бар. Выделенный метанол и добавочное количество попутного метанола при этом же давлении и $T=180-250^\circ C$ карбонируются монооксидом углерода, образовавшимся в реакционных газах процесса окисления, в уксусную кислоту на родиевом катализаторе в присутствии CN_3I . Недостатками предложенного метода являются: необходимость осуществления процесса парциального окисления при высоком давлении (~70-100 бар), рециркуляции значительного объема непрореагировавшего метана, большое накопление диоксида углерода и необходимость удаления его избытка скрубберной очисткой рециркулирующего потока, а также то, что он рассчитан на использование только «сухого» метанового газа, то есть не обеспечивает заявленный нами технический

результат, направленный на переработку углеводородного газа сложного состава с получением обогащенного метаном и очищенного от тяжелых компонентов газа для питания энергоустановок и одновременным получением эфиров карбоновых кислот. Задачей изобретения является создание более простого и экономичного способа переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием

гомологов метана с получением очищенного «сухого» газа и ряда ценных жидких продуктов. Поставленная задача решается заявляемым способом переработки попутных и природных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем прямого парциального окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов, в котором углеводородный газ смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов:кислород 10÷1:1 и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар, а полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов карбонилирования с получением жидких продуктов из ряда карбоновых кислот и их эфиров и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа. Непрореагировавший метан и дополнительное количество метана, образовавшегося при окислении тяжелых компонентов газа, и далее указанную реакционную смесь подвергают дополнительной

обработке в присутствии катализаторов карбонилирования с получением жидких продуктов из ряда карбоновых кислот и их эфиров и обогащенный метаном очищенный от тяжелых компонентов топливный газ для энергоустановок. Карбонилирование проводят известными приемами в паровой или жидкой фазе с предварительным

выделением метанола или без такого выделения.

Благодаря проведению парциального окисления при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар, то есть в более мягких условиях по сравнению с аналогом, обеспечивается избирательное окисление только углеводородов C_{3+} , тогда как метан в этих условиях не окисляется и даже, наоборот, дополнительно нарабатывается наряду с основными продуктами парциального окисления углеводородов C_{3+} - метанолом, этанолом, 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.

Примеры осуществления предложенного способа.

Пример 1. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 90,7%, C_2H_6 - 1,8%, C_3H_8 - 5,3%, C_4H_{10} - 2,2% (метановое число 64) при давлении 40 бар в количестве 0,35 $nm^3/час$ нагревают до температуры 350°C и подвергают трехступенчатому окислению кислородом, который подают в количестве 18,4 л/час на каждую ступень окисления, суммарно 55,2 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород ~ 1:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь в количестве 0,39 $nm^3/час$, содержащую 41,8 г метанола и 28,3 г монооксида углерода. Смесь охлаждают до температуры 180-250°C и подвергают карбонилированию известным способом, где при 98% конверсии метанола и селективности 99% получают 62,4 г/ч смеси уксусной кислоты и метилового эфира уксусной кислоты, и 0,34 nm^3 обогащенного метаном газа с метановым числом 78.

Пример 2. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 81%, C_2H_6 - 3,2%, C_3H_8 - 12,1%, C_4H_{10} - 3,7% (метановое число 52) при давлении 20 бар в количестве 0,32 $nm^3/час$ нагревают до температуры 370°C и подвергают двухступенчатому окислению кислородом, который подают в количестве 16,8 л/час на каждую ступень окисления, суммарно 33,6 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород ~ 5:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь в количестве 0,34 $nm^3/час$, содержащую 24 г метанола и 14,7 г монооксида углерода. Смесь охлаждают до температуры 180-250°C и подвергают карбонилированию известным способом, где при 98% конверсии метанола и селективности 99% получают 35,8 г/ч смеси уксусной кислоты и метилового эфира уксусной кислоты, и 0,31 nm^3 обогащенного метаном газа с метановым числом 56.

Пример 3. Смесь углеводородных газов состава: CH_4 - 81,7%, C_2H_6 - 3,7%, C_3H_8 -

11,2%, C_4H_{10} - 3,4% (метановое число 53) при давлении 10 бар в количестве 0,3 nm^3 /час нагревают до температуры 420°C и подвергают окислению кислородом, который подают в количестве 15,8 л/час (соотношение углерод тяжелых компонентов:кислород ~ 10:1). В результате парциального окисления получают газовую смесь в количестве 0,31 nm^3 /час, содержащую 11,3 г метанола и 6,9 г монооксида углерода. Смесь охлаждают до температуры 180-250°C и подвергают карбонилированию известным способом, где при 98% конверсии метанола и селективности около 99% получают 16,8 г/ч смеси уксусной кислоты и метилового эфира уксусной кислоты, и 0,3 nm^3 обогащенного метаном газа с метановым числом 55.

Формула изобретения

Способ переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем прямого парциального окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов, отличающийся тем, что углеводородный газ смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов: кислород 10÷1:1 и проводят селективное окисление тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар, а полученные продукты подвергают обработке в присутствии катализаторов карбонилирования с получением жидких продуктов из ряда карбоновых кислот и их эфиров и обогащенного метаном очищенного от тяжелых компонентов сухого топливного газа.