



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C10L 3/10 (2017.08); C10L 3/00 (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2016147678, 06.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
06.12.2016

Дата регистрации:
22.01.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.12.2016

(45) Опубликовано: 22.01.2018 Бюл. № 3

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт
академика Семенова, 1, ФГБУН Институт
проблем химической физики Российской
Академии наук (ИПХФ РАН), Директору
ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Савченко Валерий Иванович (RU),
Арутюнов Владимир Сергеевич (RU),
Седов Игорь Владимирович (RU),
Фокин Илья Геннадьевич (RU),
Никитин Алексей Витальевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2538970 C1, 10.01.2015. WO
2009010407 A1, 22.01.2009. JP 0007112946 A,
02.05.1995.

(54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ПОПУТНЫХ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу переработки природных и попутных нефтяных углеводородных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана в топливный газ путем смешивания углеводородного газа с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов : кислород 10÷1:1 и проведения прямого парциального окисления тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар с получением паро-газовой смеси, содержащей углеводородные газы, CO, оксигенаты и H₂O,

которую затем смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом до содержания кислорода 2-5% об. и дополнительно окисляют в присутствии катализаторов окисления при температуре ниже 350°C. Изобретение обеспечивает создание более простого и доступного в промышленных условиях способа переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана с получением топливного газа с высокими топливными характеристиками и увеличение его выхода. 2 пр.

RU 2 641 701 C1

RU 2 641 701 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C10L 3/10 (2006.01)
C10L 3/00 (2006.01)
C07C 9/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C10L 3/10 (2017.08); C10L 3/00 (2017.08)

(21)(22) Application: **2016147678, 06.12.2016**

(24) Effective date for property rights:
06.12.2016

Registration date:
22.01.2018

Priority:

(22) Date of filing: **06.12.2016**

(45) Date of publication: **22.01.2018** Bull. № 3

Mail address:

142432, Moskovskaya obl., g. Chernogolovka, pr-kt akademika Semenova, 1, FGBUN Institut problem khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk (IPKHF RAN), Direktoru IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Savchenko Valerij Ivanovich (RU),
Arutyunov Vladimir Sergeevich (RU),
Sedov Igor Vladimirovich (RU),
Fokin Ilya Gennadevich (RU),
Nikitin Aleksej Vitalevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut problem khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk (IPKHF RAN) (RU)

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

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of processing natural and associated petroleum hydrocarbon gases with increased content of heavy methane homologs to fuel gas by mixing hydrocarbon gas with oxygen or oxygen-containing gas in molar ratio carbon of heavy components: oxygen 10÷1:1 and direct partial oxidation of heavy components at 350-420°C and pressure of 10-40 bar to produce steam-gas mixture containing hydrocarbon gases, CO, oxygenates

and H₂O, which is then mixed with oxygen or oxygen-containing gas to oxygen content of 2-5 vol. % and further oxidized in the presence of oxidation catalysts at the temperature below 350°C.

EFFECT: invention makes it possible to create simpler and accessible method of processing associated oil and natural gases with increased content of methane homologs with production of fuel gas with high fuel characteristics and increase its yield.

2 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.

Важным источником потребления углеводородных газов, особенно в промышленных условиях, является их использование в качестве топлива для электрогенерирующих устройств. Однако современные энергогенерирующие машины, особенно газопоршневые двигатели (ГПД), рассчитаны на работу на «сухом» углеводородном газе, а в случае использования «жирных» или попутных нефтяных газов требуют их специальной подготовки. Компонентный состав природных газов сильно зависит не только от района добычи и его климатических условий, но и сезона добычи газа, способов его подготовки и транспортировки и других условий, и при этом постоянно изменяется по мере выработки месторождения. Так как топливные характеристики газа сильно зависят от состава входящих в него компонентов, все эти обстоятельства сказываются на качестве газового топлива. Производителями ГПД для обеспечения работы оборудования в нормальном режиме и достижения заявленных характеристик задаются определенные требования к качеству топливного газа. Хотя эти требования могут несколько различаться в зависимости от типа и конструкции двигателя, наиболее типичными являются следующие:

- содержание метана - более 70% об.,
- низшая теплотворная способность (Q_H) - 30-40 МДж/м³,
- плотность - 0,7-1,2 кг/м³.

Важнейшей характеристикой газового топлива является метановый индекс (MN), характеризующий его антидетонационные свойства. Низкие значения метанового числа газового топлива приводят к существенному снижению номинальной мощности газопоршневого двигателя (дерейтингу) и сокращению срока службы за счет повышенного износа оборудования. Например, для нормальной работы двигателей компании Cummins Westport требуется газовое топливо с метановым индексом более 65, а для некоторых типов - и более 75. Только при выполнении этих требований производитель гарантирует достижение номинальных значений мощности и КПД и длительный срок службы устройства. В то же время сырые природные газы обычно имеют метановый индекс ниже 52 и низшую теплотворную способность более 40 МДж/м³. Так как проблема энергообеспечения особенно остро стоит для удаленных и труднодоступных районов, то эффективная автономная генерация электроэнергии в таких регионах с использованием местных топливных ресурсов является одной из важнейших задач.

Известны способы подготовки «жирных» природных и попутных газов для использования в энергетических установках путем извлечения тяжелых C_{3+} углеводородов с использованием методов глубокого охлаждения [Патент РФ №2340841, опубл. 10.12.2008] или мембранного разделения [Scholes C.A. et al. Membrane gas separation applications in natural gas processing / Fuel, 2012, V. 96, pages 15-28].

Недостатками этих способов являются высокие капитальные затраты и большой дополнительный расход энергии на компримирование газа и его глубокое охлаждение. Сооружение и эксплуатация таких капиталоемких и энергозатратных установок в

удаленных местах добычи углеводородного сырья экономически не целесообразно.

Из уровня техники известен способ подготовки попутных нефтяных и сырых природных газов для использования в поршневых двигателях внутреннего сгорания [патент РФ №2385897, опубл. 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 сек при содержании свободного кислорода в смеси 0,5-5%. При указанных условиях практически не наблюдается конверсия более легких углеводородов C₁-C₄, в то время как конверсия углеводородов C₅₊, имеющих низкие метановые числа, превышает 95%. Основными продуктами превращения C₅₊ углеводородов при такой термообработке смесей углеводородных газов являются (в порядке убывания выхода) этилен, метан, этан и монооксид углерода.

Недостатком способа является низкая конверсия C₂-C₄ компонентов попутного нефтяного газа, имеющих невысокие метановые числа по сравнению с чистым метаном, а также образование олефинов, содержание которых в топливном газе хотя и не регламентировано, но нежелательно.

Ближайшим аналогом настоящего изобретения (прототипом) является способ переработки природных и попутных нефтяных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана путем прямого парциального окисления углеводородного газа и последующего карбонилирования получаемых продуктов, при 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 [патент РФ №2538970, опубл. 10.01.2015].

Недостатками предложенного способа являются сложность реализации в промышленных условиях стадии карбонилирования, для проведения которой необходимы сложные комплексные катализаторы на основе металлов платиновой группы, синтезируемые *in situ*, и получение продуктов карбонилирования, требующих реализации вне промышленных условий, а также снижение выхода топливного газа из-за дополнительного его расхода на получение продуктов карбонилирования.

Технический результат настоящего изобретения заключается в создании более простого и доступного в промышленных условиях способа переработки попутных нефтяных и природных газов с повышенным содержанием гомологов метана с получением топливного газа с высокими топливными характеристиками и увеличении его выхода.

Указанный технический результат достигается способом переработки природных и попутных нефтяных углеводородных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана в топливный газ путем смешивания углеводородного газа с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов : кислород 10÷1:1 и проведения прямого парциального окисления тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар с получением парогазовой смеси, содержащей углеводородные газы, CO, оксигенаты и H₂O, которую затем смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом до содержания кислорода 2-5% и дополнительно окисляют в присутствии катализаторов окисления

при температуре ниже 350°C.

В качестве катализаторов могут использоваться, например, нанесенные на оксиды алюминия оксиды меди, хрома, железа, магния, и платина.

5 Благодаря такому способу осуществления процесса увеличивается выход топливного газа, обеспечивается утилизация получаемых на первой стадии окисления оксигенатов (особенно формальдегида, муравьиной кислоты и ее эфиров), получаемый топливный газ имеет более высокое метановое число по сравнению с исходным углеводородным газом и сухим углеводородным газом, который можно получить после первой ступени, если дополнительно осуществить выделение воды и оксигенатов.

10 Ранее такие варианты организации процесса с получением углеводородного газа с более высоким метановым числом по сравнению с исходным углеводородным газом в едином технологическом цикле в патентной литературе не рассматривались. Проблема является особенно актуальной для России с ее огромными запасами попутных нефтяных и «жирных» углеводородных газов

15 Примеры осуществления предложенного способа.

Пример 1

Углеводородсодержащий газ состава (% объемные): CH_4 - 82%, C_2H_6 - 6%, C_3H_8 - 8%, C_4H_{10} - 4% (метановое число смеси 54, низшая теплотворная способность - 45,7

20 МДж/м^3 , плотность $0,939 \text{ кг/м}^3$) в количестве 1000 л/ч первоначально подвергают гомогенному парциальному окислению:

вариант а) - воздухом, обогащенным кислородом до содержания кислорода 45% об., в количестве 125 л/ч при давлении 20 бар и температуре 380-420°C;

25 вариант б) - воздухом в количестве 215 л/ч при давлении 40 бар и температуре 350-420°C. Полученную в варианте а) паро-газовую смесь охлаждают до 300°C, смешивают с кислород-воздушной смесью с содержанием кислорода 45% в количестве 92 л/ч и дополнительно окисляют в присутствии катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 300-350°C. После охлаждения и отделения воды получают сухой топливный газ в количестве 1170 л/ч с содержанием метана 70,0%, метановое число 65,4, низшая

30 теплотворная способность - $37,6 \text{ МДж/м}^3$, плотность $0,985 \text{ кг/м}^3$.

Полученную в варианте б) паро-газовую смесь охлаждают до 250°C, смешивают с воздухом в количестве 130 л/ч и дополнительно окисляют в присутствии катализатора $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 250-350°C. После охлаждения и отделения воды

35 получают сухой топливный газ в количестве 1309 л/ч с содержанием метана 62,6%, метановое число 66,0, низшая теплотворная способность - $34,0 \text{ МДж/м}^3$, плотность $1,012 \text{ кг/м}^3$.

Пример 2

40 Углеводородсодержащий газ состава (% объемные): CH_4 - 71,9%, C_2H_6 - 2,5%, C_3H_8 - 22,5%, C_4H_{10} - 3,1% (метановое число смеси 46, низшая теплотворная способность - $52,2 \text{ МДж/м}^3$, плотность $1,088 \text{ кг/м}^3$) в количестве 1000 л/ч первоначально подвергают гомогенному парциальному окислению:

вариант а) - воздухом, обогащенным кислородом до содержания кислорода 50% об.,

45 в количестве 100 л/ч при давлении 20 бар и температуре 380-420°C;

вариант б) - воздухом в количестве 238 л/ч при давлении 30 бар и температуре 400-420°C.

Полученную в варианте а) паро-газовую смесь охлаждают до 300°C, смешивают с

воздухом в количестве 143 л/ч и дополнительно окисляют в присутствии катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 300-350°C. После охлаждения и отделения воды получают сухой топливный газ в количестве 1200 л/ч с содержанием метана 60.0%, метановое

5

число 55,2, низшая теплотворная способность - 42,2 МДж/м³, плотность 1,10 кг/м³.
Полученную в варианте б) паро-газовую смесь охлаждают до 250°C, смешивают с воздухом в количестве 143 л/ч и дополнительно окисляют в присутствии катализатора $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 250-350°C. После охлаждения и отделения воды получают сухой топливный газ в количестве 1335 л/ч с содержанием метана 53,9%,

10

метановое число 58,3, низшая теплотворная способность - 37,9 МДж/м³, плотность 1,124 кг/м³.

По сравнению с прототипом настоящее изобретение позволяет достигнуть существенного упрощения технологии, уменьшения капитальных затрат за счет снижения числа создаваемых производств и устранения высокоэнерго- и капиталоемкой

15

стадии получения синтез-газа, а также обеспечивает возможность получения углеводородного газа с более высоким метановым числом по сравнению с исходным углеводородным газом, который может использоваться как топливо для энергоустановок.

20

(57) Формула изобретения

Способ переработки природных и попутных нефтяных углеводородных газов с повышенным содержанием тяжелых гомологов метана в топливный газ путем смешивания углеводородного газа с кислородом или кислородсодержащим газом в мольном соотношении углерод тяжелых компонентов : кислород 10÷1:1 и проведения

25

прямого парциального окисления тяжелых компонентов при температуре 350-420°C и давлении 10-40 бар с получением паро-газовой смеси, содержащей углеводородные газы, СО, оксигенаты и Н₂О, которую затем смешивают с кислородом или кислородсодержащим газом до содержания кислорода 2-5% об. и дополнительно окисляют в присутствии катализаторов окисления при температуре ниже 350°C.

30

35

40

45