

COMPOSICIONES DE ALCOHOL POLIHÍDRICO PARA DESHIDRATAACION DE
GAS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se refiere a una composición y un método de uso del mismo para secar corrientes de gas, en particular corrientes de gas natural, en donde la composición comprende uno o más de alcohol polihídrico. Dichas composiciones de alcohol polihídrico son particularmente adecuadas para deshidratar y desalar la corriente de gas que comprende agua y una o más sales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15

Los gases, tales como el gas natural, generalmente contienen cantidades variables de vapor de agua. Es deseable que no se admita vapor de agua en una tubería de gas natural. La presencia del vapor de agua es indeseable ya que el vapor de agua puede resultar en la corrosión de las tuberías y causar corrosión de, y paradas en las válvulas y ajustes en los sistemas de transmisión de tuberías de gas. Además, las cantidades de agua o humedad que son relativamente pequeñas pueden congelar y bloquear la tubería de manera que el flujo se detenga completamente o por lo menos se restrinja en gran

medida.

Adicionalmente, el gas natural recién extraído puede contener cantidades considerables de sales que están principalmente en forma de cloruro de sodio y/o cloruro de calcio, pero que también están presentes como otras especies. La acción corrosiva de las sales en las tuberías y otras instalaciones es bien conocida por la industria de la refinación de gas. Por lo tanto, la eliminación de agua y sales del gas natural es comúnmente una función integral de cualquier planta de procesamiento de gas.

Un método común para eliminar la humedad de corrientes de gas, tal como gas natural, es usar una unidad de deshidratación de gas usando un glicol como un solvente. En dicha unidad, el gas húmedo se pone en contacto con un glicol pobre en un paso absorbente para eliminar el agua. El glicol comúnmente utilizado es el trietilenglicol (TEG) y en menor grado otros glicoles tales como dietilenglicol (DEG) o etilenglicol (EG). El glicol rico (es decir, glicol que contiene el agua) se pasa después a un proceso de reconcentración o regeneración que comprende típicamente un re-hervidor en donde el agua absorbida es expulsada y removida, permitiendo de este modo la reutilización del glicol regenerado.

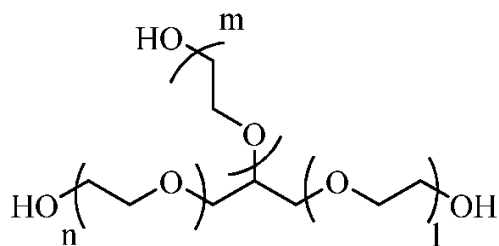
Se plantea un problema tedioso surge aquí, sin embargo, puesto que, aunque el re-hervidor puede eliminar

fácilmente el agua, las sales permanecen en el glicol regenerado. El glicol regenerado puede tomar varios viajes a través del bucle antes de alcanzar su punto de saturación con respecto a las sales. Las sales pueden cristalizar
5 asentándose sobre las tuberías de calentamiento en el re-hervidor formando una capa aislante de calor aquí, y/o obstruyendo la tubería de transporte asociada con el proceso de regeneración. En última instancia, el re-hervidor y/o los intercambiadores de calor se vuelven tan incrustados o
10 corroídos que la operación completa de procesamiento de gas debe ser detenida y deben ser desmontados y limpiados o reparados. Las detenciones son muy costosas, así como descartar y reemplazar miles de galones de glicol.

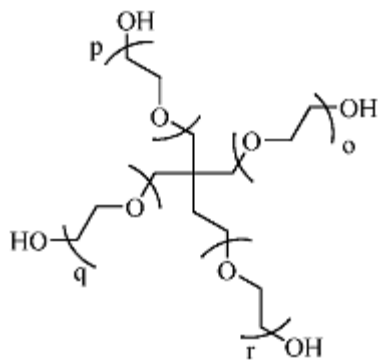
Debido a las demandas estacionales, el gas natural
15 recién extraído se almacena inicialmente frecuentemente en las llamadas "domos de sal", es decir, cavidades gigantes, que han sido erosionadas artificialmente en depósitos de sal por medio de agua y vapor a profundidades de miles de pies y diámetros en la orden de millas. El gas almacenado en estos
20 contenedores gigantes de cloruro de sodio recoge aún más sal y en consecuencia exacerba los problemas de tiempo de inactividad en las plantas de procesamiento de gas cuando se re-extraen y procesan.

Por lo tanto, existe todavía una necesidad de una
25 solución mejorada a los problemas tecnológicos creados por la

La presente invención es una composición de
15 deshidratación de alcohol polihídrico y su uso para eliminar
agua de un gas, preferiblemente gas natural, que comprende
agua o agua y sal en donde la composición de deshidratación
de alcohol polihídrico comprende uno o más de los compuestos
representados por las siguientes fórmulas:

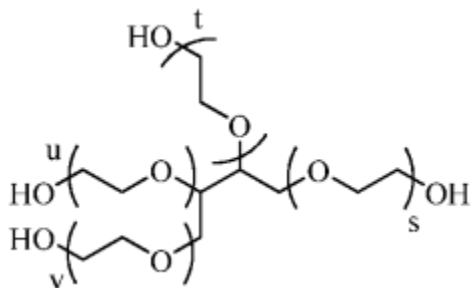


25 en donde $(1+m+n)$ es igual de 0 a 2,



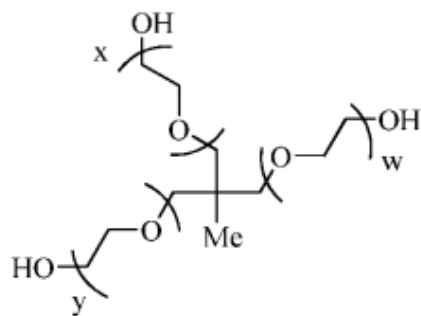
II

en donde $(o+p+q+r)$ es igual de 0 a 3,



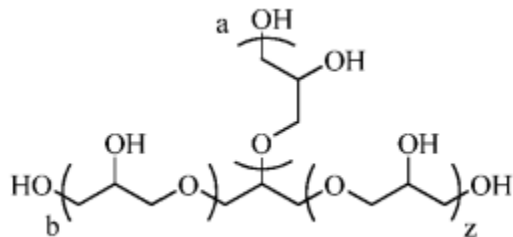
III

en donde $(s+t+u+v)$ es igual de 0 a 3,



IV

en donde $(w+x+y)$ es igual de 0 a 3,



V

en donde $(z+a+b)$ es igual de 0 o 3.

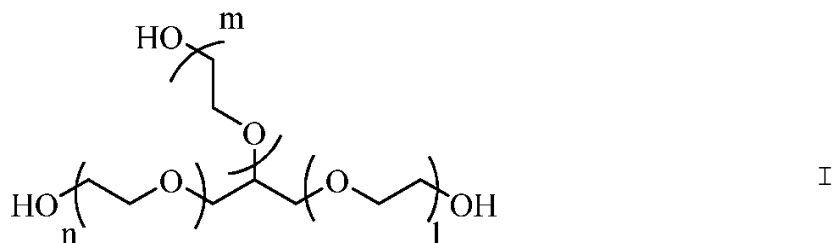
Preferiblemente, la composición de deshidratación de alcohol polihídrico descrita aquí anteriormente comprende además uno o más de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol o tetraetilenglicol, más preferiblemente uno
5 o más de una alcanolamina, un compuesto de fosfato o un compuesto de borato.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

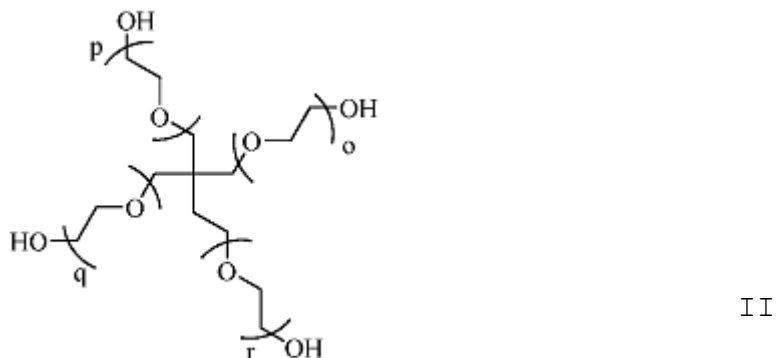
10 Las composiciones de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención pueden usarse para eliminar agua de cualquier gas que comprende agua, son particularmente adecuadas para eliminar agua y sales de cualquier gas que comprende agua y sales, y son
15 particularmente adecuadas para su uso con materias primas y/o gas natural tratado. El gas natural en bruto proviene de tres tipos de pozos: pozos de petróleo, pozos de gas y pozos de condensado. El gas natural que proviene de los pozos de petróleo es típicamente llamado "gas asociado". Este gas
20 puede existir separado del petróleo en la formación (gas libre), o disuelto en el petróleo crudo (gas disuelto). El gas natural de los pozos de gas y condensado, en el que hay poco o ningún petróleo crudo, se denomina "gas no asociado". Los pozos de gas típicamente producen gas natural crudo por
25 sí mismo, mientras que los pozos de condensado producen gas

natural libre junto con un condensado de hidrocarburo semilíquido. Cualquiera que sea la fuente del gas natural, una vez separado del petróleo crudo (si está presente), comúnmente existe como una mezcla de metano y otros
 5 hidrocarburos, agua, sales y otras impurezas, tal como los gases ácidos. El término "gas natural" tal como se utiliza aquí más adelante incluye cualquier fuente de gas natural que comprende agua y sales que incluyen gas natural crudo o tratado. El gas natural tratado es el gas natural crudo que
 10 ha sido tratado una o más veces para eliminar una o más impurezas.

La composición de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención es un líquido que comprende uno o más de los alcoholes polihídricos
 15 representados las siguientes fórmulas:



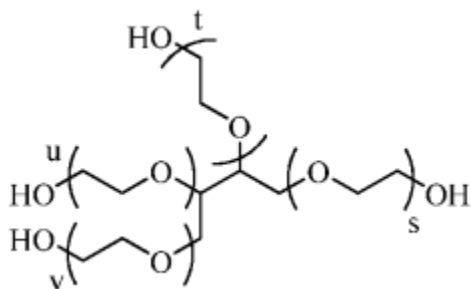
20 en donde (1+m+n) es igual de 0 a 2,



25

en donde $(o+p+q+r)$ es igual de 0 a 3,

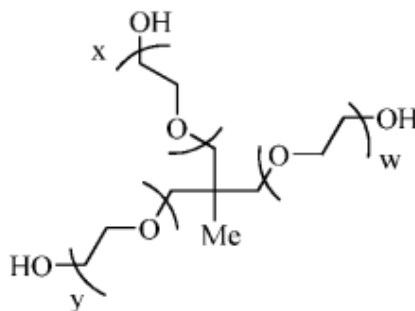
5



III

en donde $(s+t+u+v)$ es igual de 0 a 3,

10

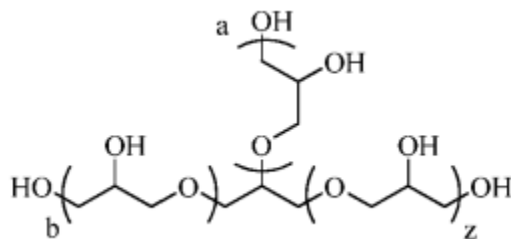


IV

en donde $(w+x+y)$ es igual de 0 a 3,

o

15

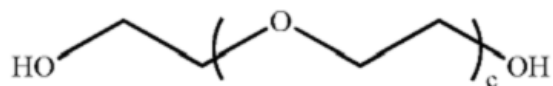


V

en donde $(z+a+b)$ es igual de 0 o 3.

20

Además de comprender uno o más de los alcoholes polihídricos de fórmulas I a V, las composiciones de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención pueden comprender además un diol de fórmula:



VI

en donde c es igual a 0 a 3.

5 Los alcoholes polihídricos de la presente invención tienen preferiblemente un contenido de hidroxilo en donde el componente hidroxilo (-OH) es igual o superior al 31 por ciento del peso de fórmula del compuesto (es decir, contenido de hidroxilo = grupos compuesto Mw/# grupos -OH).

10 Preferiblemente, los compuestos con alto contenido de hidroxilo tienen más del 34 por ciento de peso en fórmula del contenido de hidroxilo. Más preferiblemente, los compuestos de alto contenido en hidroxilo tienen más del 40 por ciento en peso de fórmula de contenido de hidroxilo. Los alcoholes

15 polihídricos de la presente invención tienen preferiblemente un contenido en hidroxilo igual o inferior a 75.

Los alcoholes polihídricos de la presente invención tienen preferiblemente un punto de ebullición igual o superior a 195°C, más preferiblemente igual o superior a

20 245°C, más preferiblemente igual o superior a 290°C, más preferiblemente igual o superior a 345°C, y más preferiblemente igual o superior a 390°C.

Si la composición de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención comprende VI (por

25 ejemplo, uno o más de etilenglicol, dietilenglicol,

trietilenglicol y tetraetilenglicol) VI está presente en una cantidad igual o superior al 1 por ciento en peso, preferiblemente igual a o superior a 5 por ciento en peso, más preferiblemente igual o superior a 10 por ciento en peso, 5 más preferiblemente igual o superior a 20 por ciento en peso, más preferiblemente igual o superior a 30 por ciento en peso, más preferiblemente igual o superior a 40 por ciento en peso en donde el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición de deshidratación de alcohol polihídrico. Si la 10 composición de alcohol polihídrico de la presente invención comprende VI (uno o más de etilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol) VI está presente en una cantidad igual o inferior a 99 por ciento en peso, preferiblemente igual o inferior a 95 por ciento en peso, más preferiblemente igual o 15 inferior a 90 por ciento en peso, más preferiblemente igual o inferior a 80 por ciento en peso, más preferiblemente igual o inferior a 70 por ciento en peso, más preferiblemente igual o inferior a 60 por ciento en peso, más preferiblemente igual a o inferior a 50 por ciento en peso, en donde el porcentaje en 20 peso se basa en el peso total de la composición de deshidratación de alcohol polihídrico.

La composición de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención puede comprender además uno o más ingredientes de composición de deshidratación común 25 tal como un agente regulador de pH, por ejemplo alcanolaminas

tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietilanolamina (MDEA) o trietanolamina (TEA), véase USP 3349544, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad; un ácido fosfato o un compuesto de sal, tal como
5 ácido fosfórico, fosfato de potasio, fosfato de dipotasio, fosfato de disodio o fosfato de trisodio, véase USP 2384553, que se incorpora aquí como referencia en su totalidad; o un ácido de borato o un compuesto de sal, tal como ácido bórico, tetraborato de sodio, véase USP 4758367, que se incorpora
10 aquí como referencia en su totalidad; un agente edulcorante, tal como una alcanolamina, un sulfolano, éteres de polietilenglicol; o un mejorador de la viscosidad a baja temperatura, por ejemplo carbonato de propileno, dimetilformamida o compuestos de morfolina N-sustituidos.
15 Preferiblemente, estos ingredientes se utilizan independientemente en una cantidad de 0.01 por ciento en peso a 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición de deshidratación de alcohol polihídrico.

La composición de deshidratación de alcohol
20 polihídrico de la presente invención puede comprender además un inhibidor de corrosión, un agente antiespumante y mezclas de los mismos. Cualquier inhibidor de corrosión adecuado o agente antiespumante típicamente utilizados en tales aplicaciones de deshidratación se pueden usar en la
25 composición y método de la presente invención.

Además, la composición de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención puede comprender además agentes antiespumantes consistentes con el entorno de uso. Los agentes antiespumantes ejemplares utilizados incluyen
5 antiespumantes basados en silicona y antiespumantes basados en EO/PO tales como copolímeros de polisiloxano y polipropilenglicol. Típicamente, dichos agentes antiespumantes son concentraciones útiles de aproximadamente 10 ppm a 200 ppm.

10 La composición de deshidratación de alcohol polihídrico de la presente invención es útil en un proceso para eliminar agua de un gas que comprende agua, preferiblemente un gas que comprende agua y una o más sales. Un proceso típico para la eliminación de agua y/o agua y
15 sales de un gas, tal como gas natural que comprende agua y/o sales comprende un absorbedor equipado con deflectores, bandejas, empacado aleatorio, empacado estructurado o combinación de los mismos. El gas natural que llega es admitido en el fondo del absorbedor y fluye hacia la parte
20 superior. Al mismo tiempo una composición de deshidratación de alcohol polihídrico delgada de la presente invención es admitida continuamente en la parte superior del absorbedor y gotea hacia abajo sobre los deflectores en intercambio en contracorriente con el gas que fluye hacia arriba. El
25 resultado neto es que el agua y/o las sales en el gas se

exponen y preferentemente se dividen en la solución de alcohol polihídrico más polar de tal manera que el gas que sale en la parte superior del absorbedor está sustancialmente libre de agua y/o sales y la solución de alcohol polihídrico que sale del fondo del absorbedor es rico con estos contaminantes.

Agua y/o solución de alcohol polihídrico rico en carga de sal de la presente invención se bombea a través de un bucle cerrado (del cual el absorbedor es parte) que incluye varios filtros, separadores, intercambiadores de calor, etc., y un re-hervidor en donde la solución de alcohol polihídrico de la presente invención se calienta convencionalmente y se mantiene a una temperatura de aproximadamente 250°F a aproximadamente 400°F de manera que el agua es expulsada. La solución de alcohol polihídrico regenerada de carga resultante de la presente invención puede entonces ser devuelta a través de la porción restante del bucle de regreso al absorbedor, de nuevo fluyendo en intercambiador de contracorriente con gas natural que comprende agua y/o sales.

EJEMPLOS

Los siguientes alcoholes polihídricos se evalúan en cuanto a su solubilidad en sales:

"GLY" es glicerol de 99.8% en peso de pureza disponible de Fisher;

"TEG" es trietilenglicol disponible de Fisher;

"MEG" es glicerol monoetoxilado (fórmula I donde
 5 $l+m+n=1$) es el producto de reacción de añadir 0.8 equivalentes molares de óxido de etileno a una mezcla de 99.8% en peso de glicerol de pureza e hidróxido de potasio (1000 ppm) a 120°C;

"BEG" es glicerol bisoetoxilado (fórmula I donde
 10 $l+m+n=2$) es el producto de reacción de añadir 2 equivalentes molares de óxido de etileno a una mezcla de 99.8% en peso de glicerol de pureza e hidróxido de potasio (1000 ppm) a 120°C;
 y

"DG" es diglicerol (fórmula III donde $s+t+u+v=1$)
 15 disponible de TCI.

Análisis de ion cloruro

El ion de cloruro se analiza utilizando un sistema de cromatografía iónica que comprende un Dionex DX-500 IC 701
 20 equipado con una columna de protección (Ion Pac AG5A-5µm, PN037134 (Dionex)), una columna analítica (Ion Pac AS5A-5µm, PN037131 (Dionex)), un supresor (supresor de membrana ASRS-Ultra II de 4 mm, PN 064554 (Dionex)) y un generador de eluyente (Cartucho EluGen (EGCII KOH, PN058900 (Dionex))).

Solubilidad en sal

El ejemplo comparativo A comprende trietilenglicol (TEG) y el ejemplo 1 comprende una relación 1:1 de trietilenglicol a glicerol (TEG:GLY). Para cada ejemplo 1 y ejemplo comparativo A, se añaden 10 gramos de sal (cloruro de sodio o cloruro de calcio) a un matraz de fondo redondo de 250 ml con 100 g de composición de alcohol polihídrico. Las soluciones de cloruro de sodio se agitan bajo nitrógeno a tres temperaturas, a 210°F, 300°F y 350°F, durante una hora y las soluciones de cloruro de calcio se agitan a 68°F durante una hora. Después de equilibrar, se detiene la agitación y se retira una alícuota de solución del sobrenadante y se determina la concentración de ion cloruro mediante cromatografía iónica. Los resultados para los ejemplos 1 y el ejemplo comparativo A se presentan en el cuadro 1.

CUADRO 1

	68°F	210°F	300°F	350°F
Ej. Comp A				
NaCl, % p		1.59	0.74	0.56
CaCl ₂ , % p	0.45			
Ej. 1				
NaCl, % p		4.8	4.05	3.61
CaCl ₂ , % p	7.14			

Para los ejemplos 2 a 4 y el ejemplo comparativo B, cada composición polihídrica se agita con 20% en peso de NaCl a 100°C durante 2 horas. Se detiene la agitación para dejar que el NaCl repose durante 15 minutos. A continuación, se transfieren 0.1 g de solución a un contenedor alquitranado luego se diluye a 20 g usando agua destilada. La muestra se analiza luego por cromatografía iónica para el contenido de cloruro y los resultados se presentan en el cuadro 2.

10

CUADRO 2

15

Ejemplo	Glicol	Concentración de cloruro (ppm)	Concentración de NaCl (%p)	Contenido de hidroxilo	Punto de ebullición, °C
Ej. Comp. B	TEG	10911	1.80	75	285
Ej. 2	MEG	22265	3.67	45	328
Ej. 3	BEG	13533	2.23	60	345
Ej. 4	DG	16362	2.70	42	407

20