

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 533**

51 Int. Cl.:

B01D 53/08 (2006.01)

C07C 7/12 (2006.01)

C10G 5/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.08.2014 PCT/US2014/049781**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2015 WO15112199**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.08.2014 E 14752535 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3096864**

54 Título: **Proceso para recuperar líquidos de gas natural a partir de gas natural producido en ubicaciones remotas**

30 Prioridad:

21.01.2014 US 201461929687 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.10.2019

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**MATTEUCCI, SCOTT T.;
BADHWAR, AJAY N.;
SHURGOTT, NICHOLAS J. y
GOLTZ, H. ROBERT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 728 533 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para recuperar líquidos de gas natural a partir de gas natural producido en ubicaciones remotas

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un proceso para separar líquidos de gas natural de una corriente de alimentación de gas natural antes de la quema en antorcha, específicamente a una corriente de alimentación de gas natural producida en ubicaciones remotas donde no hay tuberías de gas natural.

Antecedentes de la invención

10 El gas natural consiste principalmente en componentes de hidrocarburos saturados, tales como metano, etano, propano, butano e hidrocarburos más pesados. El gas natural contiene típicamente aproximadamente el 60-100 por ciento molar de metano, siendo el resto principalmente alcanos más pesados. Los alcanos de número de carbonos creciente están normalmente presentes en cantidades decrecientes. También pueden estar presentes dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno y otros gases.

15 Hay muchas razones para separar los alcanos superiores conocidos como líquidos de gas natural (LGN) del gas natural para proporcionar una corriente de gas natural rica en metano. Una de esas razones es cumplir con las especificaciones de tuberías o las especificaciones de gas natural licuado (GNL) para el valor de calentamiento, el punto de rocío y la condensación. Algunos motores de combustión interna estacionarios, tales como los motores de gas natural, están diseñados para funcionar con una eficiencia opcional dentro de un intervalo específico de BTU y pueden requerir costes de mantenimiento más altos, temperaturas de funcionamiento más altas, menor vida útil del equipo y/o generar mayor contaminación si se hacen funcionar a mayores BTU.

20 Adicionalmente, puede ser financieramente deseable recuperar líquidos de gas natural a partir de gas natural. Los LGN, incluidos el etano, el propano, el butano y otras cantidades menores de otros hidrocarburos pesados, pueden usarse como materias primas petroquímicas en las que tienen un valor más alto en comparación con su valor como componente de gas combustible.

25 En otros casos, el gas se coproduce con petróleo y las concentraciones de LGN pueden ser muy altas, oscilando entre una fracción del porcentaje del flujo de gas y decenas del porcentaje. Este gas puede ser de mala calidad debido a los altos niveles de dióxido de carbono, nitrógeno y otros componentes. El caudal de gas puede ser pequeño y, a menudo, no es económico llevar una tubería a una ubicación aislada donde se produce gas natural, a este gas a veces se le llama gas aislado. En estos casos, la mejor alternativa es hacer quemar en antorcha el gas. Sin embargo, la quema en antorcha de gas con alto contenido de LGN puede tener un impacto negativo significativo en el medio ambiente, ya que representa una cantidad significativa de CO₂ y calor que se inyecta en la atmósfera. Además de capturar el valor de los LGN separados que se pueden almacenar en un tanque para su posterior transporte y venta, sería ambientalmente ventajoso eliminar los LGN del gas para reducir la cantidad de CO₂ y el calor liberado inútilmente en el medio ambiente.

35 Hay dos etapas básicas para la separación de líquidos de gas natural de una corriente de gas natural. Primero, los líquidos deben ser extraídos del gas natural. En segundo lugar, estos líquidos de gas natural deben separarse por sí mismos, hasta sus componentes básicos. Las dos técnicas principales para eliminar los LGN de la corriente de gas natural son el método de absorción en aceite y el proceso de expansión criogénica. Estos dos procesos representan alrededor del 90 por ciento de la producción total de líquidos de gas natural.

40 El método de absorción de la extracción de LGN utiliza un aceite absorbente que tiene una afinidad por los LGN. Antes de que el aceite haya recogido cualquier LGN, se denomina aceite de absorción "magro". A medida que el gas natural se hace pasar a través de una torre de absorción, se pone en contacto con el aceite de absorción que absorbe una alta proporción de los LGN. El aceite de absorción "rico", que ahora contiene LGN, sale de la torre de absorción a través del fondo. Ahora es una mezcla de aceite de absorción, propano, butanos, pentanos y otros hidrocarburos más pesados. El aceite rico se alimenta en alambiques de aceite magro, donde la mezcla se calienta a una temperatura por encima del punto de ebullición de los LGN, pero por debajo del del aceite. Este proceso permite la recuperación de aproximadamente el 75 por ciento de butanos y del 85 al 90 por ciento de pentanos y moléculas más pesadas de la corriente de gas natural.

50 Aunque hay muchos procesos de adsorción conocidos, siempre existe un compromiso entre la recuperación alta y la simplicidad del proceso (es decir, una inversión de capital baja). Las tecnologías de adsorción comunes se centran en la eliminación de hidrocarburos, que funciona bien en corrientes no ricas en hidrocarburos, pero tiene una aplicación limitada en corrientes continuas de hidrocarburos. Además, esta tecnología no es selectiva para ciertos tamaños/pesos moleculares.

55 Los procesos criogénicos también se usan para extraer LGN a partir de gas natural. Si bien los métodos de absorción pueden extraer casi todos los LGN más pesados, los hidrocarburos más ligeros, tales como el etano, a menudo son más difíciles de recuperar de la corriente de gas natural. En ciertos casos, es económico dejar simplemente los LGN más ligeros en la corriente de gas natural. Sin embargo, si es económico extraer etano y otros

hidrocarburos más ligeros, se requieren procesos criogénicos para obtener altas tasas de recuperación. Esencialmente, los procesos criogénicos consisten en bajar la temperatura de la corriente de gas a aproximadamente -120 grados Fahrenheit. Existen varias formas diferentes de enfriar el gas a estas temperaturas, pero una de las más efectivas se conoce como el proceso de turboexpansor. En este proceso, se usan refrigerantes externos para enfriar la corriente de gas natural. Después, se usa una turbina de expansión para expandir rápidamente los gases refrigerados, lo que hace que la temperatura caiga significativamente. Esta expansión también puede tener lugar a través de una válvula. Esta rápida caída de temperatura causada por el efecto Joule-Thompson condensa el etano y otros hidrocarburos en la corriente de gas, mientras se mantiene el metano en forma gaseosa. Este proceso permite la recuperación de aproximadamente el 90 al 95 por ciento del etano originalmente en la corriente de gas natural. Además, la turbina de expansión es capaz de convertir parte de la energía liberada cuando la corriente de gas natural se expande para recomprimir el efluente de metano gaseoso, ahorrando así los costes de energía asociados con la extracción de etano. Estas plantas pueden llamarse plantas JT, plantas de refrigeración, o plantas criogénicas que son todas variaciones en los mismos procesos de caída de temperatura.

Si bien los sistemas criogénicos son fiables, adolecen de una serie de deficiencias que incluyen altos requisitos de potencia. Además, tales sistemas requieren un mantenimiento relativamente riguroso y costoso para funcionar correctamente. Los sistemas de refrigeración mecánica también tienen límites prácticos con respecto a la cantidad de frío que puede suministrarse, por consiguiente, la eficiencia y la capacidad de tales sistemas es limitada. La ventana operativa (intervalo de condiciones operativas dentro de las cuales las plantas pueden funcionar bien) es una ventana relativamente estrecha, requiere tiempo para iniciarse y apagarse de manera efectiva y es muy intensiva en términos de capital. Como resultado, estas instalaciones se usan a menudo con caudales de gas más altos para garantizar un coste más económico para tratar el sistema. Y si la instalación se construye, y solo puede funcionar en un estrecho intervalo de condiciones operativas, se requieren importantes sistemas de tratamiento aguas arriba para eliminar el CO₂ (sistemas de aminas), el agua (deshidratación con glicol) y, a veces, incluso el enfriamiento previo (enfriadores de propano).

Una vez que se hayan eliminado los LGN de la corriente de gas natural, se debe separar la corriente mixta de diferentes LGN. El proceso usado para realizar esta tarea se llama fraccionamiento. Los trabajos de fraccionamiento se basan en los diferentes puntos de ebullición de los diferentes hidrocarburos en la corriente de LGN. Esencialmente, el fraccionamiento se produce en etapas que consisten en la evaporación de los hidrocarburos uno por uno. Al pasar de los hidrocarburos más ligeros a los más pesados, es posible separar los diferentes LGN de forma razonablemente fácil.

De las diversas tecnologías alternativas, el proceso de adsorción parece ser el más prometedor, por ejemplo, véase el documento WO2009105251.

Un adsorbente adecuado para la separación de LGN debe tener una alta capacidad de adsorción y selectividad para olefina o parafina. El componente adsorbido debe poder desorberse fácilmente mediante una simple operación de ingeniería química, tal como aumentando la temperatura o reduciendo la presión. Los adsorbentes convencionales tales como zeolitas, carbón activado, alúmina activada, geles de sílice, cloruro de plata soportado por polímeros, resinas que contienen cobre y similares conocidos en la técnica anterior que muestran selectividad por etileno o propileno adolecen de uno o más inconvenientes, tales como una cinética de adsorción lenta, capacidad y/o selectividad de adsorción deficientes. Además, debido a los requisitos y demandas comerciales siempre cambiantes, es deseable tener adsorbentes que exhiban una capacidad, selectividad y/o reversibilidad de adsorción aún mayores para la separación eficiente de los gases de hidrocarburos.

Los campos de petróleo y esquisto, tales como los campos de esquisto Bakken de Dakota del Norte, a menudo se ubican en ubicaciones remotas donde no existen tuberías de gas natural. Las ubicaciones remotas combinadas con los precios históricamente bajos del gas natural y el extenso tiempo y costo para desarrollar redes de tuberías han llevado a la práctica conocida como quema en antorcha. Si bien la quema en antorcha es menos dañina que liberar el gas natural crudo directamente al medio ambiente, sería deseable que se pudiera reducir el impacto ambiental de la quema en antorcha. Las emisiones ambientales nocivas se pueden reducir al disminuir la cantidad de gas quemado y/o al reducir el contenido de BTU del gas. Sería deseable contar con un método para reducir el impacto ambiental de la quema en antorcha de gas natural.

Compendio de la invención

La presente invención es un método de este tipo para reducir el impacto ambiental de la quema en antorcha de gas natural y para obtener valor mediante la eliminación y recuperación de algunos o todos los líquidos de gas natural a partir del gas natural antes de la quema en antorcha.

Una realización de la presente invención es un método para separar y recuperar algunos o todos los líquidos de gas natural (LGN): etano, propano, butano, pentano o hidrocarburos más pesados de una corriente de alimentación de gas natural, preferiblemente una corriente de alimentación de gas natural de un pozo de petróleo, un pozo de gas, o un pozo de condensado, formando un suministro de gas natural rico en metano y después quemando en antorcha dicho suministro de gas natural rico en metano, en donde los LGN se separan de la corriente de alimentación de gas natural por medio de una unidad de separación de LGN, en donde la unidad de separación de LGN comprende:

(i) una unidad de adsorción que comprende un lecho de adsorción que comprende un medio adsorbente que adsorbe los LGN para formar un medio adsorbente cargado y (ii) una unidad de regeneración que comprende un medio para regenerar el medio adsorbente cargado causando la liberación de los LGN adsorbidos a partir del medio de adsorción cargado y formando el medio de adsorción regenerado en donde el método comprende las etapas de:

5 (a) hacer pasar la corriente de alimentación de gas natural a través de la unidad de adsorción que genera el adsorbente cargado con LGN y un suministro de gas natural rico en metano, (b) transportar el adsorbente cargado con LGN desde la unidad de adsorción a la unidad de regeneración, (c) regenerar el adsorbente cargado con LGN liberando los LGN adsorbidos a partir del medio de adsorción cargado y formar el medio adsorbente regenerado (d) transportar el medio adsorbente regenerado de vuelta a la unidad de adsorción para su reutilización, (e) recuperar los LGN liberados, y (f) quemar en antorcha el suministro de gas natural rico en metano.

10

En una realización del método de la presente invención descrito anteriormente en el presente documento, los LGN recuperados se almacenan y/o se transportan por camión o ferrocarril individualmente o como una mezcla de gases (p. ej., como C₂, C₃, C₄, C₅, etc.) o licuados individualmente o como mezcla de líquidos.

En el método de la presente invención descrito en anteriormente el presente documento, el medio de adsorción es adsorbentes poliméricos reticulados porosos, polímeros macroporosos parcialmente pirolizados, o mezclas de los mismos.

15

En el método de la presente invención descrito anteriormente el presente documento, el medio de adsorción cargado se regenera por medio de presión reducida sobre el medio, calentando el medio, o una combinación de presión reducida y calentamiento y preferiblemente se regenera mediante un sistema de calentamiento por microondas, preferiblemente la etapa de regeneración se opera como un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo o como un proceso continuo.

20

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es un esquema de un método de la presente invención para separar los LGN a partir de una corriente de alimentación de gas natural antes de la quema en antorcha.

La FIG. 2 es un esquema de un proceso de adsorción y regeneración de LGN útil para el método de la presente invención.

25

La FIG. 3 es un esquema de otro método de la presente invención para separar los LGN a partir de una corriente de alimentación de gas natural antes de la quema en antorcha.

La FIG. 4 es un esquema de un proceso de adsorción y regeneración de LGN que comprende una unidad de regeneración de microondas útil para el método de la presente invención.

30

La FIG. 5 muestra las isotermas de adsorción iniciales y repetidas para butano para el ejemplo 1.

La FIG. 6 muestra las isotermas de adsorción iniciales y repetidas para butano para el ejemplo 2.

La FIG. 7 muestra las isotermas de adsorción iniciales y repetidas para propano para el ejemplo 3.

La FIG. 8 muestra las isotermas de adsorción para metano, etano, propano, butano y pentano para el ejemplo 1.

La FIG. 9 muestra las isotermas de adsorción para metano, etano, propano, butano y pentano para el ejemplo 2.

35

La FIG. 10 muestra las isotermas de adsorción para metano, etano, propano, butano y pentano para el ejemplo 3.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El gas natural crudo 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 se denomina típicamente "gas asociado". Este gas 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 de condensado, en el que hay poco o nada de petróleo crudo, se denomina "gas no asociado". Los pozos de gas típicamente producen gas natural crudo por 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 metano en mezclas con otros hidrocarburos; principalmente etano, propano, butano y pentanos y, en menor medida, hidrocarburos más pesados.

40

45

El gas natural crudo a menudo contiene una cantidad significativa de impurezas, tales como agua o gases ácidos, por ejemplo, dióxido de carbono (CO₂), sulfuro de hidrógeno (H₂S), dióxido de azufre (SO₂), disulfuro de carbono (CS₂), cianuro de hidrógeno (HCN), sulfuro de carbonilo (COS), o mercaptanos como impurezas. El término "corriente de alimentación de gas natural", como se usa en el método de la presente invención, incluye cualquier fuente de gas natural, gas natural crudo o crudo que haya sido tratado una o más veces para eliminar el agua y/u otras impurezas.

50

Los términos "líquidos de gas natural" (LGN) y "etano más" (C_2+) se refieren en general a los hidrocarburos que tienen dos o más carbonos tales como etano, propano, butano y posiblemente pequeñas cantidades de pentanos o hidrocarburos más pesados. Preferiblemente, los LGN tienen una concentración de metano del 5 por ciento molar o menos.

5 El término "rico en metano" se refiere ampliamente a cualquier corriente de vapor o líquido, p. ej., después del fraccionamiento de la cual se han recuperado al menos algunas cantidades de etano más. Por lo tanto, una corriente rica en metano tiene una mayor concentración de C_1 que la concentración de C_1 en el gas natural asociado y no asociado. Preferiblemente, el aumento de la concentración de C_1 se debe a la eliminación de al menos el 90 por ciento molar del etano en el propano natural y la eliminación de al menos el 95 por ciento molar del propano más.

10 La presente invención es un método para eliminar algunos o todos los líquidos de gas natural (LGN) del gas natural, tal como el gas natural crudo, producido en lugares remotos antes de la quema en antorcha. La presente invención proporciona varios beneficios. Primero, eliminar los LGN del gas natural antes de la quema en antorcha reducirá el impacto ambiental de la quema en antorcha del gas natural reduciendo la cantidad de gas que se está quemando. Además, el mayor valor de BTU de los LGN aumenta la temperatura de la llama de una corriente de gas natural quemada en antorcha. Una temperatura más alta produce más óxidos nitrosos (NO_x), por lo que al eliminar algunos o todos los LGN, las emisiones de NO_x serán menores. Adicionalmente, los LGN son valiosos componentes básicos para los fabricantes de productos químicos y tienen un valor significativamente mayor que el gas natural o el metano en sí. Los LGN recuperados pueden condensarse, almacenarse según sea necesario y transportarse por camión, ferrocarril u otros medios, lo que permite capturar el valor que, de lo contrario, se perdería al quemarlos en antorcha como componentes del gas natural.

15 La FIG. 1 muestra un esquema de una realización de la presente invención en donde el gas natural crudo 3 proveniente de un pozo de petróleo, un pozo de gas o un pozo de condensado se hace pasar a través de una unidad de separación 90 para eliminar algunos o todos los LGN 29 que forman una corriente de gas natural rica en metano 5 antes de la quema en antorcha 100. Los LGN se descargan 29 de la unidad de separación 90 y se recuperan individualmente o como una mezcla de gases (p. ej., como C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , etc.) o se licuan mediante un medio 60, y se recuperan individualmente o como mezcla de líquidos.

20 La FIG. 2 muestra un esquema de la unidad de separación 90 para el proceso representado en la FIG. 1. La unidad de separación 90 comprende una unidad de adsorción 10 que comprende un lecho de adsorción 2 que comprende un medio adsorbente que adsorbe los LGN para formar un medio adsorbente cargado y una unidad de regeneración 20 que comprende un medio para regenerar el medio adsorbente cargado 32 causando la liberación de LGN adsorbidos 33 a partir del medio de adsorción cargado y formando un medio adsorbente regenerado que puede ser transportado de vuelta 8 a la unidad de adsorción 10 para su reutilización.

25 El medio de separación 90 comprende un adsorbente. Los adsorbentes adecuados son sólidos que tienen una estructura microscópica. La superficie interna de tales adsorbentes está preferiblemente entre 100 y 2000 m^2/g , más preferiblemente entre 500 y 1500 m^2/g , y aún más preferiblemente 1000 y 1300 m^2/g . La naturaleza de la superficie interna del adsorbente en el lecho adsorbente es tal que los hidrocarburos de C_2 y más pesados se adsorben. El medio adsorbente es un adsorbente polimérico reticulado poroso o un polímero macroporoso parcialmente pirolizado. Preferiblemente, la superficie interna del adsorbente es no polar.

30 El método de la presente invención hace uso de un medio adsorbente para extraer LGN de una corriente de gas natural. El mecanismo por el cual el adsorbente polimérico macroporoso extrae los LGN de la corriente de gas natural es una combinación de adsorción y absorción; se cree al menos que el mecanismo dominante es la adsorción. Por consiguiente, los términos "adsorción" y "adsorbente" se usan a lo largo de esta memoria descriptiva, aunque esto se hace principalmente por conveniencia. La invención no se considera limitada a ningún mecanismo particular.

35 Cuando un medio adsorbente ha adsorbido cualquier cantidad de hidrocarburos C_2+ , se denomina "cargado". Cargado incluye un intervalo de adsorbancia desde un nivel bajo de hidrocarburos hasta y que incluye la saturación con hidrocarburos adsorbidos.

40 El término "macroporoso" se usa indistintamente en la técnica con "macrorreticular" y se refiere en general a poros con diámetros de aproximadamente 500 Å o mayores. Los "mesoporos" se caracterizan como poros de entre 50 Å y más grandes pero menores de 500 Å. Los "microporos" se caracterizan como poros de menos de 50 Å. La distribución por ingeniería de estos tipos de poros da lugar a las propiedades deseadas de alta capacidad de adsorción para los LGN y la facilidad de desorción de los LGN bajo modificaciones convenientes/prácticas del proceso de ingeniería química (aumento de la temperatura o presión reducida [vacío]). El proceso que da lugar a la distribución de microporos, mesoporos y macroporos se puede lograr de diversas maneras, incluida la formación del polímero en presencia de un diluyente inerte u otro porógeno para causar la separación de fases y la formación de microporos por reticulación posterior.

45 En una realización, el medio adsorbente usado en el método de la presente invención es un adsorbente polimérico macroporoso que es un adsorbente sintético polimérico reticulado diseñado para tener un área de superficie alta, un

alto volumen de poros y altas capacidades de adsorción, así como una distribución diseñada de macroporos, mesoporos y microporos.

Preferiblemente, el adsorbente polimérico macroporoso usado en la presente invención está hiperreticulado y/o tiene puentes de metileno que tiene las siguientes características: un área de superficie BET igual o mayor que 500 m²/g y preferiblemente igual o mayor que 1000 m²/g, y con un tamaño de partícula de 300 micras a 1500 micras, preferiblemente de 500 a 1200 micras.

Ejemplos de monómeros que pueden polimerizarse para formar adsorbentes poliméricos macroporosos útiles son estireno, alquilestirenos, haloestirenos, haloalquilestirenos, vinilfenoles, alcoholes vinilbencílicos, haluros de vinilbencilo y vinilnaftalenos. Entre los estirenos sustituidos se incluyen los compuestos orto-, meta- y parasustituidos. Los ejemplos específicos son estireno, viniltolueno, etilestireno, t-butilestireno y cloruro de vinilbencilo, incluidos los isómeros orto, meta y para de cualquier monómero de ese tipo cuya estructura molecular permita este tipo de isomerización. Otros ejemplos de monómeros son compuestos polifuncionales. Una clase preferida son los compuestos de polivinilideno, cuyos ejemplos son divinilbenceno, trivinilbenceno, dimetacrilato de etilenglicol, sulfuro de divinilo y divinilpiridina. Compuestos de polivinilideno preferidos son compuestos aromáticos de di- y trivinilo. Los compuestos polifuncionales también se pueden usar como reticulantes para los monómeros del primer grupo.

Un método preferido de preparación del adsorbente polimérico es hinchando el polímero con un agente de hinchamiento, a continuación reticulando el polímero en el estado hinchado, ya sea como la única reacción de reticulación o además de la reticulación realizada antes del hinchamiento. Cuando se usa un agente de hinchamiento, cualquier reacción de reticulación previa al hinchamiento se realizará con un reticulante suficiente para hacer que el polímero se hinche cuando se pone en contacto con el agente de hinchamiento en lugar de disolverse en el agente. El grado de reticulación, independientemente de la fase en la que se realice, también afectará a la porosidad del polímero, y se puede variar para lograr una porosidad particular. Dadas estas variaciones, la proporción de reticulante puede variar ampliamente, y no está restringida a intervalos particulares. Por consiguiente, el reticulante puede oscilar desde aproximadamente el 0,25 % del polímero hasta aproximadamente el 45 %. Generalmente, los mejores resultados se obtienen con un reticulante de aproximadamente un 0,75 % a aproximadamente un 8 % en relación con el polímero, constituyendo el monómero restante (sin reticulación) de aproximadamente un 92 % a aproximadamente un 99,25 % (todos los porcentajes son en peso).

Otros adsorbentes poliméricos macroporosos útiles en la práctica de esta invención son copolímeros de uno o más monómeros monoaromáticos con uno o más monómeros de monovinilideno no aromáticos. Ejemplos de este último son acrilato de metilo, metacrilato de metilo y acrilato de metiletilo. Cuando están presentes, estos monómeros no aromáticos constituyen preferiblemente menos de aproximadamente el 30 % en peso del copolímero.

El adsorbente polimérico macroporoso se prepara mediante técnicas convencionales, cuyos ejemplos se describen en diversas patentes de los Estados Unidos. Son ejemplos USP 4 297 220; 4 382 124; 4 564 644; 5 079 274; 5 288 307; 4 950 332; y 4 965 083.

Para los polímeros que se hinchan y después se reticulan en estado hinchado, la reticulación posterior al hinchamiento se puede lograr de varias maneras, que se describen con más detalle en las patentes citadas anteriormente. Un método es primero haloalquilar el polímero, después hincharlo y reticularlo haciendo reaccionar los restos haloalquilo con grupos aromáticos en cadenas vecinas para formar un puente de alquilo. La haloalquilación se logra por medios convencionales, un ejemplo de los cuales es hinchar primero el polímero en condiciones no reactivas con el agente de haloalquilación mientras se incluye un catalizador de Friedel-Crafts disuelto en el agente de haloalquilación. Una vez que el polímero se hincha, la temperatura se eleva a un nivel reactivo y se mantiene hasta que se produce el grado deseado de haloalquilación. Ejemplos de agentes de haloalquilación son clorometil metil éter, bromometil metil éter y una mezcla de formaldehído y ácido clorhídrico. Después de la haloalquilación, el polímero se hincha más por contacto con un agente de hinchamiento inerte. Los ejemplos son dicloroetano, clorobenceno, diclorobenceno, dicloruro de etileno, cloruro de metileno, dicloruro de propileno y nitrobenzoceno. También se puede disolver un catalizador de Friedel-Crafts en el agente de hinchamiento, ya que el catalizador se usará en la reacción de reticulación posterior. A continuación, la temperatura se eleva a un nivel que oscila entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 85 °C en presencia del catalizador, y la reacción de formación del puente continúa. Una vez que se completa la reacción de formación del puente, el agente de hinchamiento se elimina mediante extracción con disolvente, lavado, secado o una combinación de estos procedimientos.

La distribución del tamaño de poro y las propiedades relacionadas del adsorbente terminado pueden variar ampliamente y ningún intervalo particular es crítico para la invención. En la mayoría de las aplicaciones, los mejores resultados se obtendrán a una porosidad (volumen total de poros) dentro del intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 cc/g del polímero. Un intervalo preferido es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,3 cc/g. Dentro de estos intervalos, la cantidad aportada por los macroporos (es decir, los poros que tienen diámetros de 500 Å o mayores) oscilará preferiblemente entre aproximadamente 0,025 y aproximadamente 0,6 cc/g, y de la forma más preferible entre aproximadamente 0,04 y aproximadamente 0,5 cc/g. El área de superficie del

polímero, medida por métodos de adsorción de nitrógeno tal como el conocido método BET, estará en la mayoría de las aplicaciones dentro del intervalo de aproximadamente 150 a aproximadamente 2100 m²/g, y preferiblemente de aproximadamente 400 a aproximadamente 1400 m²/g. El diámetro de poro promedio oscilará con mayor frecuencia entre aproximadamente 10 Å y aproximadamente 100 Å.

5 La forma del adsorbente polimérico macroporoso tampoco es crítica y puede ser cualquier forma que sea capaz de contener y entrar en contacto con una corriente de aire comprimido que fluye. Se prefieren partículas y perlas granulares, que varían en tamaño desde aproximadamente 50 hasta aproximadamente 5000 micras, prefiriéndose particularmente un intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 3000 micras. El contacto con el adsorbente se puede lograr mediante configuraciones de flujo convencionales del gas, tales como las que se usan típicamente en lechos fluidizados o lechos compactos. El adsorbente también se puede incluir en un cartucho para facilitar su extracción y reemplazo y una trayectoria de flujo de gas más controlada, tal como el flujo radial.

10 El adsorbente polimérico macroporoso puede funcionar efectivamente en un amplio intervalo de condiciones operativas. La temperatura estará preferiblemente dentro de cualquier intervalo que no cause más condensación de vapores o cualquier cambio en la forma física o química del adsorbente. Las temperaturas operativas preferidas están dentro del intervalo de 5 °C a 75 °C, y de la forma más preferible de 10 °C a 50 °C. En general, el funcionamiento a temperatura ambiente o entre la temperatura ambiente y de 10 °C a 15 °C por encima de la temperatura ambiente proporcionará resultados satisfactorios. La presión de la corriente de gas natural que entra en el lecho adsorbente también puede variar ampliamente, extendiéndose preferiblemente desde 2 psig (115 kPa) a 1000 psig (7000 kPa). La presión generalmente será dictada por la unidad de la planta donde se usará el gas producto. Un intervalo de presión típico es de 100 psig (795 kPa) a 300 psig (2170 kPa). El tiempo de residencia de la corriente de gas natural en el lecho adsorbente generalmente oscilará entre 0,02 segundos y 5 segundos, y preferiblemente entre 0,3 segundos y 3,0 segundos. La velocidad espacial de la corriente de gas natural a través del lecho caerá a menudo dentro del intervalo de 0,03 metros (0,1 pies) por segundo a 1,52 metros (5 pies) por segundo, con un intervalo preferido de 0,09 metros (0,3 pies) por segundo a 0,91 metros (3 pies) por segundo. Finalmente, la humedad relativa puede tener cualquier valor de hasta el 100 %, aunque por conveniencia, el intervalo preferido de humedad relativa es de aproximadamente el 25 % a aproximadamente el 98 %.

15 Los adsorbentes poliméricos macroporosos usados en la presente invención descritos anteriormente en el presente documento se pueden usar para separar etano, propano, butano, pentano e hidrocarburos más pesados a partir de gases mixtos que contienen metano. Preferiblemente, los adsorbentes poliméricos macroporosos usados en la presente invención adsorben una cantidad igual o superior a 60 cm³ a TPE de propano por gramo de adsorbente a 35 °C y 500 mmHg de propano. Preferiblemente, los adsorbentes usados en la presente invención adsorben una cantidad igual o superior a 60 cm³ a TPE de n-butano por gramo de adsorbente a 35 °C y 100 mmHg de n-butano. Además, estos materiales se pueden desgasificar de propano o n-butano y después se pueden reabsorber una cantidad igual o mayor que 60 cm³ a TPE de propano por gramo de adsorbente a 35 °C y 500 mmHg de propano o reabsorber una cantidad mayor que 60 cm³ a TPE de n-butano por gramo de adsorbente a 35 °C y 100 mmHg de n-butano al menos una vez. Preferiblemente, los adsorbentes usados en la presente invención adsorben una cantidad igual o superior a 30 cm³ a TPE de etano por gramo de adsorbente a 35 °C y 600 mmHg de etano. Preferiblemente, los adsorbentes usados en la presente invención adsorben una cantidad igual o mayor que 100 cm³ a TPE de pentano por gramo de adsorbente a 35 °C y 50 mmHg de pentano. En otra realización, el medio adsorbente usado en la presente invención es un medio adsorbente polimérico macroporoso parcialmente pirolizado para extraer LGN de una corriente de gas natural. Los medios adsorbentes poliméricos macroporosos pirolizados son bien conocidos, por ejemplo, véase el documento USP 4 040 990. Partículas parcialmente pirolizadas, preferiblemente en forma de perlas o esferas, producidas por la descomposición controlada de un polímero sintético de porosidad inicial específica. En una realización preferida, las partículas pirolizadas se derivan de la descomposición térmica de las resinas de intercambio iónico macrorreticulares que contienen una estructura macroporosa.

20 En general, la pirólisis comprende someter el polímero de partida a temperaturas controladas durante períodos de tiempo controlados en ciertas condiciones ambientales. El objetivo principal de la pirólisis es la degradación térmica, a la vez que se eliminan de manera eficiente los productos volátiles producidos.

25 Las temperaturas máximas pueden variar desde aproximadamente 300 °C hasta aproximadamente 900 °C, dependiendo del polímero a tratar y la composición deseada de las partículas pirolizadas finales. Una temperatura más alta, p. ej., aproximadamente 700 °C y más alta da como resultado una degradación extensa del polímero con la formación de poros de tamaño de tamiz molecular en el producto.

30 Lo más deseable es que la descomposición térmica (denominada alternativamente "pirólisis" o "tratamiento térmico") se realice en una atmósfera inerte compuesta, por ejemplo, de argón, neón, helio, nitrógeno o similares, usando perlas de polímero sintético macrorreticular sustituido con un resto de fijación de carbono que permite que el polímero se carbonice sin fusionarse para retener la estructura macrorreticular y proporcionar un alto rendimiento de carbono. Entre los restos de fijación de carbono adecuados se encuentran sulfonato, carboxilo, amina, halógeno, oxígeno, sales de sulfonato, sales de carboxilato y sales de amina cuaternaria. Estos grupos se introducen en el polímero de partida mediante técnicas convencionales bien conocidas, tales como las reacciones usadas para funcionalizar polímeros para la producción de resinas de intercambio iónico. Los restos de fijación de carbono también pueden producirse embebiendo un precursor reactivo de los mismos en los poros del polímero

macrorreticular, que inmediatamente o durante el calentamiento, unen químicamente los restos de fijación de carbono al polímero. Los ejemplos de estos últimos precursores reactivos incluyen ácido sulfúrico, agentes oxidantes, ácido nítrico, ácidos de Lewis, ácido acrílico y similares.

5 Las temperaturas adecuadas para poner en práctica el proceso de pirólisis están generalmente dentro del intervalo de 300 °C a aproximadamente 900 °C, aunque pueden ser adecuadas temperaturas más altas dependiendo del polímero a tratar y la composición deseada del producto pirolizado final. A temperaturas superiores a aproximadamente 700 °C, el polímero de partida se degrada ampliamente con la formación de poros de tamaño de tamiz molecular en el producto, es decir, de dimensión crítica promedio de 4 Å a 6 Å, produciendo una clase preferida de adsorbentes para uso en el método de la invención. A temperaturas más bajas, los poros formados
10 térmicamente por lo general varían desde 6 Å hasta tanto como 50 Å en tamaño crítico promedio. Un intervalo preferido de temperaturas de pirólisis está entre aproximadamente 400 °C y 800 °C. Como se explicará más detalladamente a continuación, el control de temperatura es esencial para producir un material parcialmente pirolizado que tenga la composición, área de superficie, estructuras de poros y otras características físicas del producto deseado. La duración del tratamiento térmico es relativamente poco importante, ya que se permite un
15 tiempo de exposición mínimo a la temperatura elevada.

Se puede producir una amplia gama de resinas pirolizadas variando la porosidad y/o la composición química del polímero de partida y también variando las condiciones de descomposición térmica. En general, las resinas parcialmente pirolizadas usadas en la invención tienen una relación de carbono a hidrógeno de 1,5:1 a 20:1, preferiblemente de 2,0:1 a 10:1, mientras que el carbón activado normalmente tiene una relación C/H mucho más alta, al menos más de 30:1 (Carbon and Graphite Handbook, Charles L. Mantell, Interscience Publishers, N.Y. 1968, pág. 198). Las partículas del producto contienen al menos 85 % en peso de carbono, siendo el resto principalmente hidrógeno, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, nitrógeno, oxígeno, azufre, cloro, etc., derivados del polímero o del grupo funcional (resto de fijación de carbono) contenidos en el mismo e hidrógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno, metales alcalinos, metales de transición, metales alcalinotérreos y otros elementos introducidos en los poros del
20 polímero como componentes de una carga (pueden servir como un catalizador y/o grupo de fijación de carbono o tener algunos otro propósito funcional).

La estructura de poros del producto final debe contener al menos dos conjuntos distintos de poros de diferente tamaño promedio, es decir, distribución multimodal de poros. Los poros más grandes se originan a partir del material de partida resinoso macroporoso que preferiblemente contiene macroporos que oscilan entre 50 Å y 100 000 Å en dimensión crítica promedio. Los poros más pequeños, como se mencionó anteriormente, generalmente varían en tamaño desde 4 Å hasta 50 Å, dependiendo en gran medida de la temperatura máxima durante la pirólisis. Dicha distribución multimodal de poros se considera una característica nueva y esencial de la composición usada en la invención.
30

Los polímeros parcialmente pirolizados usados en la invención tienen un área superficial relativamente grande como resultado de la macroporosidad del material de partida y los poros más pequeños desarrollados durante la pirólisis. En general, el área de superficie total medida por la adsorción de nitrógeno varía entre aproximadamente 50 y 1500 m²/gramo. De esto, los macroporos aportarán normalmente de 6 a 700 m²/gramo, preferiblemente de 6 a 200 m²/g, según lo calculado por las técnicas de intrusión de mercurio, con el resto aportado por el tratamiento térmico. Los polímeros libres de poros, como las resinas de tipo "gel" que se han sometido a un tratamiento térmico en la técnica anterior, no aportan los poros grandes esenciales a los adsorbentes usados en la invención ni rinden con la eficacia de los polímeros pirolizados descritos en el presente documento.
40

La duración de la pirólisis depende del tiempo necesario para eliminar los compuestos volátiles del polímero en particular y las características de transferencia de calor del método seleccionado. En general, la pirólisis es muy rápida cuando la transferencia de calor es rápida, p. ej., en un horno donde se piroliza un lecho poco profundo de material, o en un lecho fluidizado. Para evitar que se queme el polímero pirolizado, normalmente la temperatura del polímero se reduce a no más de 400 °C, preferiblemente no más de 300 °C, antes de que el material pirolizado se exponga al aire. El método de funcionamiento más deseable consiste en calentar rápidamente a la temperatura máxima, mantener la temperatura al máximo durante un corto período de tiempo (en el orden de 0 a 20 minutos) y después reducir rápidamente la temperatura a temperatura ambiente antes de exponer la muestra a aire. Los productos para uso en el método de la invención se han producido mediante este método preferido calentando a 800 °C y enfriando en un período de 20 a 30 minutos. Los períodos de mantenimiento más largos a temperaturas elevadas también son satisfactorios, ya que no parece ocurrir una descomposición adicional a menos que la temperatura se incremente.
45

Los gases activadores, tales como CO₂, NH₃, O₂, H₂O o sus combinaciones en pequeñas cantidades, tienden a reaccionar con el polímero durante la pirólisis y, por lo tanto, aumentan el área de superficie del material final. Tales gases son opcionales y pueden usarse para obtener características especiales de los adsorbentes.
50

Los polímeros de partida que se pueden usar para producir las resinas pirolizadas para uso en el método de la invención incluyen homopolímeros o copolímeros macrorreticulares de uno o más monómeros monoetilénicamente o polietilénicamente insaturados o monómeros que pueden reaccionar por condensación para producir polímeros y copolímeros macrorreticulares. Las resinas macrorreticulares usadas como precursoras en la formación de
60

polímeros macrorreticulares tratados térmicamente no se reivindican como nuevas composiciones de materia en sí mismas. Cualquiera de los materiales conocidos de este tipo con un resto de fijación de carbono apropiado es adecuado. Los monómeros preferidos son aquellos materiales alifáticos y aromáticos que están etilénicamente insaturados.

5 Los ejemplos de monómeros monoetilénicamente insaturados adecuados que se pueden usar para fabricar la resina macrorreticular granular incluyen: ésteres de ácido acrílico y metacrílico tales como metilo, etilo, 2-cloro etilo, propilo, isobutilo, isopropilo, butilo, terc-butilo, sec-butilo, etilhexilo, amilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, ciclohexilo, isobornilo, bencilo, fenilo, alquilfenilo, etoximetilo, etoxietilo, etoxipropilo, propoximetilo, propoxietilo, propoxipropilo, etoxifenilo, etoxibencilo, etoxiciclohexilo, hidroxietilo, hidroxipropilo, etileno, propileno, isobutileno, diisobutileno, 10 estireno, etilvinilbenceno, viniltolueno, cloruro de vinilbencilo, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, cloruro de vinilideno, dicitropentadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, diacetona acrilamida, monómeros funcionales como vinilbenceno, ácido sulfónico, vinil ésteres, incluidos acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, laurato de vinilo, vinil cetonas incluyendo vinil metil cetona, vinil etil cetona, vinil isopropil cetona, vinil n-butil cetona, vinil hexil cetona, vinil octil cetona, metil isopropenil cetona, vinilaldehídos incluyendo acroleína, 15 metacroleína, crotonaldehído, vinil éteres incluyendo vinil metil éter, vinil etil éter, vinil propil éter, vinil isobutil éter, compuestos de vinilideno incluyendo bromuro de cloruro de vinilideno o bromocloruro, también los semi-ésteres neutros o semiácidos correspondientes o diácidos libres de los ácidos dicarboxílicos insaturados, incluyendo ácidos itacónico, citracónico, aconítico, fumárico y maleico, acrilamidas sustituidas, tales como N-monoalquilo, -N,N-dialquilo y N-dialquilaminoalquilacrilamidas o metacrilamidas, donde los grupos alquilo pueden tener de uno a dieciocho átomos de carbono, tales como metil, etil, isopropil, butil, hexil, ciclohexil, octil, dodecil, hexadecil y octadecil aminoalquil ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como acrilatos y metacrilatos de beta-dimetilaminoetilo, beta-dietilaminoetilo o 6-dimetilaminohexilo, metacrilatos de alquiltioetilo y metacrilatos de 20 etiltioetilo, vinilpiridinas, tales como 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, y así sucesivamente.

25 En el caso de los copolímeros que contienen metacrilato de etiltioetilo, los productos pueden oxidarse a, si se desea, el correspondiente sulfóxido o sulfona.

Los monómeros polietilénicamente insaturados que normalmente actúan como si tuvieran solo uno de tales grupos insaturados, tales como isopreno, butadieno y cloropreno, se pueden usar como parte de la categoría monoetilénicamente insaturada.

30 Entre los ejemplos de compuestos polietilénicamente de insaturados se incluyen: divinilbenceno, divinilpiridina, divinilnaftalenos, dialilftalato, diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilpropano, divinilsulfona, polivinil o polialil éteres de glicol, de glicerol, de pentaeritritol, de dietilenglicol, de monotio o ditió-derivados de glicoles y de resorcinol, divinilcetona, divinilsilfida, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, succinato de dialilo, carbonato de dialilo, malonato de dialilo, oxalato de dialilo, adipato de dialilo, sebacato de dialilo, sebacato de divinilo, tartrato de dialilo, silicato de dialilo, tricarbaliato de trialilo, aconitato de trialilo, citrato de 35 trialilo, fosfato de trialilo, N,N'-metilendimetacrilamida, N,N'-etilendimetacrilamida, N,N'-etilendiacrilamida, trivinilbenceno, trivinilnaftalenos y polivinilantracenos.

Una clase preferida de monómeros de este tipo son las moléculas aromáticas etilénicamente insaturadas tales como estireno, vinilpiridina, vinilnaftaleno, viniltolueno, fenilacrilato, vinilxilenos y etilvinilbenceno.

40 Los ejemplos de compuestos polietilénicamente insaturados preferidos incluyen divinilpiridina, divinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno, alquildivinilbencenos que tienen de 1 a 4 grupos alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo de benceno, y alquiltrivinilbencenos que tienen de 1 a 3 grupos alquilo de 1 a 2 átomos de carbono sustituidos en el núcleo del benceno. Además de los homopolímeros y copolímeros de estos monómeros de poli(vinil)benceno, uno o más de ellos pueden copolimerizarse con hasta el 98 % (en peso de la mezcla total de monómeros) de (1) monómeros monoetilénicamente insaturados, o (2) monómeros polietilénicamente insaturados 45 distintos de los poli(vinil)bencenos que se acaban de definir, o (3) una mezcla de (1) y (2). Ejemplos de los di- y trivinilbencenos sustituidos con alquilo son los diversos viniltoluenos, el diviniletilbenceno, 1,4-divinil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 1,3,5-trivinil-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-divinilo, 2,3,6-trietilbenceno, 1,2,4-trivinil-3,5-dietilbenceno, 1,3,5-trivinil-2-metilbenceno.

Los más preferidos son los copolímeros de estireno, divinilbenceno y etilvinilbenceno.

50 Los ejemplos de monómeros de condensación adecuados incluyen: (a) ácidos dibásicos alifáticos tales como ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido 1,1-ciclobutanodicarboxílico, etc.; (b) diaminas alifáticas tales como piperazina, 2-metilpiperazina, cis,cis-bis(4-aminociclohexil)metano, metaxilendiamina, etc.; (c) glicoles tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, etc.; (d) biscloroformiatos tales como bis-cloroformiato de cis y trans-1,4-ciclohexilo, 2,2,2,4-tetrametil-1,3-ciclobutilbiscloroformiato y biscloroformiatos de otros glicoles 55 mencionados anteriormente, etc.; (e) hidroxiaácidos tales como ácido salicílico, ácido m- y p-hidroxibenzoico y lactonas, derivados de los mismos tales como propiolactonas, valerolactonas, caprolactonas, etc.; (f) diisocianatos tales como cis y trans-ciclopropano-1,2-diisocianato, cis y trans-ciclobutano-1-2-diisocianato, etc.; (g) diácidos aromáticos y sus derivados (los ésteres, anhídridos y cloruros de ácido) tales como ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, dimetilftalato, etc.; (h) diaminas aromáticas tales como bencidina, 4,4'-

metilendiamina, bis(4-aminofenil)éter, etc.; (i) bisfenoles tales como bisfenol A, bisfenol C, bisfenol F, fenoltaleína, recorcinol, etc.; (j) bis (cloroformiatos) de bisfenol, tales como bis(cloroformiato de bisfenol A), bis (cloroformiato) de 4,4'- dihidroxibenzofenona, etc.; (k) compuestos de carbonilo y tiocarbonilo tales como formaldehído, acetaldehído, tioacetona acetona, etc.; (l) fenol y derivados tales como fenol, alquilfenoles, etc.; (m) agentes de reticulación polifuncionales tales como ácidos tri o polibásicos tales como ácido trimelítico, tri o polioles tales como glicerol, tri o poliaminas tales como dietilentriamina; y otros monómeros de condensación y mezclas de los anteriores.

Las resinas de intercambio iónico producidas a partir de monómeros aromáticos y/o alifáticos proporcionan una clase preferida de polímeros de partida para la producción de adsorbentes porosos. La resina de intercambio iónico también puede contener un grupo funcional seleccionado de catión, anión, base fuerte, base débil, ácido sulfónico, ácido carboxílico, que contiene oxígeno, halógeno y mezclas de los mismos. Además, tales resinas de intercambio iónico pueden contener opcionalmente un agente oxidante, una sustancia reactiva, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido acrílico, o similares que llenan al menos parcialmente los macroporos del polímero antes del tratamiento térmico.

El polímero sintético puede impregnarse con una carga tal como negro de humo, carbón, hueso carbonizado, serrín u otro material carbonoso antes de la pirólisis. Tales cargas proporcionan una fuente económica de carbono que se puede añadir en cantidades de hasta aproximadamente el 90 % en peso del polímero.

Los polímeros de partida, cuando las resinas de intercambio iónico, pueden contener opcionalmente una variedad de metales en su forma atómicamente dispersa en los sitios iónicos. Estos metales pueden incluir hierro, cobre, plata, níquel, manganeso, paladio, cobalto, titanio, circonio, sodio, potasio, calcio, cinc, cadmio, rutenio, uranio y tierras raras tales como lantano. Utilizando el mecanismo de intercambio iónico, el experto en la técnica puede controlar la cantidad de metal que se incorporará, así como la distribución.

Aunque la incorporación de metales en las resinas es principalmente para ayudar a su capacidad de servir como agentes catalíticos, los adsorbentes útiles también pueden contener metal.

Los polímeros sintéticos, resinas de intercambio iónico, ya sea en forma de ácido, base o sal metálica, están disponibles en el mercado.

El adsorbente de polímero macroporoso parcialmente pirolizado usado en la presente invención descrito anteriormente en el presente documento puede absorber más de 25 cm³ a TPE de etano por gramo de adsorbente a 35 °C y 200 mmHg de etano y más de 30 cm³ a TPE de propano por gramo de adsorbente a 35 °C y 100 mmHg de propano. Además, estos materiales se pueden desgasificar de etano o propano y después se pueden reabsorber más de 25 cm³ a TPE de etano por gramo de adsorbente a 35 °C y 200 mmHg de etano, o se pueden reabsorber más de 30 cm³ a TPE de propano por gramo de adsorbente a 35 °C y 100 mmHg de propano una o más veces.

El proceso de separación de la invención comprende hacer pasar una corriente de gas natural a través de un lecho adsorbente cargado con el o los adsorbentes descritos. Preferiblemente, el etano y/o el propano y/o el butano y/o el pentano y/o los hidrocarburos más pesados, que se adsorben selectivamente, pueden desorberse fácilmente disminuyendo la presión o aumentando la temperatura del lecho adsorbente, lo que da como resultado un adsorbente regenerado. El adsorbente así regenerado se puede reutilizar como un adsorbente para la separación de etano y/o propano y/o butano y/o pentano y/o hidrocarburos más pesados de la corriente de gas natural.

Los procesos y aparatos discontinuos, semicontinuos y continuos para separar los LGN de las corrientes de alimentación de gas natural son bien conocidos. La **FIG. 2** representa una realización de un proceso de separación de la presente invención. La unidad de separación **90** comprende una unidad de adsorción **10** y una unidad de regeneración **20**. El proceso de separación comprende las etapas de (a) hacer pasar una corriente de alimentación de gas natural **3** a través de una unidad de adsorción **10** que comprende un lecho adsorbente **2** que comprende un medio adsorbente que adsorbe hidrocarburos más pesados (C₂, C₃, C₄, C₅, etc.) para obtener un producto de gas natural rico en metano **5** que después se quema en antorcha **100**, (b) transportar **11** adsorbente cargado con hidrocarburos más pesados de la unidad de adsorción **10** a una unidad de regeneración **20** que comprende un medio **32** para regenerar el medio adsorbente cargado, causando la liberación de los hidrocarburos más pesados **33** del medio adsorbente cargado y formar un medio adsorbente regenerado **23**, (c) en donde el medio adsorbente regenerado **23** se transporta **8** de vuelta a la unidad de adsorción **10** para su reutilización, y d) los hidrocarburos más pesados liberados **33** se descargan **29**, para ser recuperados individualmente o como una mezcla de gases (p. ej., como C₂, C₃, C₄, C₅, etc.) o licuados por un medio **60**, y recuperados individualmente o como una mezcla de líquidos.

Aunque una realización preferida particular de la invención se describe en las **FIG. 3** y **4** para fines ilustrativos, se reconocerá que las variaciones o modificaciones del proceso descrito están dentro del alcance de la presente invención.

La etapa de adsorción y/o la etapa de regeneración del proceso de la presente invención pueden operar como un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo, un proceso continuo o una combinación de los mismos. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, tanto la etapa de adsorción como la etapa de regeneración pueden operar en el modo discontinuo. En otra realización de la presente invención, tanto la etapa de adsorción como la

etapa de regeneración pueden operar en el modo semicontinuo. En otra realización más de la presente invención, tanto la etapa de adsorción como la etapa de regeneración pueden operar en el modo continuo.

Como alternativa, en una realización de la presente invención, la etapa de adsorción puede operar en modo discontinuo, semicontinuo o continuo, mientras que la etapa de regeneración opera en un modo diferente al de la etapa de adsorción. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, la etapa de adsorción puede operar en un modo discontinuo, mientras que la etapa de regeneración opera en un modo continuo. En otra realización de la presente invención, la etapa de adsorción puede operar en un modo continuo, mientras que la etapa de regeneración opera en un modo continuo. Todas las combinaciones posibles de modos discontinuos, semicontinuos y continuos para la etapa de adsorbente y la etapa de regeneración se consideran dentro del alcance de la presente invención.

La adsorción es, en muchas situaciones, un proceso reversible. La práctica de eliminar los volátiles de un medio de adsorción se puede lograr reduciendo la presión sobre el medio, el calentamiento o la combinación de presión reducida y calentamiento. En cualquier caso, el resultado deseado es revolatilizar los vapores atrapados y, posteriormente, eliminarlos del adsorbente para que pueda reutilizarse para capturar productos volátiles adicionales. Preferiblemente, el medio de adsorción de la presente invención cuando se regenera, desorbe gases adsorbidos en una cantidad igual o superior al 75 por ciento de la cantidad adsorbida, más preferiblemente igual o superior al 85 por ciento, más preferiblemente igual o superior al 90 por ciento, más preferiblemente igual o superior al 95 por ciento, más preferiblemente igual o superior al 99 por ciento y de la forma más preferible virtualmente todos los LGN adsorbidos.

Los medios tradicionales de calentamiento del medio adsorbente con el fin de eliminar los volátiles adsorbidos que utilizan sistemas de calefacción convencionales tales como el gas caliente (aire o gas inerte) o los intercambiadores de calor radiante de contacto son adecuados para uso en el presente proceso de separación de LGN como parte de la etapa de regeneración del medio adsorbente.

Preferiblemente, el proceso de separación de LGN de la presente invención emplea un sistema de calentamiento por microondas como parte de la etapa de regeneración del medio adsorbente. Dicho sistema de calentamiento por microondas proporciona un sistema de calentamiento y un método para eliminar los volátiles del medio adsorbente con mayor eficiencia térmica a un coste reducido.

Con referencia a las **FIG. 3** y **4**, se muestra otra realización del método de la presente invención en donde una unidad de separación de LGN **90** comprende una unidad de adsorción **10** que tiene un tanque de adsorción **1** que contiene un lecho adsorbente **2** que comprende el medio de adsorción descrito en el presente documento.

La corriente de gas natural entra en la unidad de adsorción **10** a través de la tubería **3** en la parte inferior del tanque de adsorción **1** y pasa **4** a través del lecho adsorbente **2**. El lecho de adsorción **2** comprende un medio adsorbente que puede adsorber C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , e hidrocarburos más pesados a partir de la corriente de alimentación de gas natural. La temperatura de entrada de la unidad de adsorción **10** puede variar de 5 a 100 °C, preferiblemente de 15 a 80 °C, y más preferiblemente de 20 a 70 °C. Se pueden usar presiones de 96 a 9653 kPa (14 a 1400 psia), preferiblemente de 4137 a 8274 kPa (600 a 1200 psia), y más preferiblemente de 5516 a 6895 kPa (800 a 1000) psia. Una corriente de producto de gas natural rico en metano, un contenido de hidrocarburos pesados enormemente reducido respecto a la corriente de alimentación de gas natural sale del lecho adsorbente **2** y sale de la parte superior del tanque de adsorción **1** a través de la tubería **5**. La corriente de gas natural **5** rica en metano se transporta para ser quemada en antorcha **100**.

Como se ve en la **FIG. 4**, a medida que el medio de adsorción se carga con LGN, pasa a través del fondo del tanque de adsorción **1** a través de un mecanismo de transporte **9** a través de la tubería **11** a una unidad de regeneración por microondas **20** que tiene un tanque de regeneración **21** y un sistema de calentamiento por microondas **32**. Las temperaturas operativas del sistema de calentamiento por microondas **32** pueden variar de 105 a 350 °C, preferiblemente de 140 a 250 °C, y más preferiblemente de 145 a 200 °C. Se pueden usar presiones de 138 a 4137 kPa (20 a 600 psia), preferiblemente de 689 a 2758 kPa (100 a 400 psia), y más preferiblemente de 1034 a 1379 kPa (150 a 200 psia). La fuente de energía de microondas **30** calienta el medio adsorbente **2** en el sistema de calentamiento por microondas **32**, lo que hace que los LGN se vaporicen **33**.

El sistema de calentamiento por microondas **32** puede irradiar un medio adsorbente cargado para desorber los materiales volátiles. La irradiación del medio adsorbente con radiación de microondas puede proporcionar una alternativa económica y térmicamente eficiente para calentar materiales adsorbentes para eliminar los compuestos volátiles adsorbidos a partir del adsorbente. La energía de radiación de microondas se puede aplicar a un adsorbente sin calentar un gas, y puede transferir efectivamente la energía térmica a adsorbentes específicos a través de trayectorias de más de 0,30 metros (12 pulgadas). Para lograr este método de calentamiento del medio adsorbente, el aparato para aplicar o generar la radiación de microondas para un dispositivo de calentamiento debe construirse de tal manera que permita un calentamiento uniforme del adsorbente, y para minimizar o eliminar cualquier reflejo de la radiación de vuelta a la fuente de energía de microondas **30**. El sistema de calentamiento por microondas **32** puede incluir un aparato de calentamiento y un sistema de calentamiento o radiación (no mostrado en la **FIG. 4**), y opcionalmente un sistema de gas de purga **24**. El aparato de calentamiento puede acoplarse a y estar

en comunicación con el sistema de radiación para recibir la energía térmica generada por el sistema de radiación, tal como radiación de microondas o energía electromagnética, y con el sistema de gas de purga **24** para recibir un gas de purga para ayudar a la eliminación de sustancias volátiles del adsorbente.

5 Los LGN se extraen del tanque de regeneración **21** a través de un puerto de succión **28** a través de un sistema de evacuación al vacío **40**. El tanque de regeneración **21** puede equiparse opcionalmente con un sistema de gas de purga **24** en donde el gas de purga, por ejemplo nitrógeno, entra a través de la tubería **22** y se dispersa **25** en el fondo del tanque de regeneración **21**.

10 El medio adsorbente regenerado **23** se deja pasar desde el fondo del tanque de regeneración **21** a través de la tubería **26** y después se devuelve al tanque de adsorción **1**. Una parte del gas natural rico en metano proveniente de la parte superior del tanque adsorbente **1** se hace circular mediante la tubería **6** a través del soplador **7** para transportar el medio de adsorción regenerado **23** a través de la tubería **8** para una vez más adsorber los LGN a partir del gas natural **3**.

15 Los LGN extraídos al vacío del tanque de regeneración **21** pasan a través del sistema de extracción al vacío **40** a través de un sistema de compresión de gas **50** y se introducen en un condensador **60** donde los LGN se condensan, se separan opcionalmente y se descargan como una mezcla de LGN o fracciones individuales de etano, propano, butano, pentano y/o hidrocarburos más pesados en uno o más tanques **73, 74, 75** y/o **76**. Los LGN descargados pueden ser recuperados, licuados, almacenados y/o transportados por camión, ferrocarril, barco, o cualquier otro medio conveniente. Cualquier metano que llegue al condensador se recicla al tanque de adsorción **1** a través de la tubería **61** y cualquier otro gases, gas de purga, agua y/o contaminantes se pueden separar a través de la tubería **62** para recuperarlos o quemarlos en antorcha junto con la corriente de gas natural rica en metano **5**.

20 En una realización de la presente invención, el proceso de separación de LGN **90** es un proceso continuo con regeneración continua de medio adsorbente. Por ejemplo, en la **FIG. 4** hay una válvula **12** en la tubería **11** entre el tanque adsorbente **1** y el tanque de regeneración **21** y una válvula **27** en la tubería **26** entre el tanque de regeneración **21** y el tanque de recolección **17**. Las válvulas **12** y **27** están sincronizadas para permitir la retención del medio de adsorción cargado desde el tanque de adsorción **1** mientras el medio de adsorción se regenera en la unidad regeneradora **20**. Cuando el medio de adsorción se regenera en el de regenerador **21**, la válvula **27** permite que el medio de adsorción regenerado **23** salga del tanque regenerador **21** y sea transportados de vuelta al tanque de adsorción **1**. A continuación, la válvula **12** permite que el medio de adsorción cargado entre en el tanque regenerador **21** para regenerarse. Este proceso se repite y permite una regeneración continua del medio de adsorción.

25 En otra realización de la presente invención, el proceso de separación de LGN **90** es un proceso discontinuo con regeneración de medio adsorbente discontinua. Por ejemplo, en la **FIG. 4** hay un tanque de retención **13** entre el tanque de adsorción **1** y el tanque de regeneración **21**. Cuando el medio adsorbente **2** está cargado, todo él se transporta desde el tanque de adsorción **1** a través del mecanismo de transporte **9** y la tubería **11** hasta el tanque de retención **13**. El contenido del tanque de retención **13** después se transporta a través de la tubería **15** al tanque de regeneración **21** donde el medio adsorbente cargado se regenera y se devuelve al tanque adsorbente **1** donde se usa hasta que se carga y se repite el proceso.

30 Preferiblemente, el adsorbente usado en el método de la presente invención cuando se carga con hidrocarburos, se regenera usando un sistema de regeneración por microondas, por ejemplo, como se muestra en la **FIG. 4**. Preferiblemente, el sistema de regeneración por microondas puede funcionar en un proceso discontinuo, semicontinuo o continuo. Una ventaja de usar un sistema de microondas junto con los adsorbentes en la presente invención es que permite que las microondas minimicen el calentamiento del medio, pero maximicen el calentamiento de los LGN para estimular la desorción. Como tal, tiene los beneficios de ser operativamente más simple que los sistemas de regeneración tradicionales y reduce los efectos del calor sobre el propio material adsorbente. Además, cuando este proceso de desorción se usa junto con un proceso de adsorción continuo, como un lecho compacto móvil o un dispositivo similar, la eliminación de hidrocarburos se puede adaptar de manera cercana a la composición del gas de alimentación, de modo que el gas recuperado pueda tener una pureza mejorada y, cuando está presente, reduzca la carga en el aparato enfriador posterior, lo que permite su recuperación y su posterior transporte como un líquido.

50 Ejemplos

Una descripción de las materias primas usadas en los ejemplos es la siguiente.

55 El ejemplo 1 es un adsorbente polimérico reticulado poroso que tiene una elevada área de superficie igual o superior a 1000 m²/g fabricado a partir de un copolímero macroporoso de un monómero monovinilaromático y un monómero de reticulación, donde el copolímero macroporoso se ha reticulado posteriormente en estado hinchado en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts;

El ejemplo 2 es un adsorbente polimérico reticulado poroso que tiene un área de superficie igual o superior a 1000 m²/g fabricado a partir de un copolímero macroporoso de un monómero

monovinilaromático y un monómero de reticulación, donde el copolímero macroporoso se ha reticulado posteriormente en estado hinchado en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts con una encapsulación posterior de los grupos clorometilo residuales con compuestos aromáticos hidrófobos, dando como resultado un medio que tiene mayor hidrofobicidad; y

5 El ejemplo 3 es un polímero macroporoso parcialmente pirolizado de un monómero monovinilaromático y un monómero de reticulación que ha sido sulfonado.

Las propiedades de capacidad y de ruptura de adsorción se determinan para el ejemplo 1 y el ejemplo 2 como sigue:

Capacidad de adsorción

Metano, etano, propano y butano:

10 Para analizar el metano (Sigma-Aldrich, 99,0 %), etano (Sigma-Aldrich, 99,99), propano (Sigma-Aldrich, 99,97 %) y butano (Matheson Tri-Gas, 99,9 %) se usa un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de Micromeritics, adsorción a 308 K. Antes del análisis, el adsorbente polimérico macroporoso que se está probando (de 0,3 a 0,5 gramos) se desgasifica en un tubo en U de cuarzo a 423 K bajo vacío a una presión inferior a 5 μ mHg durante 12 horas. Los puntos de presión se toman entre 5 y 600 mmHg con un intervalo de equilibrio de 45
15 segundos. A continuación, las muestras se evacúan al vacío durante 1 hora antes de repetir los puntos de presión.

Pentano:

20 Para analizar la adsorción de pentano estático a 273 K se usa un analizador de área superficial y porosidad ASAP 2020 de Micromeritics equipado con la opción de introducción de vapor con control de temperatura de doble zona. Se usa una mezcla de etilenglicol/agua contenida dentro de un enfriador/rociador como control de temperatura para la muestra. El pentano (Sigma-Aldrich, anhidro, ≥ 99 %) se coloca en un recipiente de cuarzo ubicado en el horno de vapor de temperatura regulada que se controla a 308 K. Antes del análisis con pentano, el adsorbente polimérico macroporoso que se está probando se desgasifica en un tubo de cuarzo a 373 K al vacío hasta una presión inferior a 5 μ mHg durante al menos 12 horas. Los puntos de presión relativa se toman entre $0,005 < P/P_0 < 0,50$. Se calculó que la presión de saturación, P_0 , era 183,526 mmHg en función de las propiedades de adsorción del pentano y la
25 temperatura del baño de análisis.

Las FIG. 5 y 6 muestran las isotermas de adsorción inicial y repetida para butano para el ejemplo 1 y el ejemplo 2, respectivamente.

La FIG. 7 muestra las isotermas de adsorción iniciales y repetidas para propano para el ejemplo 3.

30 Las FIG. 8, 9 y 10 muestran las isotermas de adsorción para etano (C_2), propano (C_3), butano (C_4) y pentano (C_5) para los ejemplos 1, 2 y 3, respectivamente.

Ruptura de adsorción

35 Los datos de la curva de ruptura para el adsorbente polimérico macroporoso se determinan usando GC/espectrómetro de masa (espec. de masa). El GC/espec. de masa se calibra y después se carga una muestra de 40 g en la columna de muestra. Se analiza un gas mixto que comprende una relación de $CH_4/C_2H_6/C_3H_8/C_4H_{10}$ a 40/40/40/40 centímetros cúbicos estándar por minuto (CCEM). Se inicia el flujo de gas. Este flujo evita el lecho compacto (es decir, la columna). El sistema se deja equilibrar durante 2 horas. El gas de la derivación es analizado por la especificación de masa. Después de un retraso de dos minutos, la válvula de tres vías se abre para permitir que el gas mezclado entre en la columna de lecho compacto. Se registran los datos para el análisis de espec. de masa del gas mixto que sale de la columna de lecho compacto. Se permite que el sistema funcione hasta que los
40 cuatro gases se hayan analizado en el espec. de masa y se hayan registrado. La tabla 1 enumera los tiempos de ruptura para cada gas.

Tabla 1

Medio adsorbente polimérico	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Peso, g	40	40	40
Volumen, cc	109	130	71
Densidad aparente, g/cc	0,37	0,31	0,56
Ruptura de metano, min	5,2	6	6,3
Ruptura de etano, min	13,2	16,5	11,1
Ruptura de propano, min	27,3	33,2	16,4
Ruptura de butano, min	64	81,4	31,9

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para separar y recuperar algunos o todos los líquidos de gas natural (LGN): etano, propano, butano, pentano o hidrocarburos más pesados a partir de una corriente de alimentación de gas natural formando un suministro de gas natural rico en metano y después quemando en antorcha dicho suministro de gas natural rico en metano, en donde los LGN se separan de la corriente de alimentación de gas natural por medio de una unidad de separación de LGN (90), en donde la unidad de separación de LGN (90) comprende:
- (i) una unidad de adsorción (10) que comprende un lecho de adsorción (2) que comprende un medio adsorbente que adsorbe LGN para formar un medio adsorbente cargado y
- 10 (ii) una unidad de regeneración (20) que comprende un medio (32) para regenerar medio adsorbente cargado causando la liberación de LGN adsorbidos a partir del medio adsorbente cargado y formando medio adsorbente regenerado en donde el método comprende las etapas de:
- (a) hacer pasar la corriente de alimentación de gas natural a través de la unidad de adsorción (10) generando el adsorbente cargado con LGN y un suministro de gas natural rico en metano,
- 15 (b) transportar el adsorbente cargado con LGN desde la unidad de adsorción (10) a la unidad de regeneración (20),
- (c) regenerar el adsorbente cargado con LGN liberando los LGN adsorbidos a partir del medio adsorbente cargado y formando un medio adsorbente regenerado,
- (d) transportar el medio adsorbente regenerado de vuelta a la unidad de adsorción (10) para su reutilización,
- 20 (e) recuperar los LGN liberados,
- y
- (f) quemar en antorcha el suministro de gas natural rico en metano,
- en donde el medio de adsorción es un adsorbente polimérico reticulado poroso, un polímero macroporoso parcialmente pirolizado,
- 25 o mezclas de los mismos.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de alimentación de gas natural proviene de un pozo de petróleo, un pozo de gas o un pozo de condensado.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el medio de adsorción cargado se regenera por medio de presión reducida sobre el medio, calentando el medio, o una combinación de presión reducida y calentamiento.
- 30 4. El método de la reivindicación 1, en donde el medio de adsorción cargado se regenera mediante un sistema de calentamiento por microondas (32).
5. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de regeneración se opera como un proceso discontinuo, un proceso semicontinuo o un proceso continuo.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en donde los LGN recuperados se almacenan y/o se transportan por camión, ferrocarril o barco individualmente o como una mezcla de gases (p. ej., como C₂, C₃, C₄, C₅, etc.) o se licuan individualmente o como una mezcla de líquidos.

FIG. 1

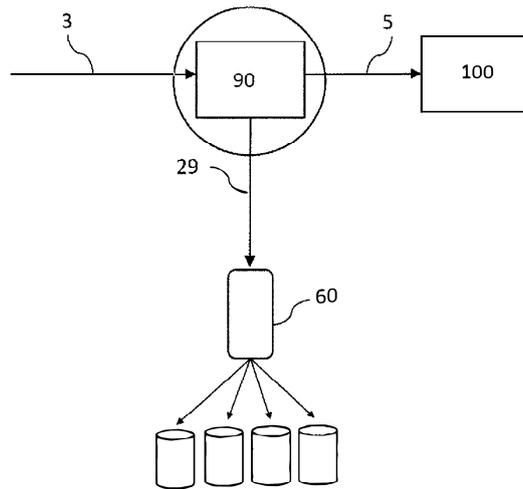


FIG. 2

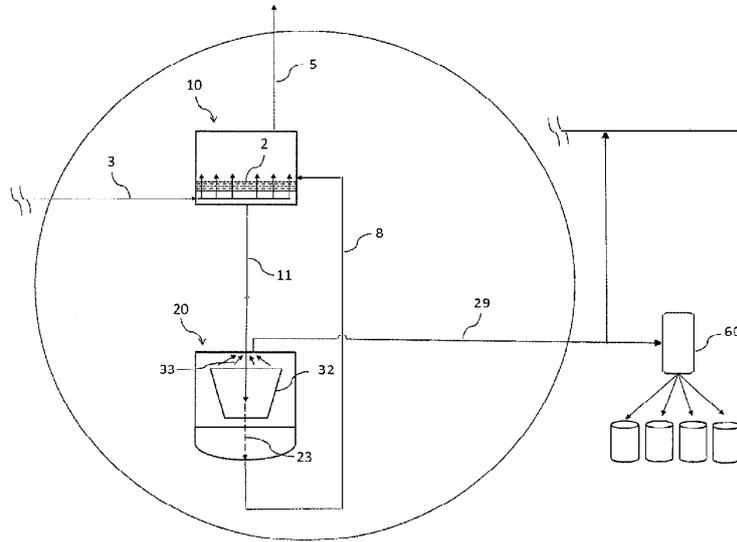


FIG. 3

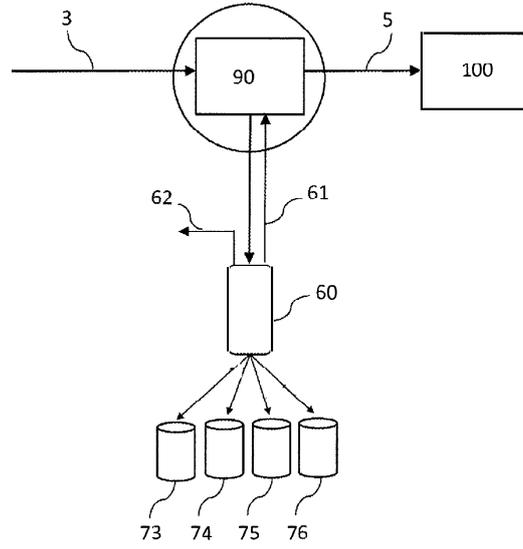


FIG. 4

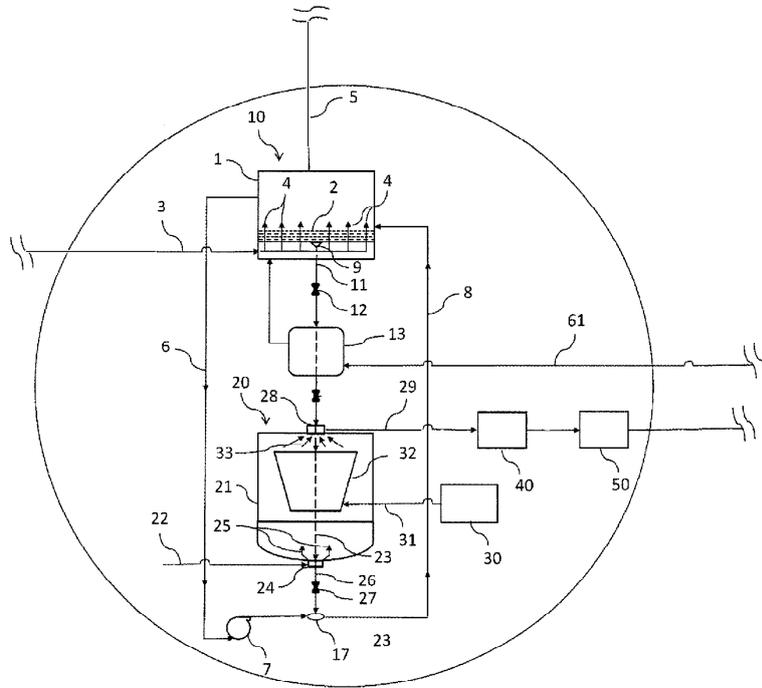


FIG. 5

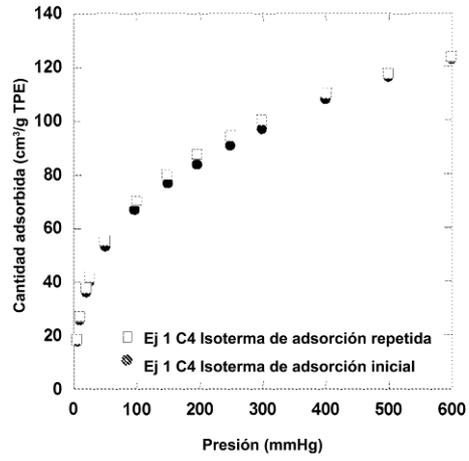


FIG. 6

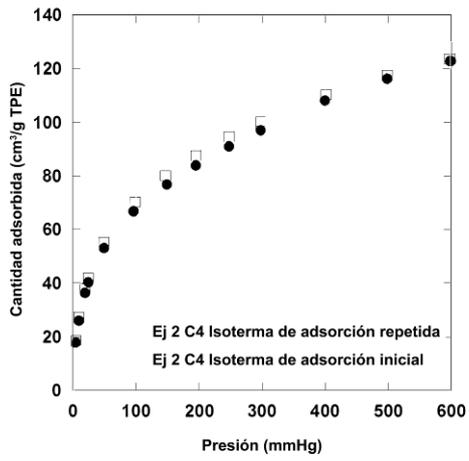


FIG. 7

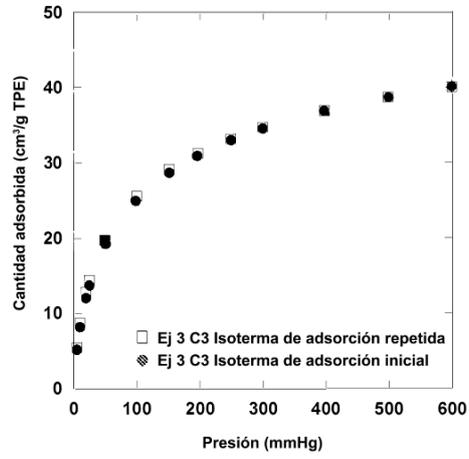


FIG. 8

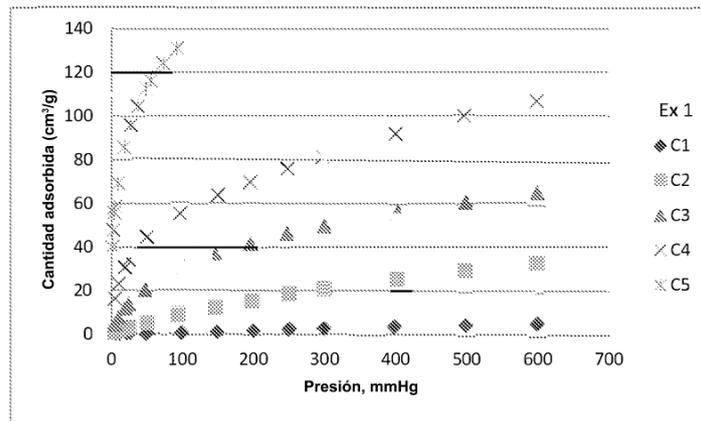


FIG. 9

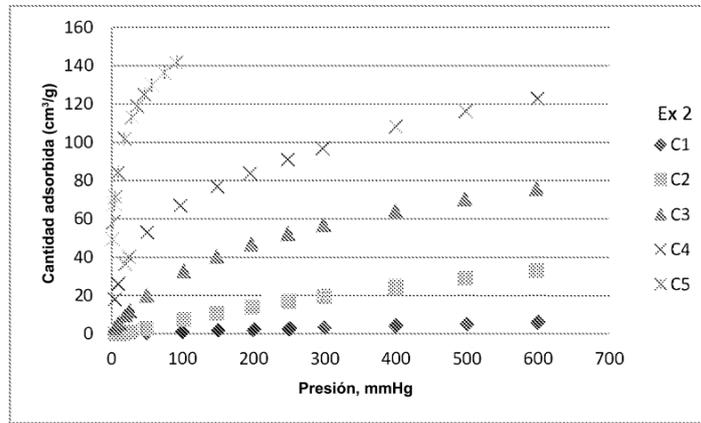


FIG. 10

