

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 027**

51 Int. Cl.:

B01D 53/46 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

C10G 25/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.09.2008 PCT/US2008/077044**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.05.2009 WO09058489**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.09.2008 E 08844027 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016 EP 2203251**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de oxígeno de corrientes de hidrocarburos**

30 Prioridad:

30.10.2007 US 929258

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

28.03.2017

73 Titular/es:

**NEW TECHNOLOGY VENTURES, INC. (100.0%)
7649 S.W. 34TH STREET
OKLAHOMA CITY, OK 73179, US**

72 Inventor/es:

**FARHA, FLOYD y
KANE, JAMES, A.**

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 607 027 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

Procedimiento para la eliminación de oxígeno de corrientes de hidrocarburos

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a un método para usar una composición de reactivo para eliminar oxígeno de una variedad de fluidos y, particularmente, de hidrocarburos líquidos y gaseosos y dióxido de carbono. El método es especialmente útil para eliminar oxígeno de corrientes de hidrocarburos gaseosos, corrientes de hidrocarburos líquidos ligeros tales como líquidos de gas natural ("LGN"), petróleo crudo, mezclas de gas ácido, gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaeróbico, gas de vertedero, gas geotérmico, y similares.

10 Descripción de la técnica relacionada

Ocasionalmente el oxígeno está presente como contaminante en diversas corrientes de hidrocarburos líquidos y gaseosos y de dióxido de carbono. En algunos casos, el oxígeno es el resultado de un yacimiento de gas natural que está contaminado con oxígeno. Otras veces, el oxígeno a menudo se introduce de manera no intencionada a través del procesamiento de las corrientes de hidrocarburos gaseosos. Un ejemplo de esto es cuando se usa un compresor para aumentar la presión de gas a baja presión, tales como gas de veta de carbón o gas de vertedero. Pueden introducirse pequeñas cantidades de aire, que contiene oxígeno, en la corriente gaseosa durante el proceso de compresión.

15 La presencia de oxígeno en corrientes de hidrocarburos gaseosos y líquidos tales como una corriente de gas natural puede causar diversos problemas. El oxígeno puede aumentar la cantidad de velocidad de corrosión en tuberías así como en instalaciones de tratamiento y almacenamiento. También puede interferir con el tratamiento adicional de la corriente gaseosa. Particularmente, la presencia de oxígeno degradará disolventes de amina que se usan para eliminar sulfuro de hidrógeno de una corriente de gas natural. Esto hace que sea difícil eliminar sulfuro de hidrógeno de diversas corrientes de hidrocarburos que también contienen oxígeno. La eliminación de sulfuro de hidrógeno y otros compuestos de azufre de estas corrientes se requiere para cumplir con los requisitos estrictos de azufre según las leyes y reglamentos ambientales modernos.

20 De hecho, muchas empresas de tuberías descontarán el valor de una corriente de gas natural que contiene altos niveles de oxígeno o pueden incluso negarse a aceptar corrientes de gas natural que contienen más de un cierto nivel de oxígeno. Muchas especificaciones de tuberías requieren gas natural que contienen menos de 10 ppm de oxígeno. El uso de sistemas de eliminación de oxígeno para corrientes de hidrocarburos gaseosos no está extendido y hay una carencia de un modo económico para eliminar niveles bajos de oxígeno de corrientes de gas natural. En muchos casos, una corriente de gas natural que contiene altas cantidades de oxígeno puede abandonarse o combinarse con otras corrientes para reducir el contenido de oxígeno por debajo de las especificaciones requeridas para tuberías.

25 Las corrientes de hidrocarburos gaseosos y líquidos a menudo también contienen cantidades significativas de compuestos de azufre. Diversos compuestos de azufre que a menudo se hallan en corrientes de hidrocarburos gaseosos tales como corrientes de gas natural incluyen sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y sulfuro de dimetilo. Estos compuestos de azufre deben eliminarse de la corriente de hidrocarburos para cumplir con las normas de emisiones y requisitos de tuberías. Sin embargo, la presencia de oxígeno en la corriente gaseosa inhibe la eliminación de los compuestos de azufre. Por tanto, es todavía necesario un modo económico para eliminar oxígeno de corrientes de hidrocarburos gaseosos, especialmente las corrientes que también contienen compuestos que contienen azufre tales como sulfuro de hidrógeno.

Sumario de la invención

30 Se da a conocer un método para usar de un reactivo para eliminar oxígeno de corrientes de fluidos gaseosos y líquidos tales como gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo crudo, mezclas de gas ácido, corrientes de gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaeróbico, gas de vertedero, gases y líquidos geotérmicos, y similares. También se da a conocer un método para reducir la cantidad de oxígeno en una corriente de hidrocarburos o dióxido de carbono que contiene compuestos que contienen azufre poniendo en contacto la corriente con un reactivo activado por azufre que comprende carbonato ferroso en forma de siderita. En una realización preferida, el reactivo se hace mezclando, aglomerando y conformando siderita en polvo fino que se usa para eliminar oxígeno de una corriente de hidrocarburos o dióxido de carbono que también contiene compuestos de azufre tales como sulfuro de hidrógeno. La presencia de cantidades suficientes de sulfuro de hidrógeno u otras especies de azufre en la corriente gaseosa activa y regenera continuamente el sulfuro ferroso, haciendo así el proceso de eliminación de oxígeno continuo. Basándose en análisis superficial, el oxígeno se elimina oxidando especies que contienen azufre tales como sulfuro de hidrógeno para producir un sulfato y azufre elemental.

55 Según una realización de la invención, se da a conocer un lecho de reactivo para su uso para reducir la cantidad de oxígeno de corrientes de gas, líquido o de gas y líquido mixtas que contienen compuestos que contienen azufre. El

lecho de reactivo deseablemente comprende una matriz tridimensional de aglomerados, perlas próximas entre sí, o agregados fabricados de otro modo que comprenden desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso, lo más preferiblemente en forma de siderita particulada (90% por malla de 100) agregada usando un aglutinante que comprende desde aproximadamente el dos hasta aproximadamente el diez por ciento en peso de cemento de aluminato de calcio. Según una realización particularmente preferida de la invención, el absorbente comprende productos extruidos secados que contienen aproximadamente el 95 por ciento en peso de siderita y aproximadamente el 5 por ciento en peso de cemento de aluminato de calcio.

Según otra realización de la invención, se hace un material de reactivo para eliminar oxígeno de corrientes gaseosas que contienen compuestos que contienen azufre mezclando aproximadamente 94 partes en peso de siderita particulada (90% por malla de 100), aproximadamente 6 partes de cemento de aluminato de calcio y aproximadamente 20 partes de agua; compactando la mezcla por extrusión o de otro modo para producir partículas, aglomerados o perlas más grandes y, a continuación, secando el reactivo durante un tiempo suficiente para reducir el contenido en humedad hasta un nivel de humedad inferior a aproximadamente el tres por ciento en peso y preferiblemente de aproximadamente el 1-2 por ciento en peso. Según una realización particularmente preferida de la invención, los aglomerados de reactivo tienen un diámetro de aproximadamente 0,476 cm (3/16 pulgadas), una longitud de aproximadamente 0,794 cm (5/16 pulgadas) y se secan a aproximadamente 48,9°C (120°F) durante aproximadamente cuatro horas.

Según la invención, la cantidad de oxígeno en una corriente de líquido, gas, o gas y líquido mixta que comprende compuestos que contienen azufre se reduce haciendo pasar la corriente a través de un lecho de reactivo que consiste esencialmente en material particulado que comprende de desde aproximadamente el 70 hasta aproximadamente el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso en forma de siderita particulada agregada. El lecho absorbente comprende una pluralidad de aglomerados que comprenden de desde aproximadamente el 70 hasta aproximadamente el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso en combinación con una cantidad de un aglutinante tal como cemento de aluminato de calcio que es suficiente para mantener el reactivo en una configuración física deseada para una vida útil deseada. Los expertos habituales en la técnica apreciarán, al leer esta divulgación, que la cantidad de reactivo inventivo que se necesita en el lecho absorbente dependerá de factores tales como el tamaño de partícula del reactivo, la densidad del lecho, el área de superficie efectiva de las partículas de reactivo, la cantidad de reactivo que está disponible para absorber el oxígeno, la cantidad de compuestos que contienen azufre en corriente gaseosa o líquida procesándose, y la temperatura, presión, velocidad y tiempo de residencia de la corriente gaseosa o líquida tratándose a medida que pasa a través del lecho.

Descripción de las realizaciones preferidas

El solicitante ha descubierto que el oxígeno puede eliminarse de corrientes líquidas y gaseosas, particularmente corrientes de dióxido de carbono y de hidrocarburos gaseosos y líquidos poniendo en contacto la corriente con un reactivo que comprende sulfuro ferroso. El método puede realizarse poniendo en contacto la corriente con sulfuro ferroso o, preferiblemente, el reactivo de sulfuro ferroso se forma "in situ" poniendo en contacto carbonato ferroso con un fluido gaseoso o líquido que también contiene compuestos que contienen azufre, particularmente sulfuro de hidrógeno.

Las corrientes de hidrocarburos gaseosos y líquidos, tales como corrientes de gas natural, a menudo contienen compuestos que contienen azufre tales como sulfuro de hidrógeno además de cantidades menores de oxígeno. La puesta en contacto de una corriente que contiene compuestos que contienen azufre tales como sulfuro de hidrógeno con un reactivo de carbonato ferroso, convertirá el carbonato ferroso en sulfuro ferroso. El sulfuro ferroso puede entonces eliminar el oxígeno que está presente en la corriente. Siempre que haya un exceso de sulfuro de hidrógeno presente en la corriente de alimentación, que a menudo es el caso con las corrientes de hidrocarburos, se regenera así sulfuro ferroso, haciendo el procedimiento continuo. El sulfuro de hidrógeno restante y otros compuestos que contienen azufre pueden entonces eliminarse aguas abajo sin la interferencia del oxígeno que estaba contenido en la corriente de alimentación.

Sin limitarse a ningún mecanismo, se cree en la actualidad que el sulfuro de hidrógeno en la corriente de gas de hidrocarburos reacciona con el carbonato ferroso para formar sulfuro ferroso. El sulfuro ferroso reacciona entonces con oxígeno en la corriente de alimentación de hidrocarburos gaseosos y sulfuro de hidrógeno adicional a través de un proceso de múltiples etapas para regenerar sulfuro ferroso y producir azufre elemental. Se cree en la actualidad que el oxígeno en el fluido se convierte en agua durante el procedimiento. No es probable que el agua adicional tenga un efecto negativo en la corriente de fluido ya que una pequeña cantidad de agua ya está presente en muchos fluidos de hidrocarburos y la cantidad de oxígeno en la corriente de fluido es generalmente baja. Basándose en un análisis superficial de reactivo usado que se ha usado, parece que el sulfato puede tener un papel como producto intermedio durante el proceso y que el hierro parece atravesar un ciclo de reducción y oxidación.

En una realización particularmente preferida, el sulfuro ferroso se forma "in situ" poniendo en contacto carbonato ferroso con una corriente de hidrocarburos gaseosos que contienen compuestos que contienen azufre, tales como sulfuro de hidrógeno. La fuente de carbonato ferroso es siderita, que predominantemente comprende carbonato ferroso y se encuentra habitualmente de manera natural en combinación con algo de calcio, magnesio o manganeso. Para su uso en las composiciones y diversos métodos de la invención, la siderita puede obtenerse en

forma de trozos, gránulos o polvo finamente dividido. Si se obtiene en trozos, los trozos se reducen de manera deseable a gránulos de un tamaño adecuado o se pulverizan antes del uso. Para su uso en aplicaciones de lecho, se prefieren productos extruidos, tal como se describe a continuación, o gránulos de siderita de tamaño comparable obtenidos de menas naturales. Si se obtiene siderita en forma de un polvo finamente molido, el polvo se aglomera y extruye de manera deseable o se conforma de otro modo antes del uso, excepto cuando está destinado para su uso en aplicaciones tales como lodos de perforación, en los que se recomienda el uso de polvo de siderita sin la anterior aglomeración para formar partículas más grandes.

En algunos casos, simplemente añadir hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso de agua al polvo de siderita, con mezclado, proporcionará suficiente aglomeración para permitir que la siderita en polvo se extruya a gránulos de tamaño adecuado o hebras que, cuando se secan y posteriormente se manipulan, serán friables o se romperán fácilmente en gránulos que son satisfactorios para su uso en lechos de absorción a través de los pueden pasarse o circularse líquidos o gases que contienen azufre para la eliminación de oxígeno. En algunos casos, el uso de una menor cantidad eficaz de aglutinante, lo más preferiblemente un material cementoso tal como se describe adicionalmente a continuación, puede ser deseable para su uso para aglomerar polvos de carbonato ferroso finamente dividido.

Aunque se apreciará al leer esta divulgación que puede sintetizarse carbonato ferroso, el uso de carbonato ferroso obtenido en menas minerales naturales se prefiere por motivos económicos. Hawley's Condensed Chemical Dictionary (Twelfth Edition) informa de que existen menas de siderita naturales en Vermont, Massachusetts, Connecticut, Nueva York, Carolina del Norte, Pensilvania, Ohio y Europa.

Los productos extruidos útiles en el lecho absorbente de la invención pueden prepararse mezclando siderita en polvo con una cantidad eficaz menor, tal como aproximadamente el 5-6 por ciento en peso del total, de un aglutinante tal como cemento de aluminato de calcio u otro material similarmente eficaz que no disminuye significativamente la capacidad de la siderita para reaccionar con azufre o compuestos que contienen azufre y eliminar oxígeno de una corriente de gas o líquido. Un cemento de aluminato de calcio preferido para su uso en la invención se comercializa con la marca SECAR 41® por Lafarge Aluminato de Chesapeake, Virginia. Según una realización particularmente preferida de la invención, aproximadamente 6 partes en peso de cemento de aluminato de calcio se combinan con aproximadamente 94 partes en peso de polvo de siderita (90% por malla de 100) para distribuir el cemento a través de la siderita.

Aproximadamente 20 partes en peso de agua por 100 partes en peso de siderita y cemento combinados se mezclan deseablemente con los sólidos para hidratar el aglutinante y facilitar la formación de agregados más grandes, que entonces se secan hasta el contenido en humedad deseado. Lo más preferiblemente, la mezcla de siderita, cemento y agua se extruye y trocea, tal como mediante el uso de un granulador rotatorio, o de otro modo se divide o rompe, en productos extruidos que tienen un diámetro de aproximadamente 0,476 cm (3/16 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 0,794 cm (5/16 pulgadas). Los productos extruidos producidos de polvo tal como se describieron anteriormente se secan de manera deseable a una temperatura de aproximadamente 48,9°C (120°F) durante aproximadamente cuatro horas. Aunque el tiempo de secado requerido puede variar según el tamaño y las dimensiones de los aglomerados, la temperatura de secado y la humedad del aire ambiental, el contenido en humedad de los sólidos agregados deseablemente se reduce a menos de aproximadamente el tres por ciento en peso durante la etapa de secado y lo más preferiblemente a desde aproximadamente el uno hasta aproximadamente el dos por ciento.

Pueden requerirse cantidades variantes de agua si se usa un proceso diferente de extrusión. Por ejemplo, se usan aproximadamente 10-12 partes en peso de agua por 100 partes en peso de siderita y cemento combinados cuando la mezcla se procesa en aglomerados usando un molino de California Pellet Mill. Otras técnicas de fabricación se conocen que requieren más, menos, o incluso ninguna agua para formar aglomerados o gránulos que pueden usarse en el proceso.

El reactivo y método dados a conocer en el presente documento son particularmente eficaces para absorber oxígeno de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros tales como LGN, petróleo crudo, mezclas de gas ácido, gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaeróbico, gas de vertedero, corrientes geotérmicas y otras que contienen azufre. Para la mayoría de las aplicaciones, el fluido que contiene azufre que va a tratarse se pasa a través de un lecho de los aglomerados o gránulos de reactivo sujetos que están dispuestos en un recipiente tal como una torre cilíndrica. La cantidad de reactivo que se necesita en el lecho de reactivo dependerá de muchos factores tales como el contenido en azufre y oxígeno en el fluido de alimentación, el tamaño de partícula del reactivo, la densidad del lecho, la superficie efectiva de las partículas del reactivo, la cantidad de carbonato ferroso en el reactivo que está disponible para reaccionar con los compuestos que contienen azufre, y la temperatura, presión, velocidad y tiempo de residencia de la corriente de gas o líquido tratándose a medida que pasa a través del lecho.

Aunque los productos extruidos que tienen dimensiones que oscilan desde aproximadamente 0,159 cm (1/16 pulgadas) y aproximadamente 0,635 cm (1/4 pulgadas) son una forma particularmente preferida para el uso del reactivo sujeto, se apreciará que pueden producirse gránulos de tamaño adecuado pulverizando trozos de siderita en un molino de martillos o usando otros dispositivos comercialmente disponibles bien conocidos para los expertos en la técnica y, a continuación, seleccionando un intervalo de tamaño de partícula adecuado que preferiblemente no

supera aproximadamente 0,794 cm (5/16 pulgadas). De manera similar, cuando el polvo de siderita o polvo de carbonato ferroso producido de manera sintética es el material de partida, también pueden usarse medios diferentes de extrusión para aglomerar o densificar el polvo para su uso en diversos procesos de eliminación de azufre. Tales otros medios incluyen, por ejemplo, prensas accionadas de manera hidráulica u otros dispositivos de compactación.

5 En la mayoría de casos, se añaden cantidades eficaces menores de un aglutinante y agua de manera deseable a la siderita o carbonato ferroso en polvo para facilitar la aglomeración de las partículas minerales individuales en cuerpos sólidos más grandes, siempre que el aglutinante no reduzca demasiado la superficie efectiva del reactivo.

Análisis de siderita representativo

10 Una composición de siderita tratada que tiene una densidad aparente de 1,760 kg/m³ (110 libras por pie cúbico), una gravedad específica de 3,63 y un tamaño de partícula del 90% por malla de 100, tiene el siguiente análisis:

	% en peso
Fe (como elemental)	43,00%
FeCO ₃	86,87
SiO ₂	5,50
Al ₂ O ₃	1,30
CaO	0,56
MgO	0,53
S	0,40
Mn	0,35
Cu	0,30
Co	0,02
Cd	0,0041
Pb	0,0001
As	0,00005
Sb	0,00005
Fe ₂ O ₃	<1,0

Muestra A

15 Para demostrar la utilidad del método inventivo, se combinó un polvo de siderita finamente dividido (90% por malla de 100) con cemento de aluminato de calcio en una relación de 94 partes de siderita a 6 partes de cemento en peso. Aproximadamente 20 partes en peso de agua se combinaron con la mezcla de siderita y cemento, y la mezcla se extruyó para producir una pluralidad de productos extruidos que tenían un diámetro de aproximadamente 0,476 cm (3/16 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 0,635 cm (1/4 pulgadas). Estos productos extruidos se secaron a 48,9°C (120°F) durante cuatro horas hasta un contenido en humedad de aproximadamente el 1-2 % en peso.

20 Se cree que el reactivo de carbonato ferroso que se ha ennegrecido está causado por la formación de sulfuro ferroso en la superficie del carbonato ferroso durante la eliminación de azufre. El sulfuro ferroso puede regenerarse poniendo en contacto el sulfuro ferroso con una fuente de oxígeno, es decir, aire y una fuente de azufre, es decir, sulfuro de hidrógeno. La evidencia de la formación de sulfuro ferroso y la regeneración de carbonato ferroso puede verse en las solicitudes de patente en tramitación con la presente del solicitante, solicitud estadounidense n.º 11/228.713 y PCT/US06/035911. Alternativamente, el sulfuro ferroso que se forma puede usarse para eliminar incluso pequeñas cantidades de oxígeno que pueden estar presentes en el fluido.

25 La utilidad de los materiales de reactivo de carbonato ferroso, cuando se preparan tal como se describió anteriormente, así como la utilidad de sulfuro ferroso formado poniendo en contacto el carbonato ferroso con corrientes de gas y líquido que contienen compuestos que contienen azufre tales como sulfuro de hidrógeno para eliminar oxígeno, se describe y explica adicionalmente en relación con los ejemplos presentados a continuación. La concentración del sulfuro de hidrógeno se notifica en porcentaje en volumen y el contenido en oxígeno se notifica en partes por millón en volumen (PPMV).

Ejemplo 1

35 Se pasó una corriente de metano contaminada con oxígeno y sulfuro de hidrógeno que se pretendía que simulara una corriente de gas natural típica, junto con exceso de aire, a través de un lecho de tratamiento de alta resistencia de 5,08 cm (2") de diámetro por 20,3-25,4 cm (8-10") que contenía una pluralidad de reactivos de carbonato ferroso extruidos preparados según la muestra A. Se cargó la corriente de fluido en el lecho de tratamiento a una velocidad medida en pies cúbicos por hora en condiciones convencionales (SCFH), una temperatura medida en grados Fahrenheit y a una presión medida en libras por pulgada cuadrada manométrica (PSIG). Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra	T de entrada °C (°F)	Presión de entrada MPa (psi)	Velocidad de gas l/min (pie ³ /h)	Sulfuro de hidrógeno			Oxígeno		
				Entrada %	Salida %	% de eliminación	Entrada ppm	Salida ppm	% de eliminación
1	37,8 (100)	0,172 (25)	0,1 (0,212)	0,437	<0,10	<69%	10.266,5	827,9	91%
2	37,8 (100)	0,172 (25)	0,1 (0,212)	0,612	0,033	95%	7.905,3	242,6	96%
3	37,8 (100)	0,345 (50)	0,1 (0,212)	1,025	0,094	91%	2.736,7	390,4	86%
4	37,8 (100)	0,345 (50)	0,189 (0,4)	0,833	0,241	71%	4.518,2	1.251,8	72%
5	37,8 (100)	0,0138 (2)	0,1 (0,212)	0,368	0,156	58%	1.622,1	713,6	55%
6	37,8 (100)	0,0138 (2)	0,1 (0,212)	0,391	0,203	48%	1.935,5	564,3	71%

Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 1, puede usarse carbonato ferroso para eliminar oxígeno de una corriente de fluido que contiene un exceso de sulfuro de hidrógeno. Tal como se comenta anteriormente, el carbonato ferroso se convierte "in situ" a sulfuro ferroso a través de una reacción con el sulfuro de hidrógeno en la corriente de fluido. Se cree entonces que el sulfuro ferroso actúa de forma catalítica para eliminar oxígeno y una pequeña cantidad de azufre adicional de la corriente de fluido. Se detecta azufre elemental como producto de la reacción. Se cree que el oxígeno se convierte a agua, lo cual no interfiere con el procesamiento posterior del fluido y puede eliminarse fácilmente aguas abajo hasta el punto necesario o deseable. Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 1, el procedimiento no requiere el uso de altas temperaturas y/o presiones y es eficaz incluso en condiciones relativamente suaves. También es eficaz eliminando oxígeno incluso cuando está presente a las concentraciones relativamente altas del 1% en volumen (es decir, 10.000 ppm).

Ejemplo 2

Se recogió gas natural en la boca de pozo y se comprimió usando un sistema de compresor convencional. Una parte del gas comprimido se separó del conducto de gas comprimido que sale del compresor y se pasó a través de un lecho de tratamiento vertical que tenía un diámetro de 5,08 cm (2 pulgadas) y una altura de 30,5 cm (12 pulgadas). El resto del gas comprimido se enviaría normalmente a través de una tubería hasta una instalación de tratamiento o refinamiento. Sin embargo, debido a los niveles inaceptablemente altos de azufre en la corriente de gas y el hecho de que el azufre no podía eliminarse debido a la presencia de oxígeno en la corriente de gas, la corriente particular se quemó como residuo durante el periodo de pruebas.

Se llenó el lecho de tratamiento con aproximadamente 0,617 l (0,0218 pies cúbicos) de reactivo preparado según la muestra A anterior. Se pasó la corriente de alimentación a través del lecho de tratamiento, sin regenerar o reemplazar el reactivo durante un periodo de seis días. Las muestras 1-3 se tomaron el primer día, la muestra 4 se tomó el segundo día, las muestras 5-7 se tomaron el tercer día, las muestras 8-9 se tomaron el cuarto día, las muestras 10-12 se tomaron el quinto día y las muestras 13-19 se tomaron el sexto día de la prueba. Se determinaron los niveles de sulfuro de hidrógeno y oxígeno usando cromatografía. Debido al hecho de que altos niveles de sulfuro de hidrógeno pueden afectar a los detectores usados para determinar la concentración de oxígeno, las muestras se sometieron a lavado químico de sulfuro de hidrógeno previamente a su análisis para determinar el contenido en oxígeno. Para verificar que tal lavado químico no afectó a las mediciones, se analizaron las muestras 16-19 sin llevar a cabo ningún lavado químico en las muestras. Tal como se muestra comparando los resultados de las muestras 16-19 con los resultados de las muestras 13-15 tomadas el mismo día, el lavado químico de sulfuro de hidrógeno de la muestra no afectó de manera medible a la cantidad de oxígeno detectado en la muestra. Los resultados de estas pruebas se muestran en la tabla 2. N/D indica que el parámetro particular no se midió para aquella muestra particular.

Tabla 2

Muestra	T de entrada °C (°F)	Presión de entrada MPa (psi)	Velocidad de gas l/min (pie ³ /h)	Sulfuro de hidrógeno %		Oxígeno ppm	
				Entrada	Salida	Entrada	Salida
1	25,6 (78)	0,172 (25)	0,283 (0,6)	1,25	<0,10	18,8	5,6
2	27,2 (81)	0,186 (27)	0,283 (0,6)	1,1	0,55	20,5	6,2
3	32,2 (90)	0,172 (25)	0,283 (0,6)	1,25	1,0	133	3
4	29,4 (85)	0,221 (32)	0,236 (0,5)	1,35	1,3	11,7	1,1
5	28,3 (83)	0,228 (33)	0,236 (0,5)	1,1	0,8	12,3	0,7
6	31,1 (88)	0,152 (22)	0,260 (0,55)	1,3	0,7	6,2	1,0
7	32,8 (91)	0,159 (23)	0,260 (0,55)	1,35	1,25	9,1	0,9
8	32,8 (91)	0,117 (17)	0,283 (0,6)	1,25	1,15	5,1	0,9
9	32,2 (90)	0,124 (18)	0,377 (0,8)	1,25	1,15	5,1	0,9
10	32,2 (90)	0,138 (20)	0,377 (0,8)	N/D	N/D	4,8	0,8
11	32,2 (90)	0,138 (20)	0,354 (0,75)	N/D	N/D	4,1	0,8
12	31,1 (88)	0,131 (19)	0,340 (0,72)	N/D	N/D	3,8	0,7
13	30,6 (87)	0,117 (17)	0,330 (0,7)	1,225	1,225	4,1	0,8
14	32,2 (90)	0,228 (33)	0,330 (0,7)	N/D	N/D	78,6	0,7
15	32,2 (90)	0,159 (23)	0,330 (0,7)	N/D	N/D	6,8	0,8
16	N/D	N/D	0,330 (0,7)	N/D	N/D	63	1,2
17	N/D	N/D	0,330 (0,7)	N/D	N/D	66	0,8
18	N/D	N/D	0,330 (0,7)	N/D	N/D	78,3	0,7
19	N/D	N/D	0,330 (0,7)	N/D	N/D	78,7	0,7

5 Tal como puede observarse a partir de los resultados mostrados en la tabla 2, el reactivo y el método dados a conocer son altamente eficaces eliminando oxígeno de la corriente de hidrocarburos gaseosos. Tras un corto periodo de acondicionamiento, la cantidad de oxígeno en la corriente de fluido de producto permaneció alrededor de 1 ppm independientemente del contenido en oxígeno de la corriente de alimentación, que osciló entre aproximadamente 4 ppm y por encima de 78 ppm. El motivo por el que las pruebas del primer día mostraron cantidades más altas de oxígeno en el producto fluido se debe probablemente a que el carbonato ferroso aún estaba en el proceso de convertirse en sulfuro ferroso reaccionando con sulfuro de hidrógeno en el fluido. Este procedimiento implica no sólo la reacción de carbonato ferroso en la superficie del reactivo, sino también la migración del sulfuro ferroso al interior del reactivo. Las cantidades significativas de sulfuro de hidrógeno, que se eliminó del fluido en las tres primeras muestras tomadas durante el primer día, son evidencias de este procedimiento de acondicionamiento. En los días segundo y posteriores, el procedimiento elimina todo excepto cantidades traza de oxígeno del fluido y la cantidad de eliminación de azufre es menor del 1 por ciento en peso y finalmente desciende a cantidades por debajo de lo medible en base a la técnica analítica que se usó. Esto refleja probablemente que el reactivo se convierte sobre todo a sulfuro ferroso y la cantidad de azufre necesaria para regenerar el sulfuro ferroso está muy por debajo del 1 por ciento en peso cuando la cantidad de oxígeno está por debajo de 78 ppm. La cantidad significativa de compuestos que contienen azufre que permanecen en la corriente de fluido, tal como se muestra por las mediciones de sulfuro de hidrógeno, no presenta ningún problema ya que hay numerosos métodos conocidos para eliminar el sulfuro de hidrógeno y otros compuestos de azufre una vez que el oxígeno se ha eliminado del fluido. Por ejemplo, puede usarse un lecho posterior de carbonato ferroso que se regenera periódicamente para

eliminar los compuestos que contienen azufre restantes como se comenta en las solicitudes de patente en tramitación junto con la presente del solicitante mencionadas anteriormente.

5 También puede verse en los resultados mostrados en la tabla 2 que la eliminación de oxígeno puede lograrse satisfactoriamente a o próximo a temperatura ambiental y no requiere altas temperaturas o presiones. En su lugar, el procedimiento de eliminación de oxígeno puede lograrse en las condiciones relativamente suaves que se hallan después de que un fluido de hidrocarburos gaseosos se comprime a las presiones más altas requeridas para transportar el gas a través de una tubería hasta una planta de tratamiento o refinamiento. Esto permite que el oxígeno se elimine de manera económica del fluido de hidrocarburos. Puede ser ventajoso usar una presión más alta, sin embargo, a presiones más altas el oxígeno en el fluido se vuelve más corrosivo y, por tanto, un problema más significativo. Además, el aumento de la presión del fluido es probable que dé como resultado la introducción de oxígeno adicional del compresor. Como resultado, se prefiere que el método se lleve a cabo a la presión a la que el fluido va transportarse y tratarse posteriormente para evitar una compresión adicional tras usar el método para eliminar el oxígeno del fluido. El método también puede llevarse a cabo a temperaturas más altas, sin embargo, por encima de aproximadamente 93,3°C (200°F) el carbonato ferroso empezará a descomponerse, lo cual puede tener un efecto negativo sobre el procedimiento. Actualmente se prefiere llevar a cabo el procedimiento dado a conocer a la temperatura y presión a la que esté o se haya llevado el fluido para su transporte u otro procesamiento para evitar costes y equipos adicionales asociados con el cambio de estos parámetros.

20 También se muestra que el procedimiento es continuo en presencia de exceso de sulfuro de hidrógeno. El hecho de que el absorbente de sulfuro ferroso actúe de manera catalítica y no requiera regeneración o reemplazamiento periódicos para continuar eliminando oxígeno es una ventaja adicional del método dado a conocer. Siempre que haya más compuestos que contengan azufre tales como sulfuro de hidrógeno para convertir el hierro de nuevo a sulfuro ferroso que oxígeno que necesite eliminarse, no se requiere ninguna etapa de regeneración o activación independiente.

REIVINDICACIONES

1. Método para eliminar oxígeno de un fluido gaseoso o líquido que contiene un exceso de sulfuro de hidrógeno que comprende:
5 proporcionar un reactivo hecho de desde el 70 hasta el 100 por ciento en peso de siderita, desde el 2 hasta el 10 por ciento en peso de aglutinante cementoso y se seca hasta un contenido en humedad inferior al 3 por ciento en peso; y
poner en contacto la siderita con el fluido.
2. Método según la reivindicación 1, en el que el fluido se selecciona de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo crudo, mezclas de gas ácido, dióxido de carbono gaseoso, gas anaeróbico, gas de vertedero y fluidos geotérmicos.
10
3. Método según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo continuamente sin regeneración periódica.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el oxígeno se elimina del fluido hasta por debajo de aproximadamente 1 ppm.
- 15 5. Método según la reivindicación 1, en el que el aglutinante cementoso es cemento de aluminato.
6. Método según la reivindicación 1 para eliminar oxígeno de un fluido gaseoso o líquido que contiene un exceso de sulfuro de hidrógeno, en el que el fluido se selecciona de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo crudo, mezclas de gas ácido, dióxido de carbono gaseoso, gas anaeróbico, gas de vertedero y fluidos geotérmicos, comprendiendo dicho método:
20 proporcionar un reactivo que se hace de desde el 70 hasta el 100 por ciento en peso de siderita, desde el 2 hasta el 10 por ciento en peso de aglutinante cementoso y se seca hasta un contenido en humedad inferior al 3 por ciento en peso;
presulfurar el reactivo poniendo en contacto la siderita con el fluido; y
poner en contacto el reactivo sulfurado con el fluido.
- 25 7. Método según la reivindicación 6, en el que el procedimiento se lleva a cabo continuamente sin regeneración periódica.
8. Método según la reivindicación 6, en el que el oxígeno se elimina del fluido hasta por debajo de aproximadamente 1 ppm.
- 30 9. Método según la reivindicación 6, en el que al menos un parte del sulfuro de hidrógeno también se elimina del fluido.
10. Método según la reivindicación 6, en el que el aglutinante cementoso es cemento de aluminato.
11. Método según la reivindicación 6, en el que:
el oxígeno se elimina del fluido hasta por debajo de aproximadamente 1 ppm y el procedimiento se lleva a cabo continuamente sin regeneración periódica.