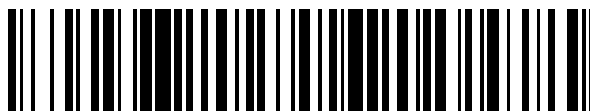


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 262**

51 Int. Cl.:

C01B 17/05 (2006.01)

B01D 53/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2007 PCT/EP2007/002542**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2007 WO07115661**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2007 E 07723497 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.06.2017 EP 2004547**

54 Título: **Proceso para la producción de suspensiones acuosas estables de azufre a partir de sulfuro de hidrógeno y posible eliminación de las suspensiones así obtenidas**

30 Prioridad:

07.04.2006 IT MI20060689

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

08.11.2017

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
PIAZZALE E. MATTEI 1
00144 ROME, IT**

72 Inventor/es:

**DE ANGELIS, ALBERTO;
POLLESEL, PAOLO y
SCATTOLIN, ROBERTO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 262 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 la producción de suspensiones acuosas estables de azufre a partir de sulfuro de hidrógeno y posible eliminación de las suspensiones así obtenidas

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de suspensiones acuosas estables de azufre, a partir de sulfuro de hidrógeno.

Más específicamente, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de suspensiones acuosas estables de azufre, a partir del sulfuro de hidrógeno contenido en combustibles fósiles, tales como el gas natural o el gas asociado, y a partir de agua salobre natural o agua de mar, y su eliminación por medio de inyección en estructuras geológicas. El término "agua salobre natural" tal como se usa en la presente descripción y reivindicaciones, significa agua de origen natural en la que la concentración de sales inorgánicas disueltas es superior al límite de potabilidad y puede alcanzar límites de saturación, por ejemplo de hasta 3,5-4% en peso.

10 El azufre, en la forma de H_2S , puede estar presente incluso en una cantidad significativa tanto en crudo de petróleo extraído como en el gas asociado, además de en el gas natural. Puesto que el sulfuro de hidrógeno es una sustancia contaminante que debe ser eliminada antes de la combustión del propio metano, su presencia representa un problema hasta el punto de cuanto mayor es la cantidad de sulfuro de hidrógeno presente, más relevante se vuelve el problema desde un punto de vista económico.

15 De hecho, si su presencia está en el orden de unas pocas partes por millón, el coste adicional de su tratamiento es despreciable, cuando el contenido alcanza niveles más altos, sin embargo, por ejemplo cuando la cantidad de sulfuro de hidrógeno está por encima del 15-20% de la mezcla gaseosa, su coste se incrementa hasta límites prohibitivos.

El gas natural que contiene cantidades considerables de sulfuro de hidrógeno (gas ácido) es tratado con disoluciones capaces de absorber selectivamente el H_2S , tal como, por ejemplo, disoluciones de alcanolaminas, obteniendo de este modo una mezcla gaseosa de hidrocarburos que puede ser usada como combustible sin ningún problema desde el punto de vista medioambiental.

25 El H_2S se obtiene, en estado puro, mediante desorción de disoluciones de alcanolaminas, y puede ser transformado a continuación en azufre mediante el proceso Claus. Sin embargo, la aplicación de este proceso, demuestra ser económicamente válida solo cuando se deben tratar grandes volúmenes de sulfuro de hidrógeno y cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno en el gas natural o el gas asociado es al menos igual a 5% en volumen.

30 El proceso Claus también tiene unos costes de construcción y operación considerables, para producir un material cuya oferta excede ampliamente la demanda. De hecho, en la actualidad la oferta del producto en el mercado del azufre supera la demanda y las proyecciones de mercado para el próximo periodo de cinco años revelan un incremento adicional de la diferencia entre demanda y oferta. La oferta continuamente creciente de azufre se debe en gran medida a la explotación de nuevos reservorios de petróleo y gas natural, que se caracterizan por un contenido elevado de compuestos que contienen azufre.

35 Por tanto, existe el problema de transformar el sulfuro de hidrógeno en azufre elemental, también cuando el proceso Claus no resulta económicamente interesante, y también de descubrir un sistema para la eliminación del azufre cuando el mercado presenta una baja demanda de azufre.

40 El azufre producido actualmente, que no encuentra un mercado inmediato, es almacenado en forma de bloques de grandes dimensiones en el interior de enormes depósitos abiertos al aire. Esto genera problemas considerables desde el punto de vista medioambiental, ya que el azufre está sometido a erosión por parte de los agentes atmosféricos y por tanto puede difundir alrededor del almacén alcanzando grandes áreas. Adicionalmente, debido a la presencia de microorganismos presentes en la superficie del azufre, el azufre es transformado en ácido sulfúrico acidificando de este modo el suelo circundante.

45 La solución ideal sería mantener el azufre protegido de los agentes atmosféricos, como puede suceder en el caso de una eliminación subterránea en estructuras geológicas adecuadas. En este caso, sin embargo, surge el problema de cómo se puede inyectar el azufre en la formación, puesto que tiene un punto de fusión elevado ($119^{\circ}C$).

50 La solicitud de patente GB 1 140 022 describe la preparación de suspensiones de azufre mediante reacción de H_2S y SO_2 en un medio acuoso que tiene un contenido de electrolitos específico, en particular en agua de mar. Se supone que las partículas de azufre obtenidas sedimentan rápidamente para mejorar las propiedades de filtración de la suspensión.

En la solicitud de patente internacional WO 2005/095271 se describe un proceso para la eliminación de azufre procedente de H_2S contenido en el gas natural o en gas asociado, que consiste en hacer reaccionar el sulfuro de hidrógeno con una disolución acuosa de dióxido de azufre, obtener una dispersión de azufre en agua que tenga una estabilidad excepcional. Esta dispersión de azufre en agua es estable durante semanas y se pueden alcanzar

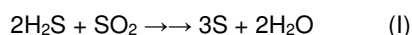
concentraciones en peso de azufre extremadamente elevadas (de hasta el 30% o incluso más), mientras que una dispersión de azufre normal en agua es inestable cuando la concentración de azufre excede 1 g/L.

Este proceso contempla el uso de agua pura para activar la reacción de síntesis de la dispersión de azufre en agua. Esta característica puede ser una limitación cuando la producción de la dispersión de azufre en agua se programa en las proximidades de los pozos de producción, que a menudo están en áreas de difícil acceso, donde no siempre se dispone de cantidades suficientes de agua dulce. Adicionalmente, el agua dulce siempre supone un coste, que en algunas áreas puede ser bastante significativo. Finalmente, se está dirigiendo una atención creciente, desde un punto de vista medioambiental, al consumo de agua dulce.

Los Solicitantes han descubierto ahora un proceso para la producción de suspensiones de azufre estables, presentes como H_2S en el gas natural o en gas asociado, por medio de un proceso alternativo tanto al proceso Claus como también al de la técnica conocida, que todavía contempla la síntesis de azufre en forma de una suspensión acuosa, que puede ser usado para obtener azufre con un grado elevado de pureza o para la eliminación del mismo en sitios dedicados, en el que, sin embargo, se usa agua salobre natural o agua de mar como medio líquido para la suspensión. Éste es un resultado muy sorprendente, ya que es sabido – véase, por ejemplo “Gmelin Handbuch der Anorganische Chemie”, Schwefel, Teil, Lieferung, 1, 254-502 – que la presencia de iones inorgánicos produce la coagulación de coloides en disoluciones acuosas, y este efecto es particularmente marcado en las dispersiones comunes de azufre en agua, que también son muy sensibles a las concentraciones de iones, tales como sodio o potasio, incluso en el orden de unos pocos mg/L (34 y 32, respectivamente) e incluso más a la presencia de metales alcalinotérreos (4 mg/L de Be^{2+} , 8,4 mg/L de Mg^{2+} , 7,6 mg/L de Ca^{2+}).

Por lo tanto, el objeto de la presente invención se refiere a un proceso para la producción de suspensiones estables de azufre a partir del sulfuro de hidrógeno contenido en el gas natural o en gas asociado, que comprende:

- a. oxidar una alícuota del sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre;
- b. disolver el dióxido de azufre así producido en agua salobre o en agua de mar;
- c. llevar a cabo la reacción (I):



haciendo reaccionar el sulfuro de hidrógeno remanente con la disolución preparada en la etapa (b), obteniendo de este modo una suspensión de azufre en agua salada; y

- d. mantener la suspensión así obtenida a temperatura ambiente.

Según la presente invención, se puede recuperar el sulfuro de hidrógeno del gas natural o de gas asociado, o se puede extraer de crudo de petróleo, según métodos convencionales, por ejemplo mediante absorción con aminas. Estas tecnologías permiten la obtención de corrientes de H_2S con un grado de pureza superior al 90%. Una alícuota de la corriente de H_2S así obtenida, que oscila entre 5 y 35% en volumen con respecto al total, es oxidada a SO_2 , que es disuelto en agua salobre natural o agua de mar, y se hace reaccionar con el H_2S restante también a una temperatura igual o inferior a la temperatura ambiente ($T = 20^\circ\text{C}$), gracias a la elevada solubilidad del SO_2 gaseoso en el agua salobre.

Como alternativa al anterior esquema de proceso, cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno es relativamente elevada, superior al 1%, solo se puede tratar un tercio de la corriente gaseosa de gas natural o gas asociado con disoluciones absorbentes de amina.

Según este esquema de proceso alternativo, se trata un tercio de la corriente gaseosa con alcanolaminas, obteniendo una corriente de sulfuro de hidrógeno concentrado, que es quemado a dióxido de azufre, que es absorbido en agua salobre natural o en agua de mar. La corriente gaseosa restante, que consiste en 2/3 de la corriente inicial, se pone en contacto con dicha disolución acuosa de SO_2 . De este modo, el sulfuro de hidrógeno reacciona con el dióxido de azufre generando la suspensión acuosa de azufre, mientras que el gas natural o el gas asociado abandona el reactor purificado.

Según una alternativa adicional del esquema de proceso adicional, el tratamiento con disoluciones de alcanolaminas puede evitarse cuando la concentración de sulfuro de hidrógeno es relativamente elevada, superior al 2%.

Según este esquema de proceso alternativo, un tercio del caudal de gas es tratado con una cantidad de agua en defecto con respecto a la combustión total, oxidando sulfuro de hidrógeno a SO_2 , pero no quemando sustancialmente el metano. La corriente gaseosa obtenida de este modo, que contiene principalmente metano, SO_2 y pequeñas cantidades de CO_2 , se pone en contacto con agua salobre natural o agua de mar, que absorbe fácilmente el SO_2 creando una corriente de gas que consiste esencialmente en metano (con trazas de CO_2) y una disolución acuosa de SO_2 . La corriente de gas restante, que consiste en 2/3 de la corriente inicial, se pone en contacto entonces con dicha disolución acuosa de SO_2 . De esta manera, el H_2S reacciona con el SO_2 produciendo la suspensión acuosa de azufre, mientras que el gas natural o gas asociado abandona el reactor purificado.

El proceso objeto de la presente invención, y sus posibles alternativas, se caracterizan por varias ventajas muy significativas:

1. usa agua salobre o agua de mar en lugar de agua dulce, y por tanto los costes del proceso se reducen considerablemente;
- 5 2. dicha agua usada para obtener la suspensión tiene un impacto ambiental casi nulo;
3. usando agua salobre o agua de mar, el proceso puede usarse en áreas remotas, donde no se dispone de fuentes de agua dulce;
4. con las mismas condiciones de operación, se obtienen suspensiones que tienen un tamaño de partícula de azufre de mayores dimensiones que las obtenidas con agua dulce (200-400 μm frente a 20-40 μm), siendo por tanto más adecuadas para su bombeo en fracturas u otras formaciones geológicas;
- 10 5. debido a la presencia de metales alcalinos y alcalinotérreos, en particular en el agua de mar, se produce un efecto tampón con un aumento del pH de la dispersión de azufre hacia valores más próximos a la neutralidad, y por tanto menos agresivos con respecto a la estructura geológica en la que la dispersión de azufre en agua se va a inyectar;
- 15 6. no es necesaria la presencia de una planta Claus para la transformación de H_2S en azufre, un simple quemador es suficiente para la oxidación, vía combustión, de una parte (hasta un 1/3) del H_2S en SO_2 . Por lo tanto, el proceso es económico y también puede usarse en áreas remotas. Gracias a los esquemas de proceso alternativos descritos previamente, además es posible reducir parcial o totalmente el tratamiento de gas con aminas absorbentes, lo que reduce aún más los costes del proceso;
- 20 7. el azufre eliminado en depósitos, por medio de la suspensión acuosa producida según el proceso de la presente invención, opcionalmente puede ser recuperado de la estructura geológica, en caso de que cambien los requisitos del mercado y la comercialización de azufre se vuelva interesante;
8. la reacción entre el SO_2 y el H_2S tiene lugar a temperatura ambiente o, en general, a la temperatura del agua salobre o agua de mar.
- 25 Si se debe incrementar la estabilidad de la suspensión acuosa, se pueden añadir aditivos, en una cantidad pequeña y absolutamente no tóxica, de forma consecuyente con un impacto ambiental nulo, capaz de garantizar la estabilidad de la suspensión mencionada anteriormente durante periodos de tiempo muy largos.

Un ejemplo típico de los aditivos anteriores son las emulsiones estabilizadas con un 0,1% en peso de Agar-agar, un producto natural usado normalmente en la industria alimentaria, que estabiliza las suspensiones de azufre en agua durante periodos de tiempo extremadamente largos.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos, con fines ilustrativos y no limitativos, de la síntesis de la suspensión acuosa de azufre según la presente invención, y de la evaluación del tamaño de partícula por medio de un granulómetro de difracción láser.

Las gráficas de las Figuras 1-2 están asociadas a los ejemplos; las Figuras representan, respectivamente:

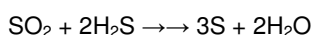
35 Figura 1: distribución de tamaños de partícula (diferencial y acumulada) de la muestra de azufre que presenta una concentración en agua salobre de 6,8% en peso.

Figura 2: distribución de tamaños de partícula (diferencial y acumulada) de la muestra de azufre que presenta una concentración en agua de mar de 6,8% en peso.

Ejemplo 1

40 Se disuelven 46,08 g de SO_2 (0,72 moles) en 1 litro de agua salobre que comprende 35 g de NaCl. Se burbujea H_2S puro en dicha disolución límpida e incolora, con un caudal de 2 NL/h, tomando muestras que son valoradas para evaluar la concentración residual de SO_2 y H_2S . El SO_2 se valora yodométricamente, mientras que el H_2S se valora mediante complexometría, usando ácido hidroximercuribenzoico como agente de valoración y ditizona como indicador. El H_2S es absorbido completamente a la entrada. La Tabla 1 muestra la tendencia de esta valoración.

45 Se forma una suspensión estable de azufre en agua que tiene un color amarillo, de la cual han desaparecido tanto el SO_2 como el H_2S , según la reacción:



El pH de dicha suspensión acuosa es igual a 2,64 y el contenido en peso de azufre es de 68,5 g/L (6,85%).

50 La suspensión se mantuvo en condiciones de reposo a temperatura ambiente durante dos semanas, al final de las cuales no se observó formación de depósitos.

Tabla 1: Valoración de la suspensión de azufre

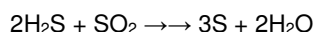
Muestra	H ₂ S pasado por la disolución (moles)	Concentración de H ₂ S (moles/litro)	Concentración de SO ₂ (moles/litro)
1	0	0	0,720
2	0,357	0,0164	0,419
3	0,714	0,0193	0,174
4	1,071	0,0148	0,079
5	1,428	0,0014	0,00

La distribución de tamaños de partícula (DTP) de las partículas de azufre de dicha suspensión se evaluó por medio de un granulómetro de difracción láser (tipo Coulter LS730). El instrumento, que emplea un láser en estado sólido con una longitud de onda de 750 nm, permite obtener un rango de medición de entre 0,04 y 2.000 µm. El procesamiento de la señal de dispersión se efectuó aplicando el modelo óptico de Mie (Figura 1).

Ejemplo 2

Se disuelven 46,08 g de SO₂ (0,72 moles) en 1 litro de agua de mar que comprende 34,31 g de CaCl₂·H₂O. Se burbujea H₂S puro en dicha disolución límpida e incolora, con un caudal de 2 NL/h, tomando muestras que son valoradas para evaluar la concentración residual de SO₂ y H₂S. El SO₂ se valora yodométricamente, mientras que el H₂S se valora mediante complexometría, usando ácido hidroximercurobenzoico como agente de valoración y ditizona como indicador. El H₂S es absorbido completamente a la entrada.

La Tabla 2 muestra la tendencia de esta valoración. Se forma una suspensión estable de azufre en agua que tiene un color amarillo, de la cual han desaparecido tanto el SO₂ como el H₂S, según la reacción:



El pH de dicha suspensión acuosa es igual a 4,3 y el contenido en peso de azufre es de 68,5 g/L (6,85%).

La suspensión se mantuvo en condiciones de reposo a temperatura ambiente durante dos semanas, al final de las cuales no se observó formación de depósitos.

Tabla 2: Valoración de la suspensión de azufre

Muestra	H ₂ S pasado por la disolución (moles)	Concentración de H ₂ S (moles/litro)	Concentración de SO ₂ (moles/litro)
1	0	0	0,720
2	0,357	0,0139	0,439
3	0,714	0,0213	0,241
4	1,071	0,0197	0,044
5	1,428	0,0073	0,00

La distribución de tamaños de partícula (DTP) de las partículas de azufre de dicha suspensión se evaluó por medio de un granulómetro de difracción láser (tipo Coulter LS730). El instrumento, que emplea un láser en estado sólido con una longitud de onda de 750 nm, permite obtener un rango de medición de entre 0,04 y 2.000 µm. El procesamiento de la señal de dispersión se efectuó aplicando el modelo óptico de Mie (Figura 2).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de suspensiones de azufre estables a temperatura ambiente, a partir de sulfuro de hidrógeno, que comprende:
 - a. oxidar una alícuota del sulfuro de hidrógeno a dióxido de azufre;
 - b. disolver el dióxido de azufre así producido en agua salobre o en agua de mar;
 - c. llevar a cabo la reacción (I):

$$2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (\text{I})$$
 poniendo el sulfuro de hidrógeno remanente en contacto con la disolución preparada en la etapa (b); y
 - d. eliminar la suspensión así obtenida a temperatura ambiente, según el procedimiento más adecuado.
2. El proceso según la reivindicación 1, que comprende filtrar la suspensión de azufre así obtenida, para la producción de azufre o, como alternativa, para eliminar la suspensión por medio de inyecciones en estructuras geológicas dedicadas.
3. El proceso según la reivindicación 1 ó 2, en donde el H_2S es recuperado del gas natural o del gas asociado o de un producto de crudo de petróleo mediante absorción con aminas.
4. El proceso según la reivindicación 1, 2 ó 3, en donde el H_2S tiene una concentración superior al 90%.
5. El proceso según la reivindicación 1, 2, 3 ó 4, en donde se absorbe una alícuota de la corriente que contiene el H_2S , que oscila entre 5 y 35% en volumen respecto al total, en una disolución de alcanolamina, posteriormente se oxida a SO_2 y se disuelve en agua salobre o agua de mar.
6. El proceso según la reivindicación 1, en donde el H_2S es oxidado a SO_2 mediante combustión directa de aproximadamente un tercio de la mezcla de metano con H_2S tal cual abandona el pozo de extracción, sin pretratamiento con alcanolamina, en presencia de una cantidad subestiquiométrica de aire.
7. El proceso según la reivindicación 6, en donde la mezcla de reacción que contiene SO_2 es burbujeada a través de una columna de agua salobre o de agua de mar.
8. El proceso según la reivindicación 6 ó 7, en donde el gas natural remanente que contiene H_2S es burbujeado posteriormente en la disolución de SO_2 en agua salobre o agua de mar, obteniendo una suspensión estable de azufre en agua.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones previas, en donde la suspensión de azufre en agua es eliminada en una estructura geológica mediante inyección en una matriz porosa también a temperatura ambiente o, en cualquier caso, inferior al punto de fusión del azufre.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones previas de la 1 a la 8, en donde la suspensión de azufre en agua es eliminada en una estructura geológica mediante inyección en la fractura, también a temperatura ambiente o, en cualquier caso, inferior al punto de fusión del azufre.
11. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones previas de la 1 a la 8, en donde la suspensión de azufre en agua es eliminada en una estructura geológica mediante inyección en condiciones de fractura hidráulica, también a temperatura ambiente o, en cualquier caso, inferior al punto de fusión del azufre.

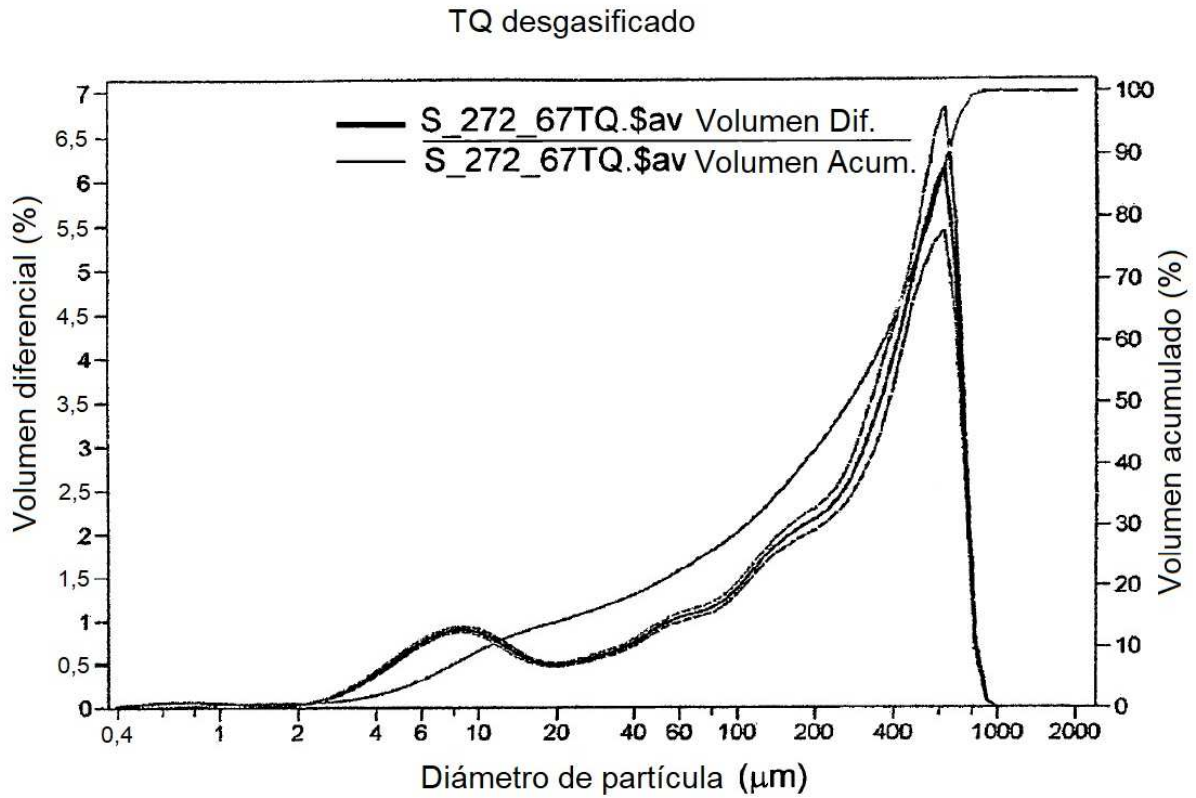


Fig. 1 : Distribución de tamaños de partícula (diferencial y acumulada) de la muestra de azufre preparada a partir de una disolución acuosa de cloruro sódico.

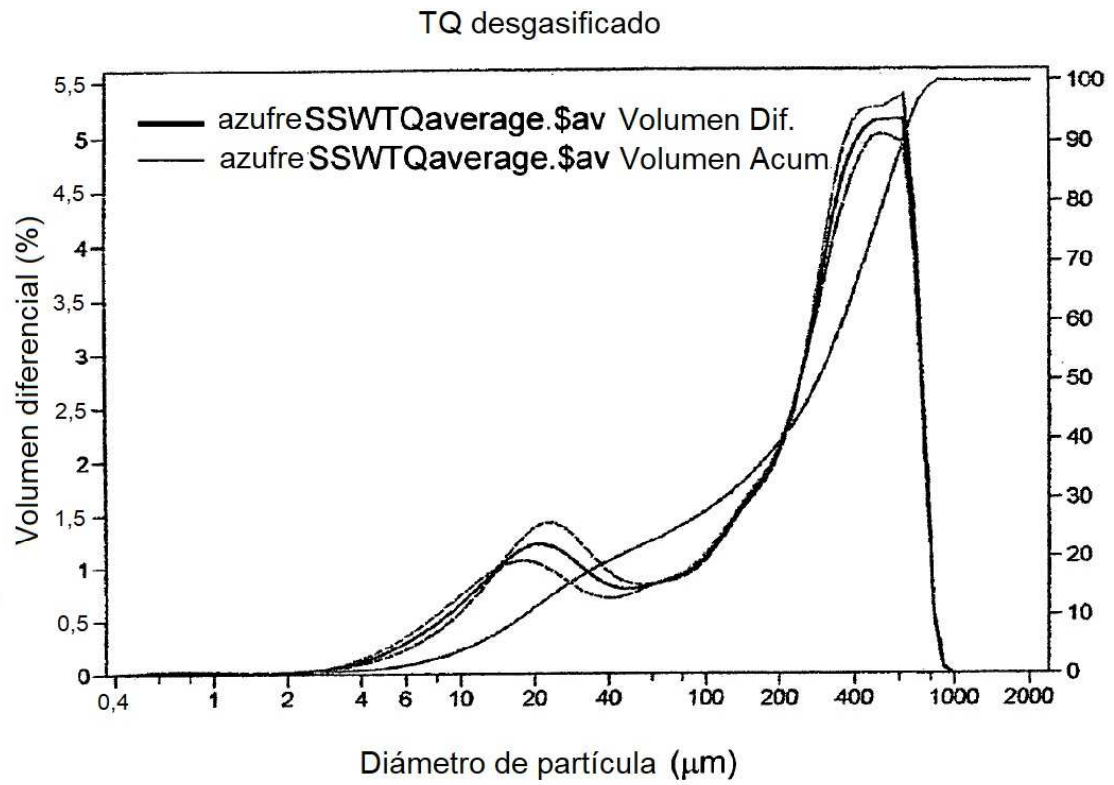


Fig. 2 : Distribución de tamaños de partícula (diferencial y acumulada) de la muestra de azufre preparada a partir de una disolución de agua de mar sintética.