

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 483**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 20/22</b>	(2006.01)
<b>C10G 29/20</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/14</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/52</b>	(2006.01)
<b>C02F 1/58</b>	(2006.01)
<b>B01D 53/48</b>	(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2011 PCT/US2011/042512**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2012 WO12003267**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2011 E 11801382 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2600966**

54 Título: **Procedimiento de eliminación o barrido del H2S/mercaptano de los fluidos acuosos**

30 Prioridad:

**29.06.2011 US 201113172370**  
**01.07.2010 US 360833 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2017**

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)**  
**P.O Box 4740**  
**Houston TX 77210, US**

72 Inventor/es:

**RAMACHANDRAN, SUNDER;**  
**JOVANCICEVIC, VLADIMIR;**  
**TSANG, YING, H.;**  
**SQUICCIARINI, MICHAEL, P.;**  
**PRINCE, PHILIPPE;**  
**YANG, JIANZHONG y**  
**CATTANACH, KYLE, C.**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 644 483 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 de eliminación o barrido del H<sub>2</sub>S/mercaptano de los fluidos acuosos

## CAMPO TÉCNICO

La presente invención hace referencia a los métodos para eliminar o barrer el H<sub>2</sub>S y/o los mercaptanos de los fluidos que tienen una fase acuosa utilizando una composición prótica que comprende un disolvente prótico y un compuesto de barrido o eliminador.

## FUNDAMENTO TÉCNICO

Con frecuencia se encuentran mercaptanos y H<sub>2</sub>S en la perforación, terminación de pozo, producción, transporte, almacenamiento y procesamiento del aceite crudo y de gas natural, lo que incluye aguas residuales asociadas al aceite crudo y a la producción de gas, e incluso en el almacenamiento del aceite combustible o carburante. La presencia de mercaptanos es inaceptable porque a menudo reaccionan con otros hidrocarburos o componentes del sistema carburante. Otro motivo por el cual el H<sub>2</sub>S y los mercaptanos son inaceptables es porque suelen ser tóxicos y altamente corrosivos. El H<sub>2</sub>S en los entornos acuosos puede afectar de forma adversa la integridad de las tuberías, separadores, depósitos de almacenamiento etc. ya que corroe los materiales de construcción. Incluso niveles bajos de H<sub>2</sub>S en los sistemas acuosos pueden ser tóxicos para muchos organismos vivos. Por ejemplo, una cantidad de trazas del orden de 100 ppm puede ser fatal para los seres humanos. Otro motivo es que los mercaptanos son indeseables debido a sus olores altamente nocivos. Los olores resultantes de los mercaptanos son detectables por la nariz humana en unas concentraciones comparativamente bajas y son bien conocidos. Por ejemplo, los mercaptanos se utilizan para dar olor al gas natural y como un repelente procedente de mofetas y otros animales.

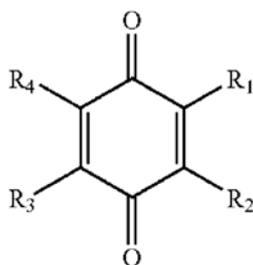
Los eliminadores predominantes del H<sub>2</sub>S y del aceite crudo son la monoetanolamina (MEA) y la monometilamina (MMA). Estos compuestos triazínicos, que son condensados de aminas/aldehídos, contienen nitrógeno y cuando se utilizan en una concentración suficiente pueden causar problemas en ciertas refinerías. Es decir, los porcentajes relativamente elevados de las dosis de estas triazinas, y por ello los costes superiores, los hacen menos deseables.

Además, existen preocupaciones sanitarias, de seguridad y ambientales con los eliminadores del H<sub>2</sub>S que pueden contener formaldehído. Ha habido casos donde los operadores han requerido el uso de un compuesto sin nitrógeno que contenga H<sub>2</sub>S. En estos casos se ha utilizado el glioxal y/o la acroleína como un eliminador del H<sub>2</sub>S. El glioxal es corrosivo para el acero colado soldable. La acroleína es una sustancia extremadamente tóxica y por ello no agrada su uso.

Las soluciones de óxido metálico (por ejemplo, óxido de zinc, óxido ferroso, etc.) y las soluciones causticas (por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, etc.) también se han utilizado en el pasado. Sin embargo, las soluciones de óxido metálico pueden generar barros y sólidos que tienen agentes desechables, y las soluciones causticas pueden ser corrosivas.

Se sabe que las hidroquinonas son útiles como barredores o eliminadores de mercaptanos. Se utilizan, por ejemplo, con una solución básica para catalizar la oxidación de los mercaptanos a disulfuros con el fin de regenerar los disolventes utilizados para las exacciones de los mercaptanos del aceite crudo. A pesar de que las hidroquinonas se han utilizado ampliamente, su uso ha sido realmente problemático. Por ejemplo, las hidroquinonas requieren tanto una solución básica como cáustica y además oxígeno para ser efectivas.

La publicación de la solicitud de patente americana Nr. 2009/0095658 a Yang y cols. (Baker Hughes Incorporated) describe los compuestos que tienen la fórmula general



donde cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> pueden ser iguales o diferentes y pueden ser hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo, un halógeno, un grupo nitro, un éster alquílico o arílico y un éter arílico o alquílico y otros compuestos donde uno o dos de R<sub>1-4</sub> son mitades de amonio cuaternario. Estos compuestos se pueden utilizar como aditivos para el aceite crudo y los hidrocarburos. Estos compuestos se enseñan como elementos útiles para eliminar mercaptanos, sulfuros, cianuros y aminas primarias y secundarias; tanto solos como en combinación. En esta publicación, estos

compuestos se han formulado en disolventes apróticos como los disolventes aromáticos, el diclorometano, el cloroformo, el tetrahidrofurano, la N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido (DMSO), el dimetilformamida (DMF) y agentes similares.

5 La WO97/29834 revela un proceso para eliminar el sulfuro en forma de líquido durante un proceso de tratamiento de gases. El sulfuro que se forma durante el proceso es retirado de una mezcla de reacción concentrando primero el sulfuro en una pequeña porción de la mezcla de reacción y luego calentando para fundir el sulfuro. El sulfuro fundido se retira de la mezcla de reacción.

10 La patente americana 4.325.936 revela un método para retirar el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de gas. La corriente de gas entra en contacto con una solución de lavado que contiene iones de tiocianato de vanadio solubilizados, un agente secuestrante o formador de complejos a base de carboxilato y una o más quinonas solubles en agua, capaces de solubilizar el vanadio tetravalente.

15 La patente americana 4.049.776 revela un método para retirar el sulfuro de hidrógeno de gases y líquidos que comprende el poner en contacto el gas o el líquido con un líquido alcalino acuoso que consta de una quinona y un compuesto de un metal que tiene al menos dos estados de valencia.

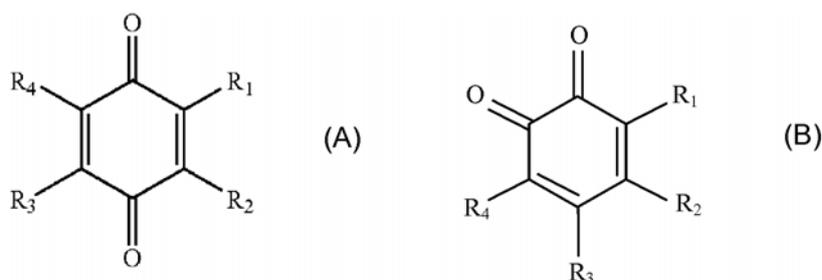
20 La patente americana 2.015.038 revela un proceso para endulzar los hidrocarburos de petróleo, lo que implica transformar los mercaptanos en los correspondientes disulfuros mediante la reacción con una solución alcalina acuosa de un fenol.

25 La WO00/419 revela un método para reducir los niveles de sulfuro de hidrógeno en agua que contiene bacterias reductoras de los sulfatos y bacterias metabolizantes del sulfuro de hidrógeno mediante la adición de una solución acuosa de óxidos de nitrógeno metálicos y de pequeñas partículas de quinonas policíclicas insolubles en agua.

Sería deseable que se descubrieran nuevos eliminadores de H<sub>2</sub>S y/o mercaptano que se podrían implementar en disolventes apróticos, y que necesariamente no contengan nitrógeno.

## 30 RESUMEN

Se dispone de un método para eliminar o barrer el sulfuro de hidrógeno y/o los mercaptanos de un fluido. El fluido es una fase acuosa. El método implica contactar el fluido con una cantidad efectiva de composición prótica que tenga un pH superior a 9 para reducir la cantidad de sulfuro de hidrógeno y/o los mercaptanos en comparación a un método idéntico ausente de composición prótica. La composición prótica consiste en: un disolvente prótico y un compuesto sin nitrógeno que tenga una fórmula seleccionada del grupo compuesto por:



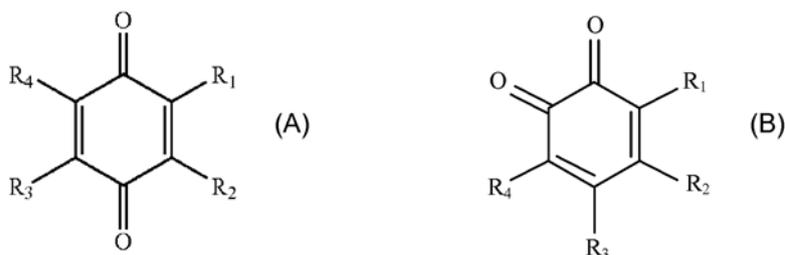
40 Donde cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y se eligen del grupo formado por hidrógeno, un alquilo, un alquenoilo, un arilo, un acilo, un halógeno, un hidroxilo, un éster alquílico, un éster arílico, un éter alquílico, un hidroximetilo, un grupo anhídrido y un sulfuro; y opcionalmente una base.

## 45 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1 es un diagrama esquemático de una prueba o test de absorción;  
 Fig. 2 es un gráfico que muestra los resultados de una prueba de absorción de H<sub>2</sub>S en función del tiempo; y  
 Fig. 3 es un gráfico que muestra la velocidad inicial de reacción del ritmo de absorción de la masa de H<sub>2</sub>S/masa activa de eliminador frente al tiempo que compara un compuesto de benzoquinona de un método aquí descrito con el de un condensado de amina/aldehído convencional.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

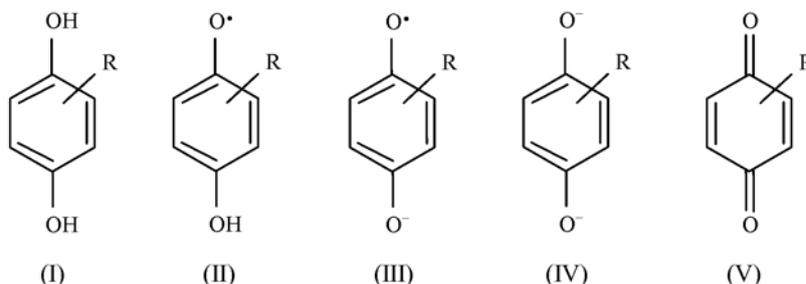
55 Se ha descubierto que las formulaciones a base de agua de la benzoquinona, específicamente de la para-benzoquinona y de la orto-benzoquinona y sus derivados son eliminadores eficaces de H<sub>2</sub>S y/o del mercaptano para muchos fluidos, en particular para los fluidos que tienen una fase acuosa, pero también en otros sistemas. Los compuestos eliminadores eficaces no tienen nitrógeno y su fórmula general es la siguiente:



5 donde cada  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son iguales o diferentes y se eligen del grupo formado por hidrógeno, un alquilo, un alquenilo, un arilo, un acilo, un halógeno, un hidroxilo, un éster alquílico, un éster arílico, un éter arílico, un éter alquílico, un hidroximetilo, un grupo anhídrido y un sulfuro. El número de átomos de carbono en el grupo alquilo, alquenilo, arilo, acilo, éster de alquilo, éster de arilo, éter de alquilo, éter de arilo o anhídrido puede oscilar independientemente entre 1 a 10; alternatively entre 1 e independientemente 5. Por el término "independientemente" se entiende aquí con respecto a los intervalos, es decir que se puede utilizar cualquier umbral inferior junto a cualquier umbral superior para conseguir un intervalo alternativo válido.

10 Sorprendentemente se ha averiguado que los compuestos anteriormente mencionados han trabajado como eliminadores del  $H_2S$  cuando se formulaban en los disolventes práticos como el agua, metanol y etanol, y que se obtienen buenos resultados.

15 En las soluciones alcalinas (definidas en un entorno sin límites con un pH superior a 10), las orto- y paraquininas, dependiendo de las condiciones redox prevalentes (es decir el pH) pueden estar presentes en estados totalmente reducidos, intermedios o totalmente oxidados tal como se muestra en las fórmulas (I)-(V) siguientes para las paraquinonas:



20 donde R es  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  tal como se han definido antes. Si ambas formas la totalmente reducida (I y IV) y la oxidada (V) de una quinina están presentes en la solución alcalina pueden intercambiar electrones para formar radicales de semiquinona (II y III). La semiquinona y la quinona totalmente oxidada reaccionan con sulfuro de hidrógeno para formar un producto de reacción de adición a través de un sistema  $\alpha$ - $\beta$  conjugado. Este producto de reacción no contiene sulfuro elemental cuya presencia en aceite y/o sistemas de gas se considera perjudicial para la integridad del sistema de producción.

25 A diferencia de la reacción de adición del  $H_2S$  con la semiquinona y la quinina totalmente oxidada en soluciones alcalinas, la reacción con quinona (V) en soluciones no acuosas (definida en un entorno sin límites como a un pH inferior a 8) tiene lugar con la formación del sulfuro elemental. (Por ejemplo, ver patentes americanas, números 4.592.905 y 5.180.572).

30 En un entorno sin límites, el práctico solvente puede ser agua; alternatively el práctico solvente pueden ser alcoholes, glicoles y mezclas de los mismos solos o sin agua. Los alcoholes adecuados incluyen metanol y etanol. Otros disolventes posibles pueden ser el alcohol isopropílico, el n-propanol y el n-butanol (alcohol n-butílico). La dimetilformamida puede ser utilizada también como un disolvente aprótico.

35 La cantidad de componente (A) ó (B) como de benzoquinona en la composición práctica puede oscilar entre un 5% y aproximadamente un 40% de masa, alternatively entre aproximadamente un 10% e independientemente un 30% de masa.

40 La composición práctica que contiene el compuesto tiene un pH superior a 9; alternatively, la composición tiene un pH entre 11 y 13.

45 Para conseguir el incremento del pH se puede añadir una base. Las bases adecuadas incluyen, pero no se limitan necesariamente al hidróxido sódico, hidróxido potásico y combinaciones de los mismos. La base está presente en una concentración eficaz para conseguir que la composición tenga un pH superior a 9, en otro entorno sin límites un pH de 11 a 13. También existe alguna evidencia de que se pueden lograr resultados aceptables con un pH de 12.

Las fórmulas o composiciones prácticas pueden contener también un tensoactivo, que pueda actuar como dispersante. Los tensoactivos adecuados que se pueden utilizar incluyen pero no necesariamente se limitan a los nonil fenol etoxilatos.

5 Se ha descubierto que las fórmulas a base de agua de estos compuestos actúan como eliminadores de sulfuro de hidrógeno cuando el sulfuro de hidrógeno está presente en la fase acuosa, la fase gaseosa y/o una fase hidrocarbonada. El método y las composiciones aquí descritas se pueden utilizar para eliminar el H<sub>2</sub>S y/o los mercaptanos de los sistemas acuosos que incluyen, pero no necesariamente se limitan al sulfuro de hidrógeno de los sistemas de inyección de agua, del agua producida en los campos petrolíferos, del sulfuro de hidrógeno presente en las diversas corrientes de producción. Estos métodos y composiciones se pueden utilizar también para eliminar el sulfuro de hidrógeno del agua salobre que contiene sulfuro de hidrógeno. Estos métodos y composiciones pueden aportar un eliminador de mercaptano y/o de H<sub>2</sub>S sin nitrógeno.

10 Los métodos aquí descritos implican la eliminación de H<sub>2</sub>S y/o de los mercaptanos de un líquido que tiene una fase acuosa. El compuesto puede estar presente en la composición práctica o acuosa en una concentración de 50 a 1000 ppm, independientemente; alternativamente de 50 ppm a 200 ppm independientemente.

15 En un entorno sin límites la cantidad de composición práctica utilizada en el fluido puede oscilar entre un 50% en peso independientemente hasta aproximadamente un 99% en peso, alternativamente desde aproximadamente un 60% en peso independientemente hasta aproximadamente un 85% en peso. Alternativamente, el margen de dosificación oscila entre 10 ppm independientemente hasta 300 ppm de compuesto activo por ppm de H<sub>2</sub>S y/o mercaptano; alternativamente entre 10 ppm independientemente hasta aproximadamente 20 ppm de compuesto activo por ppm de H<sub>2</sub>S y/o de mercaptano. En un entorno sin límites el método se practica en una refinería.

20 Los métodos y las composiciones tienen una cinética mayor que los condensados convencionales de amina/aldehído. La figura 3 presenta un gráfico que demuestra que la velocidad de reacción inicial entre un compuesto tal como aquí se ha descrito (15% en peso de para-benzoquinona, 4,5% en peso de KOH y 80,5% en peso de agua) y el H<sub>2</sub>S es aproximadamente dos veces más rápida que la de un condensado convencional de amina/aldehído. Además, las composiciones aquí comentadas generalmente aportan mayor capacidad de eliminación del H<sub>2</sub>S que el condensado tradicional de amina/aldehído.

25 Debido a esta velocidad de reacción rápida, los métodos y las composiciones aquí descritas tienen una ventaja para eliminar el H<sub>2</sub>S y los mercaptanos donde el tiempo de contacto es limitado. En un ejemplo no restrictivo, una plataforma lejos de la costa donde el espacio es limitado, y por eso los tiempos de contacto entre eliminadores y H<sub>2</sub>S cortos, los operadores tienen que sobre inyectar sustancias químicas para reducir los niveles de H<sub>2</sub>S a valores aceptables. Sin embargo, con los métodos y las composiciones aquí descritos, se espera que se requieran tiempos de contacto mucho más breves para reducir los niveles de H<sub>2</sub>S a valores aceptables. Como resultado de ello, los operadores no deberán construir y utilizar circuitos de bucle de flujo extra largos para suministrar la distancia extra (y el tiempo de contacto extra) que es necesario para eliminar el H<sub>2</sub>S ante los puntos de venta.

30 Más detalles sobre los compuestos y sus métodos de uso pueden hallarse con referencia a la Publicación de la solicitud de patente nº 2009/0095658.

35 La invención se ilustrará ahora con respecto a ciertos ejemplos que no pretenden limitar la invención de ningún modo sino simplemente ilustrarla en ciertos entornos específicos.

#### EJEMPLO 1 (referencia, no reivindicado)

40 Se preparaba una fórmula que contiene un 15% de para-benzoquinona, 4,5% de hidróxido potásico y un 80,5% de agua. Estas cantidades son porcentajes en masa. Los ensayos de absorción se realizaban con esta fórmula. Un diagrama esquemático de la prueba de absorción se muestra en la figura 1. Esta prueba se utilizaba también para generar los datos de la figura 3. El pH de esta fórmula era de 10.

45 El líquido utilizado en los ensayos era Aromatic 100. Aromatic 100 es un disolvente líquido utilizado frecuentemente identificado con CAS 64742-95-6. En los ensayos realizados usando la fórmula de base práctica, 5,05 gramos de la fórmula se colocaban en 44,96 g de Aromatic 100. Los resultados se muestran en la figura 2.

50 Puede verse que los ensayos con solo Aromatic 100 daban lugar a una ingesta o absorción de masa de solamente unos 0,25 g mientras que los ensayos con la fórmula en Aromatic 100 daban lugar a un incremento de masa de unos 0,96 g con la fórmula en Aromatic 100 cuando no se agitaba y un incremento de masa de unos 1,14 g para la fórmula en Aromatic 100 que se agitaba. La fórmula contenía 0,228 g de hidróxido potásico. Para formar el sulfuro potásico, esto reaccionaría con 0,07 g de sulfuro de hidrógeno. Aquí se obtenían incrementos de masa de 0,64 g de sulfuro de hidrógeno para el caso no agitado y se obtenían 0,82 g de sulfuro de hidrógeno para el caso agitado, lo que solamente puede ser el resultado de la fórmula de base práctica.

55

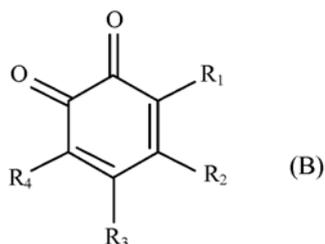
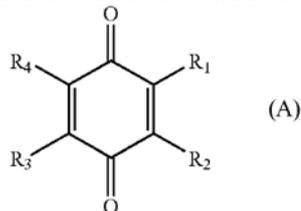
- En la especificación anterior, la invención se ha descrito con referencia a las configuraciones específicas de la misma y ha resultado ser efectiva en conseguir métodos y composiciones para eliminar el H<sub>2</sub>S y/o los mercaptanos de los fluidos acuosos. Sin embargo, será evidente que pueden hacerse varias modificaciones y cambios sin salirse del alcance más amplio de la invención tal como se indica en las reivindicaciones adjuntas. De acuerdo con ello, la especificación puede ser considerada a modo ilustrativo más que en un sentido restrictivo. Por ejemplo, los solventes próticos específicos y los compuestos y derivados de hidroquinona que se encuentran dentro de los parámetros reivindicados pero no se han identificado específicamente en una composición o método en particular, se espera que estén dentro de los límites de la invención.
- 5
- 10 Las palabras “que comprende” y “comprende” que se utilizarán en las reivindicaciones se interpretarán como “que incluye pero no se limita a”.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para eliminar el sulfuro de hidrógeno y/o los mercaptanos de un fluido que comprende: poner el fluido en contacto con una cantidad eficaz de una composición prótica que tenga un pH mayor de 9 para reducir la cantidad de sulfuro de hidrógeno y/o los mercaptanos en comparación con un método idéntico sin la composición prótica, consistiendo dicha composición prótica en:

un disolvente prótico;

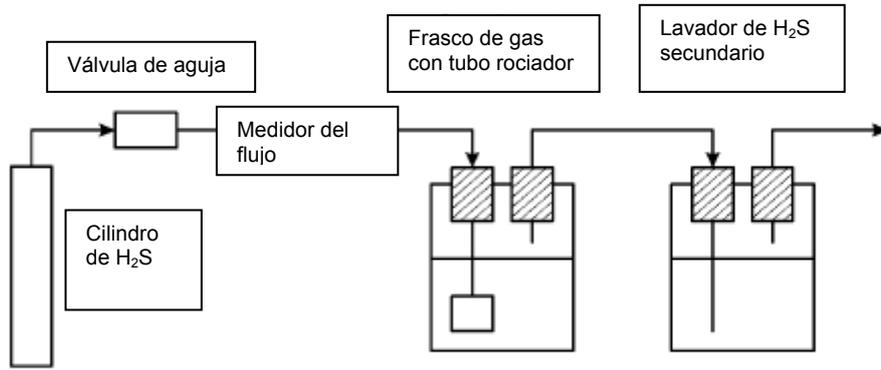
un compuesto sin nitrógeno que tenga una fórmula seleccionada del grupo compuesto por:



- 15 donde cada R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son iguales o diferentes y se eligen del grupo formado por hidrógeno, un alquilo, un alqueno, un arilo, un acilo, un halógeno, un hidroxilo, un éster alquílico, un éster arílico, un éter arílico, un éter alquílico, un hidroximetilo, un grupo anhídrido y un sulfuro; y opcionalmente una base;

donde el fluido es una fase acuosa.

- 20 2. El método de la reivindicación 1 donde la composición prótica tiene un pH de 11 a 13.
3. El método de la reivindicación 1 donde la composición comprende una base seleccionada del grupo compuesto por hidróxido sódico, hidróxido potásico y combinaciones de los mismos.
- 25 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde el compuesto está presente en la composición prótica en una concentración entre 50 y 1000 ppm.
5. El método de la reivindicación 4 donde el método se lleva a cabo en una refinería.



**FIG. 1**

