

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 027**

51 Int. Cl.:

C01G 21/14	(2006.01) B01J 20/30	(2006.01)
C10G 25/00	(2006.01) C04B 111/00	(2006.01)
C10L 3/10	(2006.01) C04B 28/06	(2006.01)
B01D 53/02	(2006.01)	
B01D 53/48	(2006.01)	
B01D 53/52	(2006.01)	
B01D 15/00	(2006.01)	
B01J 20/02	(2006.01)	
B01J 20/28	(2006.01)	
B01J 20/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.09.2006 PCT/US2006/035911**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2007 WO07035435**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.09.2006 E 06803628 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 1943189**

54 Título: **Retirada de azufre usando absorbente de carbonato ferroso**

30 Prioridad:

15.09.2005 US 228713

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

23.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

FARHA, FLOYD

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 651 027 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

Retirada de azufre usando absorbente de carbonato ferroso

Esta invención se refiere a un método para retirar compuestos que contienen azufre de una variedad de fluidos, y particularmente de hidrocarburos líquidos y gaseosos y dióxido de carbono. El absorbente comprende principalmente carbonato ferroso, obtenido de manera deseable a partir del mineral siderita, y se usa para retirar sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuro de dimetilo y otros compuestos que contienen azufre de corrientes de hidrocarburos gaseosos, corrientes de hidrocarburos líquidos ligeros tales como líquidos de gas natural ("LGN"), petróleo crudo, mezclas de gases ácidos, gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaerobio, gas de vertedero, gas geotérmico, y similares. También se dan a conocer métodos para producir y usar el absorbente para la retirada de azufre.

Debido a la naturaleza nociva, tóxica y corrosiva de los compuestos que contienen azufre, se han dado a conocer previamente muchos productos y métodos diferentes para su uso en la retirada de tales compuestos de corrientes de líquido y gas. Un producto disponible comercialmente de este tipo es el reactante particulado de la marca SULFATREAT® que se dice que es útil para retirar sulfuro de hidrógeno y otros contaminantes de azufre de gases y líquidos incluyendo, por ejemplo, combustibles hidrocarbonados y vapor de agua geotérmico para la venta a productores de gas natural y similares. SULFATREAT® es una marca comercial registrada a nivel federal de M-I L.L.C. de Houston, Texas y, en forma estilizada, de Gas Sweetener Associates, Inc. de Chesterfield, Mo. El material SULFATREAT® tiene una formulación registrada pero se cree que comprende principalmente partículas de óxido férrico que tienen una alta área superficial. La esponja de hierro es otro material disponible comercialmente que se compone de óxido férrico distribuido sobre astillas de madera que está usándose para la retirada de azufre en procesos industriales.

Se dan a conocer otras composiciones que contienen hierro y métodos para retirar azufre de corrientes de gas y líquido, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 4.008.775; 4.344.842; 4.366.131; 4.476.027; 4.705.638; 4.956.160 y 5.948.269. El documento n.º 5.948.269, por ejemplo, da a conocer un procedimiento para la retirada de sulfuro de hidrógeno disuelto y otros compuestos de mal olor de sistemas de residuos de lodos o líquidos acuosos tales como se encuentran en trabajos de recogida y tratamiento de aguas negras; sistemas de residuos industriales y comerciales, vías navegables y embalses contaminados naturales y construidos por el hombre, y sistemas sépticos, mediante el uso de "hierro alcalino". Tal como se usa en el documento n.º 5.948.269, "hierro alcalino" se refiere a un álcali con una variedad de compuestos de hierro incluyendo carbonato ferroso.

El documento US 1.882.000 da a conocer un método para retirar compuestos de azufre de productos del petróleo craqueados proporcionando un absorbente que comprende óxido de hierro o alternativamente siderita.

El documento US 2.433.426 da a conocer un absorbente de desulfuración que comprende óxido de hierro y tierra de batán, y el procedimiento para preparar el mismo.

La presente invención proporciona un método para retirar compuestos que contienen azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido proporcionando un absorbente que comprende carbonato ferroso, poniendo en contacto el absorbente de carbonato ferroso con la corriente, y regenerando periódicamente el absorbente poniendo en contacto el absorbente con aire y vapor de agua, en el que el absorbente comprende desde el 50 hasta el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso y está en forma de un polvo aglomerado y densificado.

En una realización preferida del método reivindicado, la corriente se selecciona de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo crudo, mezclas de gases ácidos, dióxido de carbono gaseoso, gas anaerobio, gas de vertedero y corrientes geotérmicas.

En otra realización preferida del método reivindicado, los compuestos que contienen azufre se seleccionan del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y disulfuros orgánicos.

En otra realización preferida del método reivindicado, el absorbente de carbonato ferroso está en forma del mineral siderita.

El absorbente y el método dados a conocer en el presente documento son particularmente eficaces para absorber sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuro de dimetilo y otros compuestos que contienen azufre de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros tales como líquidos de gas natural, petróleo crudo, mezclas de gases ácidos, gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaerobio, gas de vertedero, corrientes geotérmicas y otras que contienen azufre. El absorbente objeto que va a usarse en el método reivindicado comprende carbonato ferroso, preferiblemente gránulos de siderita o siderita en polvo que se extruye o si no se agrega, compacta o forma para dar microgránulos, perlas o esferoides usando una cantidad eficaz minoritaria de humedad y, opcionalmente, un aglutinante tal como cemento de aluminato de calcio u otro material eficaz de manera similar.

Según otra realización de la invención, se da a conocer un lecho de absorbente para su uso en la retirada de azufre de corrientes de gas, de líquido o mixtas de gas y líquido. Los ejemplos de compuestos que contienen azufre retirados por el absorbente incluyen sulfuro de hidrógeno, compuestos que contienen mercaptano, disulfuros

orgánicos y sulfuro de carbonilo. El lecho de absorbente comprende de manera deseable una red tridimensional de microgránulos separados una pequeña distancia, perlas 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 (el 90% pasa a través de una malla 100) agregada usando un aglutinante que comprende desde el dos hasta el diez por ciento en peso de cemento de aluminato de calcio. El absorbente para su uso en el método reivindicado comprende preferiblemente 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.

El material absorbente para su uso en el método reivindicado puede producirse mezclando aproximadamente 95 partes en peso de siderita particulada (el 90% pasa a través de una malla 100), aproximadamente 5 partes de cemento de aluminato de calcio, y aproximadamente 20 partes de agua; compactando la mezcla mediante extrusión o de otro modo para producir partículas, microgránulos o perlas más grandes, y después de eso secando el absorbente durante un tiempo suficiente para reducir el contenido de humedad hasta un nivel de humedad menor de aproximadamente el tres por ciento en peso. Los microgránulos de absorbente tienen un diámetro de aproximadamente 0,48 cm (3/16 pulgadas), una longitud de aproximadamente 0,79 cm (5/16 pulgadas), y se secan a aproximadamente 48,9°C (120°F) durante aproximadamente cuatro horas.

Según otra realización de la invención, se retira azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre haciendo que pase la corriente a través de un lecho de absorbente que consiste esencialmente en material particulado que comprende desde el 70 hasta el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso, preferiblemente en forma de siderita particulada agregada. El lecho de absorbente comprende lo más preferiblemente una pluralidad de microgránulos que comprenden desde el 70 hasta 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 absorbente en una configuración física deseada durante una vida útil deseada. Los expertos habituales en la técnica apreciarán tras la lectura de esta divulgación que la cantidad del absorbente de la invención que es necesaria en el lecho de absorbente dependerá de factores tales como el tamaño de partícula del absorbente, la densidad del lecho, el área superficial eficaz de las partículas de absorbente, la cantidad de carbonato ferroso en el absorbente que está disponible para absorber los compuestos que contienen azufre, y la temperatura, presión, velocidad y el tiempo de permanencia de la corriente de gas o líquido que esté tratándose a medida que pasa a través del lecho.

Según el método de la invención, un absorbente de carbonato ferroso que se ha ennegrecido se regenera periódicamente poniendo en contacto el carbonato ferroso ennegrecido con aire y vapor de agua. Se cree que tal ennegrecimiento está provocado por la formación de sulfuro ferroso sobre la superficie del carbonato ferroso durante la retirada de azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre.

La presente memoria descriptiva da a conocer además la retirada de azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre combinando la corriente con oxígeno y vapor de agua antes de alimentar la corriente a un lecho de carbonato ferroso. Este método se prefiere particularmente para su uso en la retirada de azufre de gases ácidos.

La presente memoria descriptiva da a conocer además la retirada de azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre haciendo pasar la corriente a través de un lecho de carbonato ferroso en un entorno de aire húmedo. Sometiendo el carbonato ferroso a aire húmedo u otro gas que contiene oxígeno y vapor de agua durante la absorción, se cree que el carbonato ferroso se regenera continuamente mediante un efecto catalítico, produciéndose en última instancia azufre elemental que puede separarse fácilmente de la corriente de procedimiento.

La presente memoria descriptiva da a conocer además un método para retirar sulfuro de hidrógeno desprendido durante operaciones de perforación para obtener gas natural, comprendiendo el método añadir a un lodo de perforación usado en dichas operaciones de perforación desde 18,1 kg hasta 181 kg (de 40 a 400 libras) de un absorbente particulado finamente triturado (pasando las partículas a través de un tamiz de malla 100), que comprende preferiblemente desde aproximadamente el 50 hasta aproximadamente el 90 por ciento en peso de carbonato ferroso, por 907,2 kg (ton) de lodo de perforación. No es necesario o deseable aglutinante cuando se añade el carbonato ferroso finamente triturado a lodo de perforación según esta realización de la invención.

El solicitante ha descubierto que el carbonato ferroso, preferiblemente en forma del mineral siderita, es un excelente absorbente de sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuros orgánicos, mercaptanos y otros compuestos que contienen azufre que están presentes en diversos gases y líquidos que se producen de manera natural o sintetizados, y particularmente, en dióxido de carbono e hidrocarburos gaseosos y líquidos. La siderita comprende predominantemente carbonato ferroso, y se encuentra habitualmente de manera natural en combinación con cierta cantidad de calcio, magnesio o manganeso. Para su uso en el método 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 reducen a polvo antes de su uso. Para su uso en aplicaciones de lecho, se prefieren los productos extruidos, tal como se describe más adelante, o gránulos de siderita de tamaño

comparable procedentes de menas naturales. Si se obtiene la siderita en forma de un polvo finamente triturado, el polvo se aglomera y se extruye o se conforma de otro modo antes de su uso, excepto cuando se pretende usar en aplicaciones tales como lodos de perforación, en las que se recomienda el uso de polvo de siderita sin aglomeración previa para formar partículas más grandes.

- 5 En algunos casos, simplemente añadir hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso de agua al polvo de siderita, con mezclado, proporcionará una aglomeración suficiente para permitir que la siderita en polvo se extruya para dar microgránulos de tamaño adecuado o filamentos que, cuando se secan y posteriormente se manipulan, serán friables o se fragmentan para dar gránulos que son satisfactorios para su uso en lechos de absorción a través de los que pueden hacerse pasar o circular líquidos o gases que contienen azufre para la retirada de azufre. En algunos
- 10 casos, el uso de una cantidad eficaz minoritaria de un aglutinante, lo más preferiblemente un material cementoso tal como se describe adicionalmente más adelante puede ser deseable para su uso en la aglomeración de polvos de carbonato ferroso finamente divididos.

- Aunque se apreciará tras la lectura de esta divulgación que el carbonato ferroso puede sintetizarse, se prefiere el uso de carbonato ferroso obtenido en menas de mineral siderita que se producen de manera natural por motivos
- 15 económicos. Hawley's Condensed Chemical Dictionary (duodécima edición) notifica que se producen de manera natural menas de siderita en Vermont, Massachusetts, Connecticut, Nueva York, North Carolina, Pensilvania, Ohio y Europa.

- Pueden prepararse productos extruidos útiles en el lecho de absorbente que va a usarse en la invención mezclando siderita en polvo con una cantidad eficaz minoritaria, tal como aproximadamente el 5 por ciento en peso del total, de
- 20 un aglutinante tal como cemento de aluminato de calcio u otro material eficaz de manera similar que no reduzca significativamente la capacidad de la siderita para absorber azufre o compuestos que contienen azufre de una corriente de gas o de líquido. Un cemento de aluminato de calcio preferido para su uso en la invención se comercializa con la marca FONDU® por Lafarge Aluminat de Chesapeake, Virginia. Según una realización particularmente preferida de la invención, se mezclan aproximadamente 5 partes en peso de cemento de aluminato
- 25 de calcio en aproximadamente 95 partes en peso de polvo de siderita (el 90% pasa a través de una malla 100) para distribuir el cemento por la totalidad de la siderita.

- Se incorporan de manera deseable aproximadamente 20 partes en peso de agua por 100 partes en peso de siderita y cemento mezclados con los sólidos para hidratar el aglutinante y facilitar la formación de agregados más grandes, que entonces se secan hasta un contenido de humedad deseado. Lo más preferiblemente, la mezcla de siderita,
- 30 cemento y agua se extruye y se corta, tal como mediante el uso de una microgranuladora rotatoria, o se divide o fragmenta de otro modo, para dar productos extruidos que tienen un diámetro de aproximadamente 0,48 cm (3/16 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 0,79 cm (5/16 pulgadas). Los productos extruidos producidos a partir de polvo tal como se describió 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
- 35 el tamaño y las dimensiones de los microgránulos, la temperatura de secado y la humedad del aire ambiental, el contenido de humedad de los sólidos agregados se reduce de manera deseable hasta menos de aproximadamente el tres por ciento en peso durante la etapa de secado.

- El absorbente y el método dados a conocer en el presente documento son particularmente eficaces para absorber sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, disulfuro de dimetilo y otros compuestos de azufre del gas natural, corrientes de
- 40 hidrocarburos ligeros tales como LGN, petróleo crudo, mezclas de gases ácidos, gas y líquido de dióxido de carbono, gas anaerobio, gas de vertedero, corrientes geotérmicas y otras que contienen azufre. Para la mayor parte de aplicaciones, el fluido que contiene azufre que va a tratarse se hace pasar a través de un lecho de microgránulos o gránulos del absorbente objeto que se disponen en el interior de un recipiente tal como una torre cilíndrica. La cantidad de absorbente que es necesaria en el lecho de absorbente dependerá de muchos factores tales como el
- 45 contenido de azufre en la alimentación, el contenido de azufre deseado en el efluente, la duración deseada de una carga de absorbente, el tamaño de partícula del absorbente, la densidad del lecho, el área superficial eficaz de las partículas de absorbente, la cantidad de carbonato ferroso en el absorbente que está disponible para absorber los compuestos que contienen azufre, y la temperatura, presión, velocidad y el tiempo de permanencia de la corriente de gas o líquido que esté tratándose a medida que pasa a través del lecho. Para algunas aplicaciones, tales como el
- 50 tratamiento de gases ácidos que se encuentran durante operaciones de perforación de pozos, también puede usarse de manera beneficiosa absorbente de siderita granulada que pasa a través de un tamiz de malla 100 combinándola con otro material tal como lodo de perforación que se bombea en un pozo.

- Aunque los productos extruidos que tienen dimensiones que oscilan entre aproximadamente 0,159 cm (1/16 pulgadas) y aproximadamente 0,653 cm (1/4 pulgadas) son una forma particularmente preferida para el uso del
- 55 absorbente objeto, se apreciará que pueden producirse gránulos de tamaño adecuado pulverizando trozos de siderita en un molino de martillos o usando otros dispositivos disponibles comercialmente bien conocidos por los expertos habituales en la técnica, y tamizando después de eso hasta un intervalo de tamaño de partícula adecuado que preferiblemente no supere aproximadamente 5/16 pulgadas. De manera similar, cuando polvo de siderita o polvo de carbonato ferroso producido de manera sintética es el material de partida, también pueden usarse medios
- 60 distintos a la extrusión para aglomerar o densificar el polvo para su uso en diversos procedimientos de retirada de azufre. Tales otros medios incluyen, por ejemplo, prensas accionadas hidráulicamente u otros dispositivos de

compactación. En la mayor parte de los casos, se añaden de manera deseable cantidades eficaces minoritarias de un aglutinante y agua a la siderita o carbonato ferroso en polvo para facilitar la aglomeración de las partículas minerales individuales para dar cuerpos sólidos más grandes, siempre que el aglutinante no reduzca demasiado el área superficial eficaz del absorbente.

5 Análisis representativo de siderita

Una composición de siderita procesada que tiene una densidad aparente de 1726 kg/metro cúbico (110 libras por pie cúbico), un peso específico de 3,63 y un tamaño de partícula del 90% pasa a través de una malla 100, tiene el siguiente análisis:

% en peso	
Fe (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

- 10 Para demostrar la utilidad de la invención, se mezcló un polvo de siderita finamente dividido (el 90% pasa a través de una malla 100) con cemento de aluminato de calcio en una razón de 95 partes de siderita con respecto a 5 partes de cemento en peso. Se mezclaron aproximadamente 20 partes en peso de agua con la mezcla de siderita y cemento, y entonces se extruyó la mezcla para producir una pluralidad de productos extruidos que tenían un diámetro de aproximadamente 0,48 cm (3/16 pulgadas) y una longitud de aproximadamente 0,79 cm (5/16 pulgadas). Se secaron estos productos extruidos a 48,9°C (120°F) durante cuatro horas hasta un contenido de humedad menor de aproximadamente el 3% en peso.

Muestra B

- 20 Se produjo otro material de siderita obteniendo trozos de mena de siderita de aproximadamente 7,62 a 10,2 cm (de 3 a 4 pulgadas) de diámetro y triturándolos para producir partículas granulares que comprendían aproximadamente el 90% en peso de carbonato ferroso y que oscilaban en tamaño entre aproximadamente 0,32 cm y 0,64 cm (de 1/8 pulgadas a 1/4 pulgadas). Se retiraron la suciedad y otros contaminantes de la siderita granulada usando un tamiz.

- 25 La utilidad de los materiales absorbentes, cuando se preparan tal como se describió anteriormente, para retirar azufre de corrientes de gas y líquido que contienen compuestos sulfurosos se describe y explica adicionalmente en relación con los ejemplos presentados a continuación. Todas las composiciones de entrada y de salida establecidas son en partes por millón (ppm). Los compuestos de azufre de extremo delantero se establecen en ppm del compuesto que contiene azufre en peso de la corriente de fluido. Los tioles se establecen en ppm del tiol respectivo en peso de la corriente de fluido. (Algunos valores decimales en todas las tablas a continuación están redondeados debido a consideraciones de espacio.)

Ejemplo 1

- 30 Se cargó una corriente de gas ácido de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 20°C (68°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 1379 kPa (200 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	7,7	13307,3	0,4	2,4	575,2	481,3	1,3
Salida	4,1	2,6	1,0	0,7	50,5	17,6	0,3
% de reducción	46,9	99,9	-135	72,1	91,2	96,3	78,4

Ejemplo 2

- 5 Se cargó una corriente de gas ácido de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento con absorbente de H₂S vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los gránulos de la muestra B preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 20°C (68°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 1379 kPa (200 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	7,7	13307,3	0,4	2,4	575,2	481,3	1,3
Salida	4,4	0,2	7,6	20,6	1,5	0,3	0,01
% de reducción	42,8	100	-1780	-765	99,7	100	99,2

10 Ejemplo 3

- 15 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 21°C (70°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	2,6	93,5	2,8	1,6	90,7	110,3	7,2
Salida	1,9	0,9	2,2	1,4	6,6	16,9	1,4
% de reducción	25,7	99,0	22,8	11,9	92,7	84,7	80,1

Ejemplo 4

- 20 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento con absorbente de H₂S vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los gránulos de la muestra B preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 21°C (70°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 4 a continuación:

25 Tabla 4

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	2,6	93,5	2,8	1,6	90,7	110,3	7,2
Salida	1,8	0,01	2,3	1,1	0,3	0,1	0,01
% de reducción	29	100	16,8	35,1	99,7	99,9	99,9

Ejemplo 5

- 30 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 21°C (70°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	2,6	92,9	2,5	1,8	89,5	102,6	7,0
Salida	2,2	1,5	1,9	1,3	10,2	17,2	1,5
% de reducción	16,5	98,3	25,1	27,6	88,6	83,2	78,4

Ejemplo 6

- 5 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento con absorbente de H₂S vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los gránulos de la muestra B preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 21°C (70°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 6 a continuación:

Tabla 6

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	2,6	92,3	2,5	1,8	89,5	102,6	7,0
Salida	1,8	0,01	1,7	1,2	0,1	0,2	0,03
% de reducción	30,3	100	33,3	31,3	99,9	99,8	99,6

10 Ejemplo 7

- 15 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 7 a continuación:

Tabla 7

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,8	225,9	1,7	6,3	126,6	78,1	2,3
Salida	0,3	0,7	1,6	4,4	94,4	65,3	1,9
% de reducción	81,5	99,7	10,5	29,8	25,4	16,4	14,5

Ejemplo 8

- 20 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento con absorbente de H₂S vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los gránulos de la muestra B preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 8 a continuación:

25 Tabla 8

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,8	225,9	1,7	6,3	126,6	78,1	2,3
Salida	0,5	2,7	0,9	13,2	86,0	58,2	1,7
% de reducción	74,0	98,8	50,2	-111,5	32,1	25,5	24,4

Ejemplo 9

- 30 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 54°C (130°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 9 a continuación:

Tabla 9

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,9	225,2	1,6	6,3	102,7	80,2	2,2
Salida	0,3	0,6	1,2	2,9	82,7	65,1	1,7
% de reducción	82,6	99,7	25,1	53,0	19,5	18,9	21,9

Ejemplo 10

- 5 Se cargó una corriente de gas natural a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento con absorbente de H₂S vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los gránulos de la muestra B preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 54°C (130°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 10 a continuación:

Tabla 10

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,9	225,2	1,7	6,3	102,7	80,2	2,2
Salida	0,4	6,9	0,7	1,4	62,0	51,4	1,8
% de reducción	78,4	96,9	55,0	77,1	39,7	35,9	16,6

10 Ejemplo 11

- 15 Se cargó una corriente de líquido de gas natural a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 11 a continuación:

Tabla 11

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	6,6	0,01	0,7	0,24	14,9	25,7	18,9
Salida	6,3	0,01	21,8	1,6	2,0	3,1	2,7
% de reducción	4,8	0,0	-3303	-672,3	86,4	87,8	85,8

Ejemplo 12

- 20 Se cargó una corriente de líquido de gas natural a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 12 a continuación:

25 Tabla 12

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	7,0	0,01	0,7	0,1	20,3	26,1	18,0
Salida	6,3	0,01	6,5	0,7	0,9	1,8	2,2
% de reducción	9,1	0,0	-866	-763,3	95,5	93,2	87,7

Ejemplo 13

- 30 Se cargó una corriente de líquido de gas natural a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 16°C (60°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 13 a continuación:

Tabla 13

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	7,2	0,62	3,9	0,3	16,3	21,9	17,9
Salida	6,8	0,01	0,1	0,1	0,7	1,3	1,7
% de reducción	6,1	98,4	97,5	63,0	95,6	93,9	90,3

Ejemplo 14

5 Se cargó una corriente de líquido de gas natural a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 16°C (60°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 14 a continuación:

Tabla 14

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	7,2	0,7	3,8	0,34	16,5	21,9	17,9
Salida	6,8	0,01	6,5	0,1	0,5	1,3	1,6
% de reducción	5,7	98,6	-98,0	72,1	97,0	94,2	91,3

10 Ejemplo 15

15 Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 15 a continuación:

Tabla 15

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	261,5	201,3	177,7	12,9	199,1	188,8	0,01
Salida	252,8	0,01	159,3	0,5	0,01	0,01	0,01
% de reducción	3,3	100	10,4	96,3	100	100	0

Ejemplo 16

20 Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 16 a continuación:

25

Tabla 16

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	259,3	199,9	176,3	12,4	201,5	185,7	0,0
Salida	248,6	0,01	166,8	0,6	0,01	0,01	0,01
% de reducción	4,1	100	5,4	95,1	100	100	0

Ejemplo 17

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 17 a continuación:

Tabla 17

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	263,1	202,5	178,1	12,7	198,7	185,0	0,01
Salida	251,3	0,01	164,1	0,3	0,01	0,01	0,01
% de reducción	4,5	100	7,9	97,4	100	100	0

Ejemplo 18

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 18 a continuación:

Tabla 18

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	256,2	193,8	183,6	18,4	178,5	174,9	0,01
Salida	234,2	0,01	166,6	0,4	0,01	0,01	0,01
% de reducción	8,6	100	9,3	98,1	100	100	0

Ejemplo 19

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 19 a continuación:

Tabla 19

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	5,9	5,1	20,0	27,7	38,0	56,2	7,2
Salida	4,6	0,01	1,4	0,1	2,3	1,7	0,1
% de reducción	22,0	99,8	93,0	99,5	93,9	97,0	98,0

Ejemplo 20

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 11°C (52°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 20 a continuación:

Tabla 20

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	6,1	5,6	19,6	27,8	38,4	56,4	7,0
Salida	4,7	0,01	2,2	0,2	2,1	1,4	0,2
% de reducción	23,1	99,8	89,0	99,3	94,4	97,6	97,7

Ejemplo 21

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 16°C (60°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 21 a continuación:

Tabla 21

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	6,2	24,0	25,9	19,5	43,7	70,4	12,5
Salida	5,9	0,01	1,7	0,5	0,05	0,8	0,4
% de reducción	4,7	100	93,5	97,3	99,9	98,9	96,8

Ejemplo 22

Se cargó una corriente de gas de dióxido de carbono a una velocidad de aproximadamente 40 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de aproximadamente 20,3 cm (8 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro de los productos extruidos de la muestra A preparados tal como se describió anteriormente. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 16°C (60°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 3447 kPa (500 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 22 a continuación:

Tabla 22

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	6,5	23,9	25,7	19,3	44,2	70,2	12,5
Salida	6,1	0,01	1,3	0,7	0,01	0,6	0,4
% de reducción	5,4	100	95,0	96,1	100	99,1	96,7

Los ejemplos anteriores demuestran la retirada de sulfuro de hidrógeno, tioles (mercaptanos), disulfuros y sulfuro de carbonilo de líquido LGN y de dióxido de carbono e hidrocarburos gaseosos. También puede retirarse disulfuro de dimetilo (DMDS) mediante absorción usando el método de la invención. Se cree que el aumento de DMDS observado en algunos de los ejemplos es el resultado de reacciones de endulzamiento oxidativo en las que una pequeña cantidad de oxígeno disuelto en el fluido tratado estuvo catalizada por el hierro en el absorbente para fomentar la oxidación de una pequeña cantidad de metilmercaptano para formar DMDS más agua.

También se observaron aumentos del nivel de disulfuro de carbono en algunos de los ejemplos. Se realizaron análisis de azufre mediante quimioluminiscencia de azufre. El análisis de disulfuro de carbono es muy sensible a la técnica analítica usada. Puesto que el nivel de disulfuro de carbono es muy bajo en la alimentación, pequeños cambios en la composición pueden provocar grandes errores. También pueden producirse errores debido a que el disulfuro de carbono a menudo contamina los conductos de alimentación, que pueden liberar después de esto pequeñas cantidades de disulfuro de carbono sin advertirse. Cuando los conductos de alimentación se acababan de sustituir, no se midió una reducción del contenido de disulfuro de carbono de la corriente de fluido, y se cree que se retiró una pequeña cantidad o ninguna de disulfuro de carbono por el absorbente.

Los datos de las tablas 1 y 2 demuestran que ambas formas del absorbente, los productos extruidos (material de la muestra A) y los gránulos (material de la muestra B), retiran esencialmente la totalidad del sulfuro de hidrógeno de una corriente de gas ácido de CO₂ a temperaturas ambientales. Se retiró aproximadamente la mitad del sulfuro de carbonilo con respecto a ambas formas físicas de los absorbentes. También se retiraron los tioles (mercaptanos) a altos niveles con respecto a los gránulos (el 99-100%) y con respecto a los productos extruidos (el 78-96%).

Los datos de las tablas 3-6 demuestran que puede retirarse del 99 al 100% del sulfuro de hidrógeno de gas natural a temperaturas ambientales usando el método de la invención. Los datos demuestran además la retirada del 78-100% de los tioles, junto con cierta retirada tanto de sulfuro de carbonilo como de DMDS de los fluidos tratados.

La comparación de las tablas 3-6 (datos a 21°C (70°F)) con las tablas 7-8 (datos a 38°C (100°F)) y las tablas 9-10 (datos a 43°C (130°F)) muestra el efecto de la temperatura. Los datos demuestran que se retira del 99 al 100% del sulfuro de hidrógeno es removed a todas las temperaturas usando el absorbente y método objeto. La retirada de tioles disminuyó con temperaturas crecientes, lo que sugiere que los tioles se desorben a las mayores temperaturas.

5 A la inversa, la retirada de sulfuro de carbonilo y DMDS aumentó con temperaturas crecientes dentro de los intervalos sometidos a prueba.

Las pruebas realizadas usando una alimentación de dióxido de carbono gaseoso demuestran que el aumento de la presión desde 1379 kPa (200 psig) (véanse las tablas 1 y 2) hasta 3447 kPa (500 psig) (véanse las tablas 15 a 22) parece ayudar en la absorción de los tioles. Se retiró DMDS en del 95 al 96% a la mayor presión, en comparación con una retirada del 20 al 72% a 1379 kPa (200 psig).

10

Los líquidos LGN tienen a tener una baja concentración de sulfuro de hidrógeno. Sin competencia con el sulfuro de hidrógeno, los tioles se retiran a niveles que oscilan entre el 86 y el 96% (véanse las tablas 11, 12, 13 y 14). Puesto que el oxígeno es soluble en esta clase de hidrocarburo, la producción de DMDS en algunas de las series puede atribuirse a la conversión oxidativa de pequeñas cantidades de metiltiol en DMDS tal como se indicó anteriormente.

15

Tras el uso en la unidad de tratamiento de microgránulos de hierro, se retiró el material de la muestra A y se examinó. Los productos extruidos eran de color oscuro de manera uniforme desde el borde hasta el centro después de haber absorbido el 1,2 por ciento en peso de azufre, en peso del producto extruido, del fluido tratado. Esta observación sugiere que se produce una reacción de intercambio durante el uso que hace que migre el azufre hacia el centro del absorbente. Basándose en la composición del absorbente, se cree que el color oscuro (negro) es sulfuro ferroso. Los productos extruidos retirados se calientan (> 57°C (135°F)) mientras se asientan a temperatura ambiente, lo que sugiere que el material usado es pirofórico. Después de asentar durante la noche, el material usado volvió a un color marrón más claro, más similar al de los productos extruidos originales, antes de su uso.

20

La conclusión general que ha de extraerse de los datos presentados anteriormente es que la siderita, ya sea en forma de gránulos o en forma de productos extruidos producidos a partir de polvo de siderita, es un excelente absorbente para sulfuro de hidrógeno, tioles (mercaptanos), DMDS y sulfuro de carbonilo en una variedad de corrientes de alimentación. Cuando las condiciones de reacción favorecen la retirada de sulfuro de hidrógeno, es decir, mayores temperaturas y presiones, disminuye la retirada de tioles. Los tioles se retiran más favorablemente cuando el nivel de sulfuro de hidrógeno es bajo en la alimentación, a bajas temperaturas, y a altas presiones.

25

El absorbente de carbonato ferroso que se ha ennegrecido puede regenerarse periódicamente poniendo en contacto el carbonato ferroso ennegrecido con aire y vapor de agua. Se cree que tal ennegrecimiento está provocado por la formación de sulfuro ferroso sobre la superficie del carbonato ferroso durante la retirada de azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre.

30

Según otro método de la invención, se retira azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre combinando la corriente con oxígeno y vapor de agua antes de alimentar la corriente a un lecho de carbonato ferroso. Este método se prefiere particularmente para su uso en la retirada de azufre de gases ácidos pero no se prefiere para su uso en corrientes de gas natural debido a las desventajas económicas en la posterior separación del aire y los hidrocarburos.

35

Alternativamente, puede retirarse azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido que comprende compuestos que contienen azufre haciendo pasar la corriente a través de un lecho de carbonato ferroso en un entorno de aire húmedo. Sometiendo el carbonato ferroso a aire húmedo u otro gas que contiene oxígeno y vapor de agua durante la absorción, se cree que el carbonato ferroso se regenera continuamente mediante un efecto catalítico, produciéndose en última instancia azufre elemental que puede separarse fácilmente de la corriente de procedimiento. La siderita es también un material de carbonato ferroso particularmente preferido para su uso como el absorbente al poner en práctica estos métodos de la invención.

40

Los siguientes ejemplos adicionales demuestran la eficacia de retirada de azufre de una corriente de gases ácidos combinada con aire haciendo pasar la corriente a través de un lecho de carbonato ferroso en forma de microgránulos de siderita. En cada ejemplo, la unidad de tratamiento tenía 61 cm (24 pulgadas) de alto y 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro, y tenía una razón L/D de lecho de unidad de tratamiento de 4:1 con dimensiones de catalizador/lecho de absorbente de 20,3 cm (8 pulgadas) de alto por 5,08 cm (2 pulgadas) de diámetro.

45

Ejemplo 23

50

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 93,596% de aire, el 6,328% de dióxido de carbono y el 0,076% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 56,4 kg/MM (120,4 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 30 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 23 a continuación:

55

Tabla 23

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	0,32	758,5	1,04	0,05	1,62	0,09	0,03
Salida	0,21	0,18	0,53	0,04	0,01	0,01	0,01
% de reducción	32,3	99,98	49,33	10,4	99,4	88,2	61,5

Ejemplo 24

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 93,596% de aire, el 6,328% de dióxido de carbono y el 0,076% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 56,4 kg/MM (120,4 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 30 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 24 a continuación:

Tabla 24

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	0,32	758,5	1,04	0,05	1,62	0,09	0,03
Salida	0,3	0,038	0,93	0,05	0,01	0,01	0,01
% de reducción	5,7	99,99	10,5	6,3	99,4	88,2	61,5

Ejemplo 25

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 92,178% de aire, el 7,535% de dióxido de carbono y el 0,287% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 19,3 kg/MM (42,6 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 25 a continuación:

Tabla 25

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	0,144	2874,6	0,24	0,03	0,98	0,04	0,01
Salida	0,135	0,1	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	6,3	100,0	30,08	68,8	99,0	72,2	0,0

Ejemplo 26

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 92,178% de aire, el 7,535% de dióxido de carbono y el 0,287% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 19,3 kg/MM (42,6 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 60 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 26 a continuación:

Tabla 26

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	0,144	2874,6	0,24	0,03	0,98	0,04	0,01
Salida	1,42	0,067	1,78	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	-844,0	100,0	-653,4	68,8	99,0	72,2	0,0

Ejemplo 27

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,548% de aire, el 9,221% de dióxido de carbono y el 0,231% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 57,2 kg/MM (126,2 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de

siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 27 a continuación:

Tabla 27

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	<u>Compuestos de azufre de extremo delantero</u>				Metilo	<u>Tioles</u>	1-Propilo
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	
Entrada	6,81	2308,8	0,59	0,01	1,29	0,10	0,01
Salida	0,21	0,1	0,49	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	97,0	100,0	16,4	0,0	99,2	90,1	0,0

5 Ejemplo 28

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,548% de aire, el 9,221% de dióxido de carbono y el 0,231% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 57,2 kg/MM (126,2 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 28 a continuación:

Tabla 28

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	<u>Compuestos de azufre de extremo delantero</u>				Metilo	<u>Tioles</u>	1-Propilo
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	
Entrada	6,81	2308,8	0,59	0,01	1,29	0,10	0,01
Salida	0,47	0,37	0,32	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	93,14	100,0	45,7	0,0	99,2	90,1	0,0

Ejemplo 29

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 99,315% de aire, el 0,619% de dióxido de carbono y el 0,066% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 63,7 kg/MM (140,5 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 100 psig. Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 29 a continuación:

Tabla 29

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	<u>Compuestos de azufre de extremo delantero</u>				Metilo	<u>Tioles</u>	1-Propilo
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	
Entrada	0,73	601,8	0,68	0,01	1,95	0,38	0,01
Salida	0,45	0,05	0,54	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	38,2	100,0	21,1	0,0	99,5	97,4	0,0

Ejemplo 30

Se cargó una corriente de mezcla de gases embotellados que contenía el 95,219% de aire, el 4,619% de dióxido de carbono y el 0,162% de sulfuro de hidrógeno a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 30 a continuación:

30 Tabla 30

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	<u>Compuestos de azufre de extremo delantero</u>				Metilo	<u>Tioles</u>	1-Propilo
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	
Entrada	0,61	1620,7	0,45	0,01	1,54	0,23	0,01
Salida	0,34	0,08	0,33	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	45,4	100,0	27,53	0,0	99,4	95,6	0,0

Ejemplo 31

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 94,960% de aire, el 4,860% de dióxido de

carbono y el 0,180% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 52,8 kg/MM (128,4 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 31 a continuación:

Tabla 31

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,6	1795,7	1,38	0,01	1,43	0,08	0,01
Salida	0,97	0,22	1,26	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	39,5	100,0	8,8	0,0	99,3	86,7	0,0

Ejemplo 32

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 94,960% de aire, el 4,860% de dióxido de carbono y el 0,180% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 58,2 kg/MM (128,4 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 32 a continuación:

Tabla 32

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,6	1795,7	1,38	0,01	1,43	0,08	0,01
Salida	0,62	0,21	0,94	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	61,1	100,0	32,1	0,0	99,3	86,7	0,0

Ejemplo 33

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 89,736% de aire, el 9,932% de dióxido de carbono y el 0,332% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada mayor de 68,0 kg/MM (150 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 33 a continuación:

Tabla 33

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	8,32	3316,5	2,79	0,01	0,98	0,03	0,01
Salida	0,71	0,01	2,63	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	91,5	100,0	5,8	0,0	99,0	69,7	0,0

Ejemplo 34

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 89,736% de aire, el 9,932% de dióxido de carbono y el 0,332% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada mayor de 68,0 kg/MM (150 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 100 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SUD CHEMIE. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 34 a continuación:

Tabla 34

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	8,32	3316,5	2,79	0,01	0,98	0,03	0,01
Salida	1,09	0,01	2,20	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	86,9	100,0	21,1	0,0	99,0	69,7	0,0

Ejemplo 35

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,882% de aire, el 8,596% de dióxido de carbono y el 0,522% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 51,1 kg/MM (112,6 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 200 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 35 a continuación:

Tabla 35

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,23	5218,9	3,92	0,01	1,72	0,13	0,01
Salida	0,95	0,03	3,56	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	22,7	100,0	9,2	0,0	99,4	92,1	0,0

Ejemplo 36

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,882% de aire, el 8,596% de dióxido de carbono y el 0,522% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 51,1 kg/MM (112,6 libras/kg) de SCF a una velocidad de aproximadamente 200 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SUD CHEMIE. La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 36 a continuación:

Tabla 36

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,23	5218,9	3,92	0,01	1,72	0,13	0,01
Salida	1,65	0,01	3,16	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	-34,3	100,0	19,2	0,0	99,4	92,1	0,0

Ejemplo 37

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,125% de aire, el 9,437% de dióxido de carbono y el 0,438% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 39,1 kg/MM (86,2 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 600 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de siderita SULFURTRAP de 0,48 cm (3/16 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 37 a continuación:

Tabla 37

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	Compuestos de azufre de extremo delantero				Metilo	Tioles	
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	1-Propilo
Entrada	1,14	4378,5	3,71	0,01	1,39	0,31	0,01
Salida	0,94	0,03	2,39	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	12,7	100,0	35,4	0,0	99,3	96,8	0,0

Ejemplo 38

Se cargó una corriente de mezcla de gases ácidos que contenía el 90,125% de aire, el 9,4376% de dióxido de carbono y el 0,438% de sulfuro de hidrógeno con un contenido de humedad del gas de entrada de 39,1 kg/MM (86,2 libras/MM) de SCF a una velocidad de aproximadamente 600 ml por minuto en un sentido de flujo ascendente a través de una unidad de tratamiento de microgránulos de hierro vertical que contenía un lecho de microgránulos de

siderita SULFURTRAP de 0,32 cm (1/8 pulgadas). La temperatura de la unidad de tratamiento era de 38°C (100°F) y la presión de la unidad de tratamiento era de 689 kPa (100 psig). Se exponen las composiciones de entrada y de salida del gas en la tabla 38 a continuación:

Tabla 38

Puntos de muestra de unidad de tratamiento	<u>Compuestos de azufre de extremo delantero</u>				Metilo	<u>Tioles</u>	1-Propilo
	COS	H ₂ S	CS ₂	DMDS		Etilo	
Entrada	1,14	4378,5	3,71	0,01	1,39	0,31	0,01
Salida	1,84	0,03	3,26	0,01	0,01	0,01	0,01
% de reducción	-61,5	100,0	12,0	0,0	99,3	96,8	0,0

REIVINDICACIONES

1. Método para retirar compuestos que contienen azufre de una corriente de líquido, de gas o mixta de gas y líquido proporcionando un absorbente que comprende carbonato ferroso, poniendo en contacto el absorbente de carbonato ferroso con la corriente, y regenerando periódicamente el absorbente poniendo en contacto el absorbente con aire y vapor de agua, en el que el absorbente comprende desde el 50 hasta el 100 por ciento en peso de carbonato ferroso y está en forma de un polvo aglomerado y densificado.
2. Método según la reivindicación 1, en el que la corriente se selecciona de gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo crudo, mezclas de gases ácidos, dióxido de carbono gaseoso, gas anaerobio, gas de vertedero y corrientes geotérmicas.
3. Método según la reivindicación 1, en el que los compuestos que contienen azufre se seleccionan del grupo que consiste en sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y disulfuros orgánicos.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el absorbente de carbonato ferroso está en forma del mineral siderita.