

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 451**

51 Int. Cl.:

B01D 53/52 (2006.01)

B01J 20/06 (2006.01)

B01J 23/745 (2006.01)

C10L 3/10 (2006.01)

B01J 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2014 PCT/US2014/042849**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14205026**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2014 E 14813761 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3010625**

54 Título: **Catalizador de nano hierro altamente activo para la absorción de sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

19.06.2013 US 201313921600

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

25.02.2020

73 Titular/es:

**NEW TECHNOLOGY VENTURES, INC. (100.0%)
7649 S.W. 34th Street
Oklahoma City, OK 73179, US**

72 Inventor/es:

**IRURZUN, VERONICA M. y
FARHA, FLOYD E.**

74 Agente/Representante:

MILTENYI , Peter

ES 2 744 451 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

Catalizador de nano hierro altamente activo para la absorción de sulfuro de hidrógeno

5 Antecedentes**Campo de la invención**

10 Esta invención se refiere en general a un absorbente que está adaptado para la retirada de sulfuro de hidrógeno y otras especies de azufre de corrientes líquidas y/o gaseosas y más particularmente a un óxido y/o hidróxido de hierro (II) estable que está particularmente adaptado para absorber el sulfuro de hidrógeno y otras especies de azufre de corrientes líquidas y/o gaseosas. También se desvelan métodos para fabricar y usar el absorbente.

Descripción de la técnica relacionada

15 Diversas corrientes líquidas y/o gaseosas, incluyendo las corrientes de hidrocarburos tales como los líquidos de gas natural ("NGL", por sus siglas en inglés), petróleo bruto, mezclas ácido-gas, gas dióxido de carbono y corrientes líquidas, gas anaerobio, gas de vertedero, gas geotérmico y similares, también contienen a menudo cantidades significativas de compuestos de azufre. Algunos compuestos de azufre que se encuentran a menudo en tales corrientes incluyen sulfuro de hidrógeno, mercaptanos y dimetildisulfuro. Particularmente en el caso de corrientes de hidrocarburos, estos compuestos de azufre generalmente deben eliminarse para cumplir con las normativas de emisión y los requisitos de tuberías.

25 Debido a la naturaleza nociva, tóxica y corrosiva de los compuestos que contienen azufre, se han desvelado previamente muchos productos y métodos diferentes para su uso en la retirada de dichos compuestos de las corrientes de hidrocarburos. Uno de tales productos disponibles en el mercado es el reactivo particulado marca SULFATREAT® que se dice que es útil para retirar el sulfuro de hidrógeno y otros contaminantes de azufre de los gases y líquidos incluyendo, por ejemplo, combustibles de hidrocarburos y vapor geotérmico para la venta a productores de gas natural y similares. SULFATREAT® es una marca registrada a nivel federal de M-I L.L.C. de Houston, Texas, y, en forma estilizada, de Gas Sweetener Associates, Inc. de Chesterfield, Misuri. El material SULFATREAT® tiene una formulación patentada pero se cree que comprende principalmente partículas de óxido férrico que tienen un área superficial alta. La esponja de hierro es otro material disponible en el mercado compuesto por óxido férrico distribuido en astillas de madera que se está usando para la retirada de azufre en procesos industriales.

35 Otro proceso conocido para retirar el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de hidrocarburos es el uso de un lavador cáustico o una unidad de amina. La mayoría de estos procesos implica el uso de una solución alcalina tal como el hidróxido de sodio (NaOH). En comparación con estos procesos, el sistema estable de óxido y/o hidróxido de hierro (II) desvelado muestra una mayor capacidad de azufre cuando se usa la misma cantidad y concentración de soluciones cáusticas.

45 Las patentes de EE.UU. 5.948.269 y 8.404.031 y la solicitud publicada 2001/0.005.981 muestran el uso de sales de hierro para la síntesis de compuestos de hierro alcalinos, tales como el hidróxido de hierro, para retirar H₂S. En estas referencias, el cloruro de hierro se usa preferentemente para producir hierro alcalino por contacto con una sal alcalina (sodio, calcio o magnesio). Estos compuestos de hierro alcalinos son generalmente sorbentes sólidos y no están estabilizados por un fluido alcalino. Como resultado, exhiben valores de carga de azufre más bajos y probablemente se oxidan a un compuesto férrico una vez que se retiran de la solución. Por ejemplo, La solicitud de patente de EE.UU. 2001/0.005.981 muestra valores de carga de azufre entre el 14 y el 90 % (0,14 a 0,9 veces) en función del contenido de hierro para una sola operación. En comparación con estos procesos, el sistema de óxido y/o hidróxido de hierro (II) estable descrito es más económico, produce productos con menos impurezas (aniones) y tiene la capacidad de adsorber hasta 6 moles de azufre por mol de hierro.

55 Otro producto disponible en el mercado se describe en las patentes de Estados Unidos N.º 7.744.841 y 7.943.105. Se ha descubierto que este absorbente es particularmente eficaz en la absorción de sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, dimetildisulfuro y otros compuestos que contienen azufre de diversos fluidos incluyendo el gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros tales como líquidos de gas natural, petróleo bruto, mezclas ácido-gas, gas dióxido de carbono y corrientes líquidas, gas anaerobio, gas de vertedero, corrientes geotérmicas y otras corrientes que contienen azufre. Este absorbente puede estar compuesto por carbonato ferroso, lo más preferentemente gránulos de siderita o siderita en polvo que se extrude o se agrega de otra manera, se compacta o se forma en gránulos, píldoras o esferas que usan una pequeña cantidad de agua y opcionalmente un aglutinante. El carbonato ferroso usado para formar estas partículas es generalmente de un tamaño donde el 90 % pasa a través de un tamiz de malla 100, que corresponde a aproximadamente 150 micrómetros. El absorbente final tiene preferentemente unas dimensiones que van desde aproximadamente 4 a aproximadamente 12 mallas o aproximadamente 1,7-4,7 mm, y es de color rojo intenso. Este sorbente es capaz de lograr una carga de azufre del 10 al 20 % en peso del sorbente (25-50 % basado en el contenido de hierro).

A pesar del éxito comercial de los productos cubiertos por las patentes de EE. UU. N.º 7.744.841 y 7.943.105, todavía existe la necesidad de un absorbente mejorado que sea capaz de retirar los compuestos de azufre de las corrientes líquidas y/o gaseosas, y en particular el sulfuro de hidrógeno de las corrientes de hidrocarburos.

5 El documento CN 101 590 358 A desvela que una ferrita soluble se disuelve en una solución de hidróxido de metal alcalinotérreo en donde la relación entre el ion ferroso y el ion de metal alcalinotérreo está entre 1:0,9 a 1:1,25. Dichos documentos se refieren a la producción de un desulfurador de óxido férrico. La reacción del hierro ferroso y un fluido alcalino es simplemente una primera etapa en el método de producir un óxido férrico en dicho documento.

10 El documento US 3 928 709 describe un método para preparar magentita. Esto se hace en particular mezclando un hidróxido alcalino tal como NaOH o KOH con una sal ferrosa tal como sulfato ferroso y cloruro para formar precipitados de hidróxido ferroso, que después se convierte en la magnetita.

15 El documento US 5 948 269 describe la preparación de un sorbente que se usa para retirar componentes de azufre. En el mismo se describe que se usa un solo componente o una mezcla de hierro alcalino. Algunos ejemplos de especies básicas de hierro son hidróxido férrico, carbonato férrico, dicarbonato férrico, óxido de hidróxido férrico, óxido férrico hidratado que se disuelve en agua.

Breve descripción de la invención

20 La invención implica la formación de un óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables. Preferentemente estos óxidos y/o hidróxidos están presentes como nanopartículas en el intervalo de 5-10 nanómetros. Se ha descubierto que tales partículas pueden formarse a menor costo y con menos impurezas mediante el uso de carbonato ferroso (FeCO_3) de siderita en comparación con los procesos conocidos a partir de diversas sales de hierro tales como sulfatos y cloruros. Las nuevas nanopartículas están particularmente adaptadas para retirar compuestos de azufre tales como el sulfuro de hidrógeno (H_2S) de corrientes líquidas y/o gaseosas.

Breve descripción de las figuras

30 El archivo de patente o solicitud contiene al menos un dibujo ejecutado en color. La Oficina proporcionará copias de esta publicación de patente o solicitud de patente con dibujo o dibujos en color, previa solicitud y pago de la tarifa necesaria.

35 Para una comprensión más completa de la presente invención y para ventajas adicionales de la misma, ahora se hace referencia a la siguiente descripción tomada junto con los dibujos adjuntos en los cuales:

La Figura 1 es un esquema de un sistema preferido que puede usarse en contacto con el sorbente con una corriente líquida y/o gaseosa para retirar el H_2S u otros compuestos de azufre de la corriente de fluido;

40 La Figura 2 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión del óxido y/o hidróxido de hierro (II) estable de la realización preferida;

45 La Figura 3 es una imagen de la formación y precipitación de sales de sodio durante la retirada de H_2S del Ejemplo 5;

La Figura 4 es una imagen de carbonato ferroso convertido en gránulos calcinado a temperatura convencional;

50 La Figura 5 es una imagen del óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables soportados en alúmina, convertidos en gránulos y calcinados a diferentes temperaturas; y

La Figura 6 es una imagen de la fase líquida de siderita reaccionada con una solución de KOH al 45 % a 40-50 °C durante 10-20 minutos a partir del Ejemplo 9.

Descripción de las realizaciones preferidas

55 La presente invención se puede entender mejor mediante la siguiente discusión de la fabricación y el uso de ciertas realizaciones preferidas. Todos los datos desvelados a continuación con respecto al tiempo, la temperatura, la cantidad de componentes, la concentración en % en peso, etc. deben interpretarse como que también incluyen todos los valores que se encuentran en el intervalo de la precisión de medición respectiva conocida por el experto en la materia. Todos los intervalos desvelados deben interpretarse como que también incluyen todos los valores que se encuentran dentro del intervalo establecido. Salvo que se indique de otra forma, se usaron los grados técnicos de los diversos materiales en las realizaciones preferidas.

65 En una realización preferida, los óxidos y/o hidróxidos de hierro (II) estables novedosos se preparan a partir de carbonato ferroso (carbonato de hierro (II) o FeCO_3) y más preferentemente de siderita. La siderita comprende predominantemente carbonato ferroso, y generalmente se encuentra de forma natural en combinación con un poco

de calcio, magnesio o manganeso. Para su uso en las composiciones y diversos métodos de la invención, la siderita puede obtenerse en forma de trozos, gránulos o polvo finamente dividido. Si proviene de trozos, los trozos se reducen deseablemente a gránulos de un tamaño adecuado o se pulverizan antes de su uso. Aunque se apreciará al leer esta descripción que el carbonato ferroso puede sintetizarse, el uso de carbonato ferroso obtenido en menas minerales de siderita naturales se prefiere por razones económicas. El Hawley's Condensed Chemical Dictionary (Duodécima edición) informa que las menas de siderita se producen de forma natural en Vermont, Massachusetts, Connecticut, Nueva York, Carolina del Norte, Pensilvania, Ohio y Europa.

Análisis de siderita representativo

Una composición de siderita procesada que tiene una densidad aparente de 1762,03 kg por metro cúbico (110 libras por pie cúbico), una gravedad específica de 3,63 y un tamaño de partícula del 90 % a 0,149 mm (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

Las partículas de siderita prístinas son típicamente de malla 100 (aproximadamente 150 micrómetros), son de color marrón claro y no permanecen suspendidas en agua o soluciones alcalinas a menos que se use agitación. Cuando se suspenden en soluciones alcalinas a temperatura ambiente, las partículas de siderita son estables ya que su color sigue siendo el mismo. Sin embargo, se ha descubierto que si las partículas de siderita se suspenden en una solución alcalina y también se calientan a al menos aproximadamente 40-50 °C, las partículas se oscurecerán gradualmente hasta que se vuelvan negras. Si las partículas se retiran de la solución alcalina por filtración y se lavan con agua, las partículas negras volverán a un color marrón.

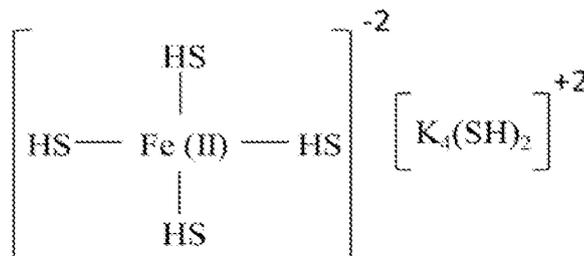
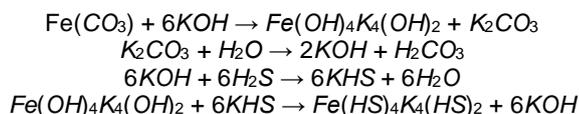
Esto demuestra que el carbonato ferroso en la siderita se ha convertido en óxidos y/o hidróxidos de hierro (II), los cuales están siendo estabilizados por la solución alcalina. El óxido de hierro (II) es un polvo de color negro que no es soluble en agua, álcali o alcohol. También es termodinámicamente inestable en el aire a temperaturas por debajo de 575 °C y será desproporcionada al metal y al óxido de hierro (III) (Fe₃O₄). Por consiguiente, los óxidos de hierro (II) rara vez se encuentran en la naturaleza, ya que son muy inestables. El hidróxido de hierro (II) es un polvo de color verde (óxido verde) que a menudo aparece negro. No es soluble en álcali y altamente inestable en agua, formando FeOOH y H₂ después de la reacción de Schikorr. Es importante observar que todas las formas de hidróxidos de hierro (II) tienen diferentes disposiciones atómicas; por lo tanto tendrían una gran variedad de tonalidad. Aunque que el Fe₃O₄ también es de color oscuro, esta especie es estable en el aire y por lo tanto no son las partículas negras formadas en la realización preferida. Aunque en la realización preferida se forman óxidos y/o hidróxidos de hierro (II), la realización preferida todavía puede contener algo de carbonato de hierro (II), así como otras especies de hierro que incluyen compuestos de hierro (III) (por ejemplo, óxido férrico) y/u óxidos mixtos, tales como el Fe₃O₄.

Las soluciones alcalinas actualmente preferidas son hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de amonio (NH₄OH). Para KOH, la concentración mínima para reaccionar a siderita a 40-50 °C en 10-20 minutos es de aproximadamente 0,7 M. Para reaccionar y también absorber azufre, se prefiere tener al menos una relación molar cáustica a hierro de al menos 4:1 y más preferentemente de 4:1 a 6:1. Para otras soluciones alcalinas, la concentración mínima, las temperaturas y las relaciones molares podrían ser diferentes. Es importante mencionar que cuando se usó NaOH, no fue necesario un calentamiento adicional para hacer reaccionar la siderita porque la temperatura se elevó a 40-50 °C por la característica exotérmica de la dilución de un NaOH concentrado.

Se ha descubierto que las partículas de tamaño nanométrico de óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables son especialmente eficaces para retirar compuestos de azufre tales como H₂S de corrientes líquidas y/o gaseosas.

Específicamente, se ha descubierto que las partículas tienen una carga de azufre que es más del 100 % en peso de hierro. Esto se compara con el uso de un lecho sólido empaquetado de siderita calcinada que típicamente tiene una carga de azufre de aproximadamente el 10-20 % del peso de sorbente. Los lavadores cáusticos típicos deben hacerse funcionar a una velocidad espacial horaria del líquido baja (1-3 LHSV) para tener un tiempo de contacto prolongado, que va desde 0,3-1 horas. En este caso, el sistema se hizo funcionar a velocidades espaciales más altas (20 LHSV), lo que da como resultado en un tiempo de contacto de 0,05 h y aún mostraba una alta carga de azufre. En la realización preferida, el sistema se hizo funcionar a temperatura ambiente y presión atmosférica, pero los aumentos adicionales en la presión y la temperatura pueden favorecer el proceso de absorción. La capacidad del sorbente de la realización preferida para funcionar en tiempos de contacto cortos y temperatura y presión ambientales mientras se proporciona todavía una alta carga de azufre proporciona una ventaja significativa sobre los típicos lavadores cáusticos. Es importante tener en cuenta que el tiempo y el área de contacto pueden mejorarse altamente usando el diseño preferido que se describe a continuación.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la siguiente fórmula puede explicar la absorción particularmente alta de H₂S de estas partículas:



Dado que la configuración electrónica de hierro (II) es 3d⁶, puede contener hasta cuatro ligandos HS⁻. Basado en esta estructura propuesta, la carga de azufre calculada del sorbente sería aproximadamente 3,44 veces (344 %) el contenido de hierro en una base de peso. El hierro, hasta cierto punto, también podría estar reaccionando con el H₂S directamente para formar sulfuro de hierro como se muestra a continuación:



donde m, n, l y p podrían ser cualquier número que equilibre la ecuación. Se espera razonablemente que el absorbente gastado pueda regenerarse mediante diferentes técnicas tales como la adición de cáustico, calentamiento, oxidación, separación, reacción, etc. El absorbente de sulfuro gastado no es peligroso ya que es estable en presencia de oxígeno a temperatura ambiente y tiene un pH final que está por debajo de 11.

El sorbente actual está sustancialmente libre de haluros o ligandos multidentados, tales como agentes quelantes. El hierro es un metal de transición que tiene la capacidad de formar complejos con diferentes números de coordinación. En términos generales el número de ligandos con los que se puede asociar un metal de transición es 4, 5 o 6, siendo 4 y 6 los más comunes. Para metales de transición del período 4 como el hierro, la forma preferida cuando tiene 4 ligandos es tetraédrica y octaédrica cuando tiene 6 ligandos. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree en la presente invención que el Fe²⁺ con 4 electrones no apareados puede asociarse a cuatro grupos hidroxilo cuando hay un exceso de cáustico con un pH entre 12 y 13. Como se ha analizado anteriormente, estos grupos hidroxilo pueden reemplazarse cada uno por ligandos HS⁻. Esto está respaldado indirectamente por pruebas que muestran una carga de azufre en peso de 120 % o más en función del contenido de hierro. Estos electrones no apareados podrían verse como sitios libres para asociarse a cualquier ligando en suspensión. La presencia de sales u otros ligandos potenciales en el sorbente, puede ocupar al menos una parte de los sitios de coordinación, lo que se esperaría que disminuya significativamente la capacidad del absorbente para retirar el azufre de un fluido. Mientras que las moléculas de agua también pueden ocupar un sitio de coordinación en solución, tal interacción es más débil que la interacción con el ligando HS⁻ y por lo tanto no se considera perjudicial. Por tanto, actualmente se prefiere tener la menor cantidad de impurezas en solución para promover el intercambio de OH⁻ con HS⁻. Por la misma razón, actualmente no se prefiere generar el sorbente de la presente invención a partir de sales de hierro tales como el cloruro de hierro (II) o agregar compuestos que generen ligandos en solución que competirían por los sitios de coordinación.

La corriente líquida y/o gaseosa puede ponerse en contacto con el absorbente de la realización preferida mediante el uso de cualquier método actualmente conocido o desarrollado en el futuro. Por ejemplo, si la corriente está en fase gaseosa, puede usarse un burbujeador para pasar el gas a través de una solución alcalina en la que está

suspendido el sorbente de la realización preferida. Este catalizador podría usarse en tanque agitado discontinuo, continuo, reactores de flujo de lecho tubular y empaquetado, incluyendo cualquier tipo de flujo (flujo básico, secuencia dividida, concurrente, contracorriente, etc.) y cualquier tipo de disposición.

5 Un esquema de un sistema preferido que puede usarse para poner en contacto el absorbente con una corriente que contiene H₂S líquido y/o gaseoso u otros compuestos de azufre se muestra en la Figura 1. El sistema 10 está compuesto por un mezclador-reactor 12 estático. Un líquido agrio y/o una corriente 14 gaseosa y una corriente 16 absorbente se combinan en el reactor-mezclador 12. Tras un tiempo de contacto suficiente en el mezclador-reactor 12, la corriente se pasa a un separador 18. El separador 18 divide la corriente en un líquido endulzado y/o una corriente 20 gaseosa, de los cuales los compuestos de azufre se han retirado en la medida requerida o deseada, y una corriente 22 de sorbente agotada. La corriente 22 de sorbente gastado contendrá tanto el sorbente gastado como un sorbente que no haya reaccionado completamente con el líquido ácido y/o la corriente gaseosa en el reactor-mezclador 12. La corriente de sorbente 22 agotada se envía a un tanque 24 de compensación. La bomba 26 puede usarse para transportar la corriente de sorbente gastada a un tanque 28 absorbente gastado o reciclar la corriente de sorbente gastada al reactor-mezclador 12. También se añade sorbente fresco al reactor-mezclador 12 usando la bomba 30 del tanque 32 de almacenamiento de sorbente. El tanque 32 de almacenamiento sorbente está configurado preferentemente con un mecanismo de agitación para mantener el absorbente fresco suspendido en una solución alcalina.

20 Además de la retirada de azufre, el proceso para producir el nuevo sorbente de la presente invención también puede usarse para producir óxidos y/o hidróxidos de hierro (II) estables para muchos otros fines también. Por ejemplo, las nanopartículas de hierro de óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables se producen convencionalmente a partir de diferentes sales de hierro tales como sulfatos y cloruros. El proceso desvelado en el presente documento proporciona un método alternativo para producir estas nanopartículas de hierro que es más económico y produce productos con menos impurezas (aniones). Estas partículas estables de óxido y/o hidróxido de hierro (II) pueden usarse para diversas aplicaciones tales como la producción de magnetita (Fe₃O₄) que se usa en medios de grabación magnética como cintas o discos. Las partículas estables de óxido de hierro y/o hidróxido (II) también pueden usarse para la producción de hidrógeno, tal como en la reacción de Schikorr, o procesos catalíticos que implican hidrogenación o deshidrogenación.

30 Además, podría recuperarse H₂S de alta pureza a partir del absorbente gastado por el uso de diferentes técnicas, para, por ejemplo, la adición de ácidos, y usarse para la producción de compuestos de organoazufre. En la medida en que el ácido usado en este proceso sea ácido sulfúrico u otro ácido a base de sulfato, el otro producto resultante de esta reacción sería sulfato de hierro. El sulfato de hierro por separado sería un producto valioso su uso en fertilizantes.

La invención puede entenderse mejor por medio de los siguientes ejemplos, que se proporcionan para ilustrar pero no limitar la invención.

40 **Ejemplo de referencia 1**

Se introdujo una solución cáustica blanco compuesta por 60 ml de solución de KOH 1 M en un burbujeador de vidrio. La muestra se encontraba a temperatura ambiente y presión atmosférica. Un flujo de 20 centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm) de 6000 partes por millón (ppm) de H₂S en un átomo de nitrógeno (N₂) portadora (6000 ppm de H₂S/N₂) se hizo pasar a través de la solución cáustica en el burbujeador. Esto da como resultado una velocidad espacial de 20 LHSV. El gas de salida se monitorizó mediante un cromatógrafo de gases (GC) con el fin de cuantificar la cantidad de H₂S que se absorbe. El blanco se ejecutó durante 76 horas antes de mostrar un avance de H₂S.

50 **Ejemplo 2**

Un gramo de siderita (FeCO₃ principalmente) se suspendió mediante agitación en 60 ml de una solución 1 M de KOH usando un agitador magnético y se calentó a 40-50 °C hasta que el color de las partículas sólidas se volvió de marrón claro a negro. Esto tomó aproximadamente 10-20 minutos. Al cesar la agitación, las partículas negras precipitaron al fondo del matraz mostrando una clara fase líquida en la parte superior. Debido a su naturaleza magnética, también se aglomeraron alrededor de la barra del agitador magnético cuando no se estaba agitando. La suspensión resultante se analizó utilizando microscopía electrónica de transmisión como se muestra en la Figura 2. Esto estableció que las partículas estaban generalmente en el intervalo de 5-10 nanómetros. Esto evidencia que las partículas grandes no solo reaccionaron a óxidos y/o hidróxidos de hierro (II) estables, pero que también se disgregaron para formar nanopartículas de hierro.

Diez mililitros de la suspensión resultante se introdujeron en un burbujeador de vidrio que contenía la solución cáustica del blanco gastado del Ejemplo 1 y 6000 ppm de H₂S/N₂ se hicieron pasar a través de la suspensión de acuerdo con el procedimiento expuesto en el Ejemplo de Referencia 1. Ningún pico GC asociado a H₂S fue visible en el GC durante 20 horas, en cuyo punto hubo un gran avance de EES. Es decir, los 6000 ppm completos de EES se retiraron completamente de la corriente durante 20 horas (0,21 gramos de azufre). Después de 20 horas de estar

expuesto a la corriente de H₂S, la muestra de sorbente en el burbujeador mostró una fase sólida en la parte inferior y una fase líquida clara de color amarillo grisáceo en la parte superior. Las partículas sólidas negras todavía fueron altamente magnéticas. Suponiendo una correlación lineal entre el tiempo de avance y los moles de KOH del Ejemplo 1, si la eliminación de EES se basara únicamente en la cantidad de KOH en la muestra del Ejemplo 2 (0,173 moles), se esperaba que esa muestra durara solo 12 horas antes del avance. Sin embargo, la muestra del Ejemplo 2, que incluía el absorbente de la presente invención, en realidad duró 20 horas antes del avance. Por consiguiente, el Ejemplo 2 muestra una mejora sustancial en la retirada de azufre sobre el cáustico blanco usado en el Ejemplo 1.

El pH de la solución alcalina en el Ejemplo 2 se midió antes y después de la adición de un gramo de siderita. Ambos valores fueron similares, con un pH de aproximadamente 13. Esto se confirmó mediante titulación con HCl. Para probar el consumo de parte del KOH por el carbonato ferroso de la siderita para formar el óxido y/o el hidróxido de hierro (II) estables, se añadió más siderita a la solución alcalina. En este caso, como la concentración de siderita aumentó, la diferencia de pH fue mayor confirmando que parte del KOH se estaba consumiendo para formar el óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables. Es importante observar que la diferencia en el pH al añadir un gramo no se notó debido al gran exceso de KOH.

La fase líquida del catalizador gastado se analizó con un microscopio. La partícula más grande observada fue de 3 micrómetros, sin embargo, la mayoría de las partículas más pequeñas (intervalo nanométrico) estaban por debajo del intervalo que el microscopio podía medir. Incluso en el extremo más grande, esto refleja que las partículas originales de 150 micrómetros se redujeron en tamaño para ser al menos 50 veces más pequeñas.

El porcentaje de carga de azufre del sorbente puede calcularse de la siguiente manera:

$$\frac{\text{gramos de azufre}}{\text{gramos de sorbente}} * 100 \% = \frac{20 \text{ sccm} * (\text{tiempo en minutos}) * \left(\frac{6.000}{1.000.000}\right) * 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{22,4 \frac{\text{mol}}{\text{l}} * 1000 * \text{gramos de sorbente}} * 100 \%$$

En una reacción típica usando un lecho sólido empaquetado de siderita calcinada y formada, la carga de azufre resultante a la penetración estaría entre el 10-20 % (25-50 % basado en el contenido de hierro). Sin embargo, la carga de azufre calculada del sorbente utilizado en el Ejemplo 2 fue de entre el 120-300 % basado en el contenido de hierro. Esta carga de azufre se determina de la siguiente manera: cuando se añaden 10 ml de óxido y/o hidróxido de hierro (II) alcalino estabilizado, se añadieron 0,0017 moles de hierro (0,066 g) y 0,173 moles de KOH. Suponiendo una correlación lineal entre el tiempo hasta el avance y los moles de KOH del Ejemplo 1, 0,173 moles de KOH durarían 12 horas. Esto implica que el hierro estaba absorbiendo H₂S durante 8 horas, mostrando una carga de azufre del 120 % basada en el contenido de hierro. Sin embargo, no se sabe si existe una correlación lineal entre el tiempo de avance y los moles de KOH. Por lo tanto teniendo en cuenta 20 horas de absorción de H₂S por el sorbente solo, la carga de azufre podría ser tan alta como 300 %. Esto es significativamente más alto que el conocido anteriormente cuando se usa hierro alcalino, tal como en la solicitud publicada de EE.UU. 20010005981, donde se informaron valores de carga de azufre entre el 14 y el 90 % (0,14 a 0,9 veces).

Además, como no había agitación del sorbente en el burbujeador de vidrio, parte de las partículas sólidas negras cayeron al fondo y no se expusieron directamente a las 6000 ppm de flujo de H₂S/N₂. Como resultado, la masa real de sorbente que reaccionó en el burbujeador podría ser mucho menor que los 0,165 gramos con los que se comenzó. Este parecería ser el caso debido a la presencia de una fase sólida que contenía partículas negras que aún eran altamente magnéticas. Esto haría que la carga de azufre sea incluso más alta que el valor estimado anteriormente.

Ejemplo 3

Una segunda adición de 10 ml de sorbente preparado de la misma manera que se expone en el Ejemplo 2 se añadió a la solución cáustica gastada en el burbujeador después de que se alcanzó el avance en el Ejemplo 2. Se pasaron de nuevo 6000 ppm de H₂S/N₂ a través de la suspensión de acuerdo con el procedimiento expuesto en el Ejemplo de referencia 1 y el sistema comenzó a absorber H₂S nuevamente. Es importante notar que en este caso la vida del sorbente fue 10 horas antes del avance, que es más corto que la primera vez. En consecuencia, se cree que la relación molar entre OH⁻ y Fe⁺² debería ser preferentemente de al menos 4-6:1. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, actualmente se cree que esta proporción permite suficiente cáustica para ser capaz de convertir el carbonato ferroso en la siderita a óxido/hidróxido ferroso, así como estabilizar de modo que entonces puede absorber H₂S. Si la relación es menor, el cáustico puede ser capaz de reaccionar de la siderita pero podría no mostrar una larga vida en la absorción de H₂S. Además, el hecho de que la solución alcalina estuviera expuesta al aire durante unos pocos días entre los Ejemplos 2 y 3 también podría haber resultado en la vida reducida del sorbente que se muestra en el Ejemplo 3. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la exposición de la solución alcalina al aire durante unos pocos días, pudo haber resultado en la absorción de CO₂ para formar carbonatos de potasio, lo que disminuiría la concentración de OH⁻. La fase líquida del sorbente gastado en los Ejemplos 2 y 3 se tituló luego con HCl para cuantificar la cantidad de cáustico en la solución. Durante la titulación, se estaban produciendo y liberando burbujas de gas del líquido. El gas fue identificado como H₂S por el olor a huevos podridos liberado. Además, durante la

titulación, el catalizador gastado cambió de color de un amarillo grisáceo transparente a verde claro. Esto sugiere que se estaban formando cloruros de hierro (II) (FeCl_2). Esto proporciona evidencia adicional de que el catalizador negro inicial contiene una especie de hierro (II).

5 Ejemplo 4

Como se ha analizado anteriormente, cuando el óxido y/o el hidróxido de hierro (II) estables se expusieron al agua, el color de la partícula cambió espontáneamente de negro a marrón. Tras la reacción de Schikorr, el Fe_3O_4 se forma cuando los hidróxidos de Fe (II) se exponen al agua. Con el fin de probar la capacidad de absorción de estas especies de hierro, se añadieron 60 ml de agua y 5 ml de óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables en la solución alcalina 1 M creada de acuerdo con el Ejemplo 2 a un burbujeador. Después se suministraron 20 sccm de 6000 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ en el burbujeador y la muestra duró aproximadamente 6 horas antes de que se detectara la penetración de H_2S en el gas de salida utilizando GC. El pH de la muestra antes de la absorción fue 12,6 y 9,6 después de la absorción. El color de la muestra gastada en este caso era verde y también mostraba un precipitado negro en la parte inferior. En este caso, asumiendo nuevamente una correlación lineal entre la concentración inicial de KOH y las horas de absorción, se esperaría que 5 ml de KOH 1 M duraran 6 horas antes del avance. Por tanto, no parece que las nanopartículas de F_3O_4 muestren ninguna capacidad de absorción H_2S . Es importante tener en cuenta que, no hay pruebas relacionadas con la linealidad de la correlación entre la concentración de KOH y la vida, por lo tanto, se necesitan más experimentos para comprender la capacidad de absorción de las nanopartículas de F_3O_4 . Sin embargo, actualmente se cree que la reactividad de los hidróxidos de hierro (II) hacia la absorción de azufre es mucho mayor que la reactividad de los óxidos de hierro (II).

Ejemplo 5

Se repitió el Ejemplo 1 pero usando una solución de NaOH al 20 % (3,6 M) en lugar de KOH. El gas de salida se monitorizó mediante un GC con el fin de cuantificar la cantidad de H_2S que fue absorbida como se expone en el Ejemplo 1. Es importante mencionar en este caso que durante la adsorción de H_2S , las sales de sodio de baja solubilidad, como el sulfuro de sodio (Na_2S) y el bisulfuro de sodio (NaHS) se producían y acumulaban en el fondo del burbujeador, lo que hace que este proceso sea comercialmente difícil de hacer funcionar. La Figura 3 muestra la formación y acumulación de sales en el burbujeador. Después de la absorción de aproximadamente 7 gramos de azufre, que tardó unas 700 horas, toda la solución se convirtió en sólidos, lo que hace que el sistema ya no sea operativo. En consecuencia, otro beneficio del sorbente de la presente invención es que hace que sea menos difícil trabajar con la composición.

El Ejemplo 2 también se repitió usando NaOH en lugar de KOH para la conversión de la siderita y la absorción de H_2S . En este caso, se añadieron 7 gramos de siderita a 60 ml de una solución acuosa de NaOH al 20 % (3,6 M) en agitación magnética para tener una relación molar de sosa cáustica a hierro de aproximadamente 6:1. Después de mezclar, las partículas negras precipitaron al fondo del matraz y se aglomeraron alrededor de la barra magnética. Después de que la siderita se convirtiera en el óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables, se introdujo en un burbujeador y se alimentaron 20 sccm de 6000 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ como se describe en el Ejemplo 1. El gas de salida se monitorizó mediante un GC con el fin de cuantificar la cantidad de H_2S que fue absorbida como se expone en el Ejemplo 1. En este caso, después de absorber aproximadamente también 7 gramos de azufre durante el mismo período de tiempo, se detectó un avance por el GC. El absorbente gastado tenía una apariencia diferente a la muestra blanco mencionada anteriormente. En este caso, la muestra tenía al menos un 80 % de líquido cuando se abrió paso. En consecuencia, otro beneficio del sorbente de la presente invención es que hace que sea menos difícil trabajar con la composición.

En este ejemplo, el sorbente de la presente invención cuando se estabilizó con NaOH en lugar de KOH no dio como resultado una capacidad aumentada para la retirada de azufre en comparación con la cáustica de NaOH en blanco. Sin embargo, el sorbente de la presente invención hace que sea práctico retirar el azufre en un proceso comercial. El cáustico blanco se solidificó completamente al retirar el azufre, lo que hace que el proceso no sea factible a escala comercial. Por el contrario, el sorbente de la presente invención permaneció al menos 80 % líquido a la ruptura. Además, a diferencia del cáustico gastado, el material gastado que usa el sorbente de la presente invención es un material seguro, estable en el aire, no peligroso y no maloliente. El sorbente gastado también puede usarse fácilmente para producir sulfuro de hidrógeno desorbido de alta pureza para su uso en la fabricación de productos químicos especiales corriente abajo. En un proceso de escala comercial, el cáustico de NaOH blanco no se permitiría convertir por completo a sólidos como se hizo en este Ejemplo. En cambio, sería necesario reemplazar el cáustico después de que se hayan retirado aproximadamente 1-2 gramos de azufre para permitir que el proceso continúe. Por el contrario, en una realización del sorbente de la presente invención que se estabiliza con NaOH, la cantidad de sorbente utilizada aún podría eliminar los 7 gramos de azufre completos en un proceso a escala comercial. Por consiguiente, incluso cuando la capacidad teórica de eliminación de azufre es aproximadamente la misma, el sorbente de la presente invención todavía proporciona una ventaja significativa sobre el uso del cáustico de NaOH en blanco ya que no perdería una parte significativa de su capacidad teórica de retirada de azufre cuando se escala a un proceso comercial.

65

Ejemplo de referencia 6

De acuerdo con las enseñanzas de las patentes de EE.UU. N.º 7.744.841 y 7.943.105, la siderita en polvo se mezcló con un aglutinante y agua para producir partículas formadas. El producto final se secó luego y se calcinó a 350 °C. El color marrón pálido de la siderita cambia a rojo intenso después de la calcinación, como se muestra en la Figura 4. Un reactor tubular de cuarzo con una relación de longitud de lecho a diámetro de lecho de 10-20 se llenó luego con 40-50 gramos de la muestra. Esto corresponde a 34-48 gramos de hierro, dependiendo de la concentración exacta de aglutinante que está entre el 5-15 %. Un flujo de 40 sccm de 6000 ppm de H₂S/N₂ se hizo pasar a través del lecho, dando como resultado una velocidad espacial de 40 GHSV. El gas de salida se monitorizó mediante un GC con el fin de cuantificar la cantidad de H₂S que se absorbe como se expone en el Ejemplo 1. No se observó ningún avance de H₂S en el gas de salida para 250-500 horas. La carga de azufre de este sorbente a la penetración se calculó en un 10-20 % (25-50 % según el contenido de hierro) dependiendo de las características de la muestra.

La comparación entre los resultados del Ejemplo de Referencia 6 y el Ejemplo 2 muestra que el sorbente de la presente invención proporciona una mejora significativa sobre el absorbente de carbonato ferroso anterior. Suponiendo con respecto al Ejemplo de referencia 6 que había 34 gramos de hierro y una carga de azufre del 50 %, se puede calcular que la cantidad de azufre que se retiró de la corriente de fluido antes del avance fue de 17 gramos. Suponiendo la carga de azufre más baja del 120 % para el sorbente de la presente invención e ignorando el efecto del alcalino utilizado para estabilizar el sorbente, sería de esperar que el sorbente de la presente invención requiera solo un poco más de 14 gramos en función del peso del hierro para poder eliminar los mismos 17 gramos de azufre de la corriente de fluido sin penetración. Si la carga de azufre es, en cambio un 287 % según lo predicho en base a la estructura establecida en el párrafo 16, en su lugar, solo se esperaría que requiriera aproximadamente 5,9 gramos en función del peso del hierro para eliminar los mismos 17 gramos de azufre sin penetración. Como alternativa, si se utilizara suficiente sorbente de la presente invención para proporcionar 34 gramos en peso de hierro, luego (ignorando nuevamente el efecto del álcali) se esperaría que se pudieran eliminar casi 41 gramos de azufre de la corriente de fluido sin avances, considerando una carga conservadora de azufre del 120 %. En 6000 ppm de H₂S y 40 sccm, esto sería aproximadamente 2000 horas.

Ejemplo 7

El óxido y/o el hidróxido de hierro (II) estables en los medios alcalinos producidos en el Ejemplo 2 se usaron para impregnar soportes inertes tales como alúmina y atapulgita. El precipitado de hierro negro producido en el Ejemplo 2 se impregnó sobre alúmina en una proporción de 40:60 en base al peso seco. Las muestras de los soportes impregnados se calcinaron a diferentes temperaturas, siendo el color del producto final diferente dependiendo de la temperatura de calcinación y variando de gris a marrón rosado oscuro. La Figura 5 muestra la alúmina impregnada a temperatura ambiente y después de ser calcinada a 200 °C, 400 °C y 650 °C. Todas las muestras de alúmina impregnadas con el óxido y/o hidróxido de hierro (II) estables difieren en apariencia del carbonato de hierro (II) con aglutinante del Ejemplo de referencia 6, como se muestra en la Figura 5. Los experimentos preliminares de absorción sugieren que el óxido y/o el hidróxido de hierro (II) en el soporte de alúmina tiene una capacidad de resistencia a la GHSV más alta en comparación con el sorbente líquido que se muestra en el Ejemplo 2. Sin embargo, es posible que la alta concentración de potasio interfiera y disminuya la capacidad de absorción del sorbente. Por consiguiente, el uso de un medio alcalino diferente, como el amoníaco, puede proporcionar una mayor capacidad de azufre.

Ejemplo 8

Diversos medios tales como tensioactivos, coloides y polímeros se usaron para ayudar a suspender los óxidos y/o los hidróxidos de hierro (II) en la solución alcalina. El medio preferido actualmente es un homopolímero de ácido acrílico reticulado. Las muestras del homopolímero de ácido acrílico reticulado se mezclaron bien con una solución alcalina o agua mientras fluía N₂ a través de él. Se añadió una muestra del precipitado negro que contiene el óxido y/o el hidróxido de hierro (II) estabilizado alcalino a cada muestra, dando como resultado un gel negro. En ambas muestras, la muestra de aspecto de gel negro no cambió de color o se asentó después. Esto sugiere que pueden usarse varios medios tales como el homopolímero de ácido acrílico reticulado para ayudar a mantener los óxidos y/o los hidróxidos de hierro (II) estabilizados suspendidos en la solución alcalina.

Ejemplo 9

Se repitió el Ejemplo 2 pero usando una concentración más alta de KOH (45 %), que corresponde a aproximadamente 8 M y una relación molar de 6:1 KOH a Fe. En este caso, después de 10-20 minutos a 40-50 °C, tras el cese de la agitación magnética, la fase líquida tenía un color verde en lugar de ser clara como en el Ejemplo 2. La fase líquida verde se mostró estable con el tiempo y tuvo un pH de 12,6. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que al aumentar la concentración alcalina se hizo reaccionar más siderita en comparación con el Ejemplo 2 y el hidróxido de hierro (II) en este Ejemplo tiene un tamaño de partícula aún más pequeño, haciendo esta suspensión estable. El color verde podría haberse desvanecido y ser menos perceptible en el Ejemplo 2 simplemente porque la extensión de la reacción no fue tanto como en este Ejemplo. Las partículas típicas de hidróxido de hierro no se pueden suspender con soluciones alcalinas porque el tamaño de las partículas es

demasiado grande. Sin embargo, las partículas de hidróxido de hierro producidas por el proceso de la nueva invención pueden suspenderse y permanecer estables en la suspensión porque su tamaño está en el intervalo de la nanoescala. La Figura 6 muestra una fotografía de la fase líquida después de haber sido separada de los sólidos en el fondo del recipiente.

5

Ejemplo 10

El siguiente ejemplo se realizó para estudiar la absorción de mercaptano de etilo por la solución estable de hierro (II) prístina o no gastada de la presente invención. Se prepararon tres viales, A, B y C, conteniendo cada uno la misma cantidad (aproximadamente 50 ml) de alcoholes minerales que el disolvente. Se añadió aproximadamente 1 ml de KOH 1 M al vial B y se añadió aproximadamente 1 ml del óxido y/o hidróxido de hierro (II) estable preparado de acuerdo con el procedimiento expuesto en el Ejemplo 2 al vial C. Después, se añadió el mismo volumen (aproximadamente 0,3 ml) de mercaptano de etilo puro a cada uno de los viales A, B y C. Después de mezclar individualmente los viales B y C para ayudar a la absorción de mercaptanos, se comparó el olor de las tres muestras. La muestra A tenía el olor característico de los mercaptanos. El olor de la muestra B era más dulce que el de A, pero aún no tan dulce como el de C. La fase orgánica de las muestras A, B y C se inyectó en un cromatógrafo de gases para cuantificar la cantidad de mercaptano de etilo. Las muestras A y B mostraron una concentración muy similar de mercaptano de etilo con valores en el intervalo de 3000 ppm. Por otro lado, la muestra C, mostró casi la mitad de la concentración inicial de mercaptano de etilo (1700 ppm), una reducción del 45 % en mercaptano de etilo. Se cree que el mercaptano de etilo forma un mercaptido de hierro ferroso similar a la estructura propuesta anteriormente para el complejo hidro-sulfurado con hierro ferroso. Esto evidencia que el sorbente de la presente invención es superior al cáustico simple en la absorción de mercaptanos así como en el sulfuro de hidrógeno.

Ejemplo 11

Un gramo de siderita (FeCO_3 principalmente) se suspendió mediante agitación en 60 ml de una solución 1 M de KOH usando un agitador magnético y se calentó a 40-50 °C hasta que el color de las partículas sólidas se volvió de marrón claro a negro. Luego, la muestra se introdujo en un burbujeador y se hizo pasar a su través un flujo de 85 o 150 centímetros cúbicos convencionales por minuto (sccm) de 6000 partes por millón (ppm) de H_2S en un vehículo de nitrógeno (N_2) (6000 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$). Esto da como resultado una velocidad espacial de 85 o 150 LHSV respectivamente. Ningún pico GC asociado a H_2S era visible en el GC para 34,08 horas a la velocidad de 85 sccm y 18,65 horas a la velocidad de 150 sccm, en cuyo punto hubo un gran avance. Usando el cálculo de carga de azufre del Ejemplo 2, el azufre adsorbido por esta muestra fue de aproximadamente un 372 % para la velocidad de 85 sccm y 359 % para la velocidad de 150 sccm en peso basado en el contenido de hierro. La carga de azufre para estas muestras se calculó basado en el total de azufre adsorbido (1,48 y 1,43 gramos de azufre, respectivamente) hasta que se detectó un avance. Para el cálculo de carga de azufre en este ejemplo, no se consideró un blanco, como en el Ejemplo 2 porque los blancos no se ejecutaron en las condiciones de este ejemplo. Esto evidencia que la capacidad del sorbente novedoso para lograr una carga de azufre superior al 100 % es en gran medida independiente del caudal que se usa, especialmente a todos los caudales que van desde 20 a 150 sccm.

40

Ejemplo 12

Una muestra preparada de acuerdo con el Ejemplo 11 se usó para probar la adsorción de H_2S en las mismas condiciones como se usa en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,055 gramos de sulfito de sodio a la muestra final de 60 ml. Después se introdujo la muestra en un burbujeador y se hizo pasar a través de la solución cáustica un flujo de 20 o 150 centímetros cúbicos convencionales por minuto (sccm) de 6000 partes por millón (ppm) de H_2S en un vehículo de nitrógeno (N_2) (6000 ppm de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$). Se produjo el avance de H_2S gran avance se produjo a 162 horas para la velocidad de 20 sccm y a 19,67 horas para la velocidad de 150 sccm, medido por un pico en el GC. Esto dio como resultado una carga de azufre de aproximadamente 416 % para la velocidad de 20 sccm y 379 % para la velocidad de 150 sccm en peso en función del contenido de hierro. La carga de azufre para estas muestras se calculó basado en el total de azufre adsorbido (1,68 y 1,51 gramos de azufre, respectivamente) hasta que se detectó un avance. Para el cálculo de carga de azufre en este ejemplo, no se consideró un blanco, como en el Ejemplo 2 porque los blancos no se ejecutaron en las condiciones de este ejemplo. Esto evidencia que diversos aditivos que se han usado para estabilizar el óxido y/o los hidróxidos de hierro (II), incluyendo pero no limitado a sales metálicas, compuestos de nitrógeno y disolventes orgánicos son similarmente útiles en la presente invención.

55

Mientras que los ejemplos se han mostrado con un suministro simulado, el sorbente novedoso puede usarse en conexión con cualquier corriente de líquido y/o gas que contenga compuestos de azufre y, en particular H_2S . El sorbente es especialmente útil en conexión con la retirada de compuestos de azufre tales como H_2S de diversas corrientes de hidrocarburos, incluyendo pero no limitado a: gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros, petróleo bruto, mezclas ácido-gas, gas dióxido de carbono y corrientes líquidas, gas anaerobio, gas de vertedero, gases y líquidos geotérmicos y similares. De forma similar, aunque la descripción anterior se proporciona en el contexto de las pruebas a escala de banco, un experto en la técnica apreciará cómo adaptar este proceso a una escala comercial.

60

Las descripciones anteriores de ciertas realizaciones se hacen con el fin de ilustrar solamente y no pretenden ser

65

limitantes de ninguna manera. Otras alteraciones y modificaciones de la invención serán igualmente evidentes para los expertos en la técnica al leer la presente divulgación, y se pretende que el alcance de la invención divulgada en el presente documento esté limitado solo por la interpretación más amplia de las reivindicaciones adjuntas a las que los inventores tienen derecho legal.

REIVINDICACIONES

1. Un sorbente útil para retirar compuestos de azufre de las corrientes de fluidos que comprende: un compuesto de hierro (II) seleccionado del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos y mezclas de los mismos, en donde el hierro en el sorbente es principalmente hierro ferroso; un fluido alcalino capaz de estabilizar el compuesto de hierro (II); en donde la relación molar de fluido alcalino a compuesto de hierro (II) es al menos 4: 1 y en donde el sorbente está sustancialmente libre de haluros o ligandos multidentados.
2. El sorbente de la reivindicación 1 en donde el compuesto de hierro (II) tiene un tamaño de partícula inferior a 3 micrómetros, y en donde preferentemente el tamaño de partícula del compuesto de hierro (II) es menor que aproximadamente 10 nanómetros; y/o en donde el compuesto de hierro (II) es un óxido de hierro (II), o donde el compuesto de hierro (II) es un hidróxido de hierro (II); y/o en donde el fluido alcalino se selecciona del grupo que consiste en KOH, NaOH y NH₄OH, o en donde el fluido alcalino es KOH que tiene preferentemente una molaridad de al menos 0.7.
3. Un método para retirar compuestos de azufre de una corriente de fluido no acuoso, tales como gas natural, corrientes de hidrocarburos ligeros tales como líquidos de gas natural, petróleo bruto, mezclas ácido-gas, gas dióxido de carbono y corrientes líquidas, gas anaerobio, gas de vertedero, corrientes geotérmicas y otras corrientes que contienen azufre, corrientes de hidrocarburos, que comprende: proporcionar una corriente de fluido no acuoso que contiene uno o más compuestos de azufre; poner en contacto la corriente de fluido con un compuesto de hierro (II) alcalino estabilizado seleccionado del grupo que consiste en óxidos, hidróxidos y mezclas de los mismos, en donde la relación molar de compuesto alcalino a hierro (II) en el compuesto de hierro (II) estabilizado alcalino es al menos 4: 1 y en donde el sorbente está sustancialmente libre de haluros o ligandos multidentados.
4. El método de la reivindicación 3, en donde el compuesto de hierro (II) estabilizado tiene un tamaño de partícula inferior a 3 micrómetros, y en donde el tamaño de partícula del compuesto de hierro (II) estabilizado es preferentemente menor que aproximadamente 10 nanómetros.
5. El método de las reivindicaciones 3 o 4, en donde el compuesto de hierro (II) estabilizado es un óxido de hierro (II); o donde el compuesto de hierro (II) estabilizado es un hidróxido de hierro (II); y/o en donde el alcalino usado para estabilizar el fluido estabilizado alcalino se selecciona del grupo que consiste en KOH, NaOH y NH₄OH; y/o en donde el alcalino es KOH; y/o en el que el compuesto de azufre es H₂S; y/o en el que la corriente de fluido se selecciona del grupo que consiste en líquidos de gas natural ("NGL"), petróleo bruto, mezclas ácido-gas, gas dióxido de carbono y corrientes líquidas, gas anaerobio, gas de vertedero, gas geotérmico, otras corrientes de hidrocarburos y mezclas de los mismos.
6. El método de la reivindicación 3 que comprende además formar el compuesto de hierro (II) estabilizado usando el método que comprende: proporcionar un carbonato de hierro (II); proporcionar un fluido alcalino; mezclar el fluido alcalino y el carbonato de hierro (II) en una relación molar de al menos 4:1; y calentar la mezcla a al menos 40 °C durante un tiempo suficiente para formar el compuesto de hierro (II) estabilizado.
7. El método de la reivindicación 6 en donde el carbonato de hierro (II) se proporciona por siderita; y/o en donde el calor producido por la disolución o dilución del fluido alcalino proporciona el calentamiento de la mezcla a al menos 40 °C; y/o en donde el fluido alcalino se selecciona del grupo que consiste en KOH, NaOH y NH₄OH; y/o en donde el fluido alcalino es KOH, en donde el KOH tiene preferentemente una molaridad de al menos 0,7; y/o

ES 2 744 451 T3

en donde la formación de un compuesto de hierro (II) se mide por la formación de un precipitado negro;

y/o

en donde la etapa de calentamiento dura de 10 a 20 minutos;

y/o

5 en donde el fluido alcalino es NaOH y no se requiere calor adicional para calentar la mezcla a al menos 40 °C;

y/o

en donde la relación molar del fluido alcalino al carbonato de hierro (II) es de 4:1 a 6:1;

y/o donde el compuesto de hierro (II) estabilizado es un hidróxido de hierro (II).

FIG. 1

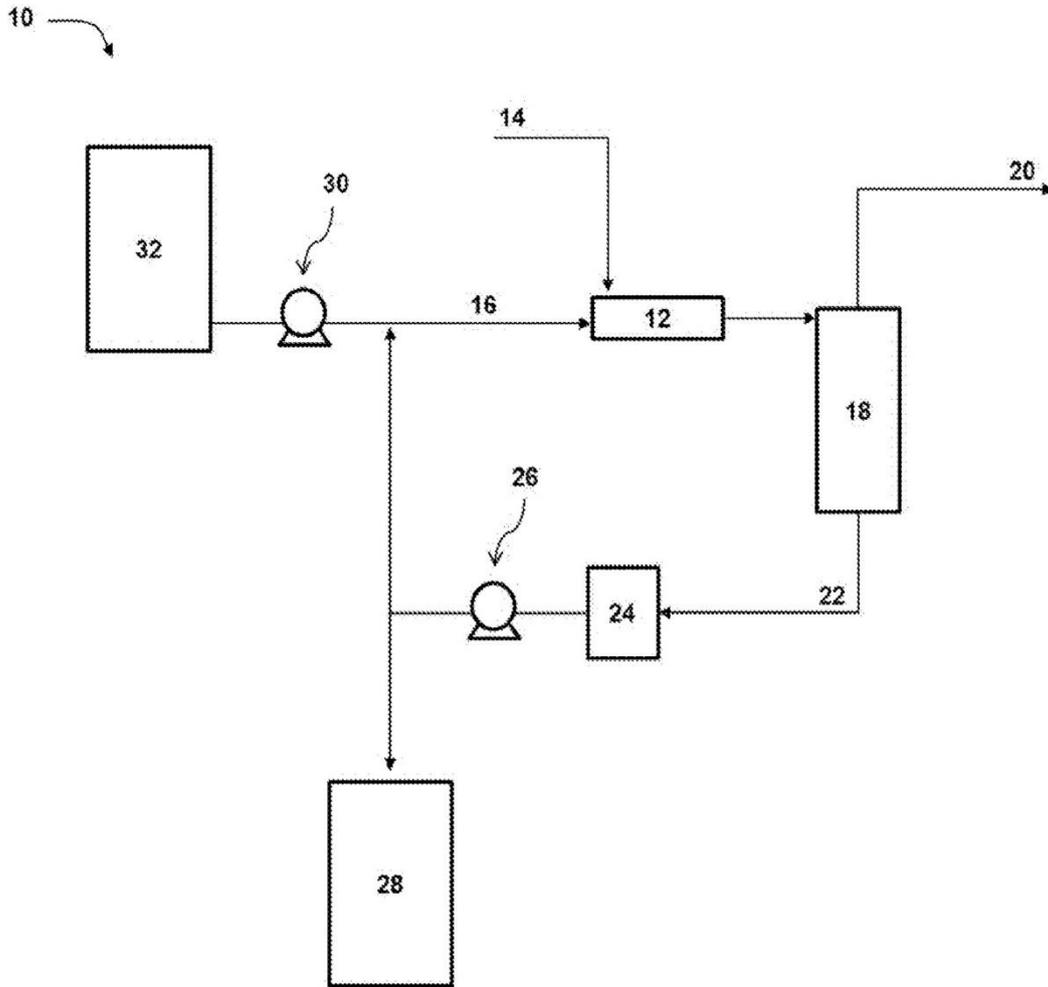


FIG. 2

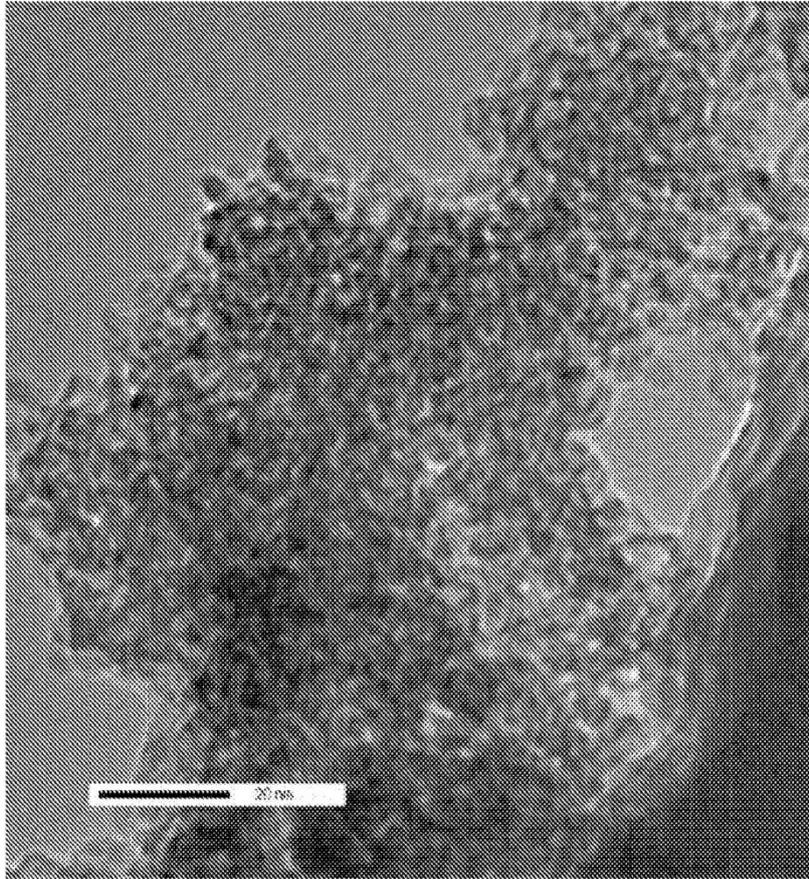


FIG. 3

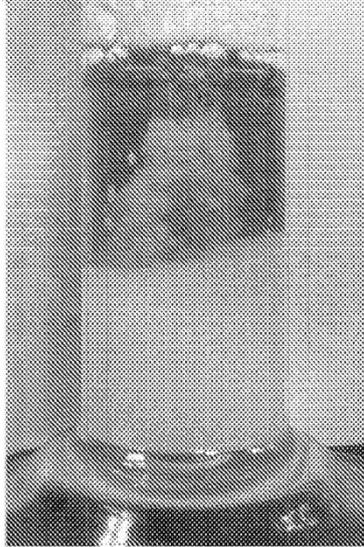


FIG. 4

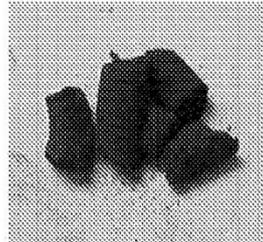


FIG. 5

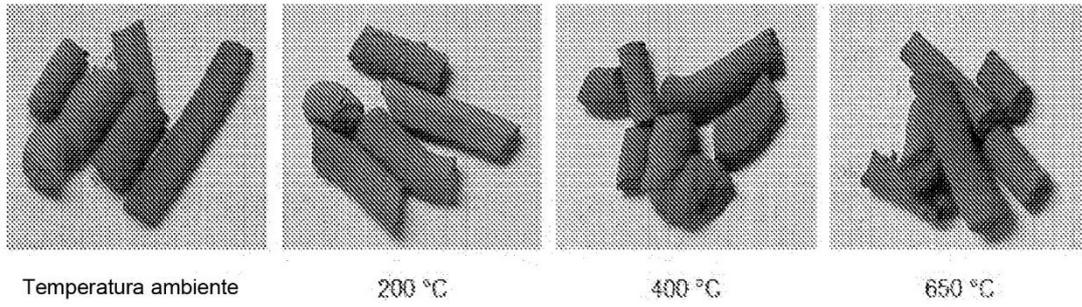


FIG. 6

