

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 402**

51 Int. Cl.:

B01J 8/04 (2006.01) **B01J 27/047** (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01) **C01B 17/02** (2006.01)

B01J 23/22 (2006.01) **C01B 17/16** (2006.01)

B01J 23/24 (2006.01)

B01J 23/28 (2006.01)

B01J 23/30 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 27/04 (2006.01)

B01J 27/043 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2008 E 12151430 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2460584**

54 Título: **Dispositivo para la producción continua de sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

16.01.2007 EP 07100586

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

26.07.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**WÖLFERT, ANDREAS;
JACHOW, HARALD y
DRIESS, HEINZ**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 578 402 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

Dispositivo para la producción continua de sulfuro de hidrógeno

La presente invención hace referencia a un dispositivo para la producción continua de sulfuro de hidrógeno H₂S a través de la conversión de una mezcla de eductos que contiene azufre gaseoso e hidrógeno, en un catalizador sólido.

En el estado del arte, la producción de sulfuro de hidrógeno tiene lugar por ejemplo a través del método de H₂S según Girdler (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, 2003, vol. 17, página 291). El H₂S se produce de forma no catalítica a partir de los elementos azufre e hidrógeno en una columna con entradas y con un fondo ampliado, esencialmente orientado de forma horizontal. En el fondo llenado con azufre en ebullición se introduce hidrógeno, donde el azufre es arrastrado por vapor hacia la fase gaseosa ascendente. El hidrógeno y el azufre ascendente reaccionan en el espacio de gas de la columna, donde el calor de la reacción que se libera se extrae al gas producto a través de lavado con azufre líquido. Para ello, desde el fondo de la columna se extrae azufre líquido, se mezcla con azufre fresco, frío, y se coloca en la parte superior de la columna. El gas producto que contiene gran cantidad de sulfuro de hidrógeno se enfría en dos intercambiadores de calor. Se presenta la desventaja de que el método debe ejecutarse bajo presión y a una temperatura aumentada. La temperatura aumentada conduce a tasas de corrosión intensificadas y a un arranque de material en las paredes del reactor. En el caso de una fuga, debido a la presión aumentada, se desprenden grandes cantidades de H₂S tóxico. Se considera desventajoso además que el producto contiene cantidades aún considerables de hidrógeno que no ha reaccionado (3 % en volumen) y otras impurezas (2 % en volumen).

La solicitud GB 1,193,040 hace referencia a un método para producir H₂S en base a los elementos a una temperatura aumentada y a una presión aumentada. La reacción se realiza en una columna con entradas, donde el hidrógeno se suministra en el extremo inferior del reactor y azufre fundido en exceso se suministra en el extremo superior del reactor. La reacción se desarrolla a una temperatura de 400 a 600 °C (preferentemente de 450 a 540 °C) y a una presión de 4,0532 a 15,1995 bar (-4 a 15 atm) (preferentemente de 5,0665 a 12,1596 bar (preferentemente de 5 a 12 atm)). Se consideran desventajas en este caso la temperatura elevada en cuanto a la corrosión y la presión debido a razones de seguridad.

La solicitud US 5,173,285 hace referencia a un método para producir sulfuro de hidrógeno a través de la reacción de azufre e hidrógeno. La producción tiene lugar en dos etapas a una sobrepresión de 0,3 a 30 kg/cm², preferentemente de 3 a 30 kg/cm² y a una temperatura de entre 250 y 600 °C, preferentemente de 300 a 450 °C. En las formas de ejecución antes descritas se considera desventajosa la elevada presión utilizada. Otra desventaja reside en el contenido de hidrógeno residual de 3,2 % en el gas producto.

La solicitud DE 3 437 010 A1 tiene por objeto un método para producir sulfuro de hidrógeno a partir de los elementos. La producción tiene lugar en una flama a temperaturas de entre 650 y 1300 °C. Las sustancias iniciales, azufre e hidrógeno, se utilizan en una relación molar de 0,8 a 1,2 : 1, preferentemente en una relación estequiométrica. En dicho método, se considera una desventaja la elevada temperatura, la cual conduce a un incremento de la corrosión en la instalación.

La solicitud FR 2 765 808 A1 hace referencia a otro método para producir sulfuro de hidrógeno bajo presión y a temperaturas superiores a 350 °C, hasta 465 °C en un catalizador, con exceso de hidrógeno, utilizando un evaporador de contracorriente de doble tubo para el azufre. De este modo, el hidrógeno se calienta a través de la corriente de H₂S, desde la etapa de reacción. El hidrógeno caliente emite su calor hacia la corriente de azufre y se mezcla con el azufre que es conducido hacia la cámara del intercambiador de calor. Una parte del H₂S es reconducida para impedir que el azufre produzca viscosidades demasiado elevadas con el hidrógeno. Se considera una desventaja la inversión relativamente elevada en cuanto a los aparatos, debido al doble calentamiento indirecto. Primero el H₂S calienta el hidrógeno. Después el hidrógeno calienta el azufre. En cuanto a la seguridad, se considera desventajoso además el procedimiento bajo presión elevada (> 10 bar en el ejemplo).

La solicitud US 2,214,859 hace referencia a un método para producir sulfuro de hidrógeno. La producción tiene lugar con un exceso de azufre de 4 : 2 a 1,5 : 2 (relación azufre atómico : hidrógeno atómico). La reacción de síntesis se realiza a una temperatura de 500 a 800 °C en un catalizador de óxido de Co, Ni, Mo o de sulfuro. Se considera una desventaja el elevado consumo de energía del método debido a que no se aprovecha el calor de la reacción. También se consideran desventajas las elevadas temperaturas a las cuales tiene lugar la reacción, donde dichas temperaturas conducen a una corrosión intensificada. También se considera desventajoso el hecho de que el volumen de hidrógeno asciende como máximo al 98 %.

Una producción catalítica de H₂S se describe en Angew. Chem.; 74 año 1962; N° 4; página 151. En ese caso, el hidrógeno es conducido a través de un baño de azufre regulado externamente en cuanto a la temperatura. El hidrógeno cargado con vapor de azufre ingresa a la cámara del catalizador a través de perforaciones. El azufre que

no ha reaccionado, después de abandonar la cámara del catalizador, se condensa en una parte superior del tubo de salida de H₂S, alcanzando nuevamente el baño de azufre mediante un tubo de retorno. La cámara del catalizador se encuentra dispuesta de forma concéntrica alrededor del tubo de salida de H₂S. En cuanto a un criterio técnico, en este método se considera desventajoso que el calor de la reacción no se utiliza para calentar el baño de azufre, sino que el calentamiento se efectúa mediante la cubierta del baño de azufre.

Por la solicitud DE 1 113 446 se conoce la producción catalítica de sulfuro de hidrógeno a través de la conversión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y azufre en una sal de cobalto y molibdeno en un catalizador que contiene un soporte, a temperaturas de entre 300 y 400°C. El catalizador está dispuesto en tubos que son atravesados por la mezcla de hidrógeno y azufre. El baño de azufre posee una temperatura de 340 a 360°C, debido a lo cual una mezcla estequiométrica de hidrógeno y azufre se genera a través del pasaje de hidrógeno a través del baño de azufre, para la producción de H₂S. El calor de reacción que se libera durante la formación de H₂S se aprovecha a través del intercambio de calor directo, ya que los tubos que contienen el catalizador están dispuestos en el baño de azufre de un modo que no se describe en detalle. Durante la operación continua, con el método acorde a la solicitud DE 1 113 446 no se alcanza una conversión completa del hidrógeno.

Otros métodos para producir sulfuro de hidrógeno se describen por ejemplo en las solicitudes CS 190792 y CS 190793, donde sin embargo en dichos documentos no se proporciona información sobre la presión en el reactor durante la reacción de síntesis. Otro método de producción se explica en Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, cuarta edición, tomo 21, página 171.

En la solicitud US 2,876,071 se describe un método para producir H₂S, donde en una zona de reacción de un reactor se introduce hidrógeno calentado en una masa fundida de azufre, reaccionando en la fase gaseosa para producir sulfuro de hidrógeno.

La solicitud US 2,876,070 hace referencia a un reactor para producir sulfuro de hidrógeno. El reactor, en donde se encuentra una masa fundida de azufre y sobre la misma una cámara de gas, comprende una campana abierta hacia abajo con un borde en forma de punta que se extiende hacia abajo. Mediante un conducto perforado que se extiende en la base del reactor se introduce hidrógeno en una masa fundida de azufre. El hidrógeno asciende hacia la masa fundida de azufre y se concentra con sulfuro de hidrógeno y gas de azufre en una fase gaseosa, en una cámara de gas delimitada por la campana. La fase gaseosa es reconducida de manera que se disipa en burbujas de gas en el borde en forma de punta, de modo que es conducida nuevamente a través de la masa fundida de azufre. Al reactor se encuentran conectados intercambiadores de calor que, mediante un conducto tubular, están conectados al reactor para reconducir azufre condensado desde la corriente de gas de producto.

En la solicitud US 1,700,578 se describen un método y un reactor para producir sulfuro de hidrógeno, donde el reactor contiene tubos que están sumergidos en una masa fundida de azufre. En los extremos inferiores de los tubos están dispuestas boquillas a través de las cuales el hidrógeno se introduce en los tubos. Sobre el reactor está colocado un refrigerador, en donde se extraen componentes que pueden condensarse desde la corriente de gas de producto a través de condensación y de una reconducción posterior hacia el reactor.

Es objeto de la presente invención proporcionar un dispositivo para producir sulfuro de hidrógeno, el cual evite las ventajas del estado del arte. En particular, es objeto de la invención proporcionar un dispositivo que posibilite una conversión casi completa del hidrógeno y/o que permita alcanzar una pureza del sulfuro de hidrógeno en donde la corriente de gas crudo que se produce durante la síntesis sea de $\geq 99,5$ % en volumen durante la operación continua.

Esa tarea se alcanzará a través del objeto de la reivindicación 1. Un método para producir sulfuro de hidrógeno H₂S tiene lugar a través de la conversión de una mezcla de eductos, la cual contiene azufre gaseoso e hidrógeno, en un catalizador sólido. La mezcla de eductos se hace reaccionar en un reactor a una presión absoluta de 0,5 a 10 bar (preferentemente de 0,75 a 5 bar, de forma especialmente preferente de 1 a 3 bar, de forma completamente preferente de 1,1 a 1,4 bar), a una temperatura de 300 a 450 °C (preferentemente de 320 a 425 °C, de forma especialmente preferente de 330 a 400 °C) y con un exceso de azufre. El exceso de azufre corresponde a una relación del azufre en exceso con respecto al H₂S producido, de 0,2 a 3 kg (preferentemente de 0,4 a 2,2 kg, de forma especialmente preferente de 0,6 a 1,6 kg, de forma completamente preferente de 0,9 a 1,2 kg) de azufre por kg de H₂S producido.

A través de la combinación de los parámetros seleccionados en la producción del sulfuro de hidrógeno dentro de las áreas mencionadas, durante el funcionamiento continuo del reactor se alcanza una pureza de la corriente de gas crudo que se produce durante la reacción de síntesis (después de que el azufre excedente ha sido separado en un refrigerador) de al menos 99,5 % en volumen. De este modo, un exceso de azufre por sí sólo no es suficiente para alcanzar una pureza del sulfuro de hidrógeno de al menos 99,5 % en volumen (tal como se observa por ejemplo en la solicitud US 2,214,859). Para una conversión casi completa del hidrógeno se trabaja con un exceso de azufre de $\geq 0,2$ kg de azufre por kg de H₂S producido. Los excesos de más de 3 kg de azufre por kg de H₂S no son convenientes en cuanto al aspecto económico.

Con la combinación de parámetros utilizada en el método (a pesar de temperaturas inferiores, de 300 a 450 °C) en el funcionamiento continuo puede alcanzarse una conversión casi completa del hidrógeno (< 0,5 % en volumen en la corriente de gas crudo que contiene H₂S), sin que el exceso de azufre resulte en una carga más elevada del catalizador.

5 Con este método, a partir de hidrógeno y azufre puede producirse sulfuro de hidrógeno con una pureza elevada y con una seguridad del proceso elevada, en una estructura sencilla en cuanto a los aparatos, con una reacción de una etapa. La reacción de síntesis se realiza a temperaturas relativamente reducidas, en las cuales se presentan sólo índices de corrosión reducidos. Las presiones reducidas se consideran ventajosas debido a razones de seguridad. La presión reducida, por ejemplo en el caso de fugas en las bridas, implica sólo tasas de fuga reducidas.
10 El método posibilita una producción de sulfuro de hidrógeno eficiente en cuanto a la energía.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente del método, como catalizador se proporcionan partículas que contienen al menos un elemento seleccionado del grupo Ni, W, Mo, Co y V (preferentemente Co y Mo) en forma oxidada o sulfídica, sobre un soporte de óxido de aluminio o de óxido de silicio. De manera especialmente preferente, la reacción de los eductos gaseosos tiene lugar en un catalizador con Co y Mo como componentes activos en óxido
15 de aluminio como soporte. A través de la utilización de por ejemplo un catalizador de Co - Mo pueden alcanzarse índices de reacción suficientes a temperaturas (< 450 °C) y presión absoluta (en particular < 1,5 bar) comparativamente reducidas. En la presente invención, el catalizador se utiliza preferentemente en forma de un lecho sólido vertido. Pueden utilizarse cuerpos con cualquier forma. A modo de ejemplo, el catalizador puede presentarse en forma de líneas pequeñas cilíndricas o en forma de estrellas.

20 A modo de ejemplo, el diámetro del cuerpo asciende de 2 a 12 mm, en particular se ubica entre 3 y 10 mm, de forma especialmente preferente entre 4 y 8 mm, y la longitud se ubica preferentemente entre 2 y 12 mm, en particular entre 3 y 10 mm, de forma especialmente preferente entre 4 y 8 mm. En este método, las cargas del catalizador se ubican preferentemente en 0,08 a 1, de manera preferente de 0,13 a 0,8, de forma especialmente preferente de 0,18 a 0,6, de forma completamente preferente de 0,22 a 0,4 Norm-m³ de hidrógeno por hora y por kg de catalizador. Norm-m³
25 indica el volumen de gas a 0 °C y a 1,013 bar de presión absoluta.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente del método, la conversión de la mezcla de eductos se realiza en una reacción de una sola etapa. En este contexto, una reacción de una sola etapa significa que la parte principal del hidrógeno proporcionado como educto se utiliza en una única reacción. La conversión de la parte principal significa
30 que al menos el 80%, preferentemente al menos el 90%, de forma especialmente preferente al menos el 95%, de forma completamente al menos el 99% del hidrógeno, se convierte en el reactor. A través de la conducción de la reacción en una etapa en un reactor (por ejemplo en un reactor multitubular), sin un reactor secundario, es posible una estructura sencilla en cuanto a los aparatos. Por lo tanto, de manera preferente, el método acorde a la invención se realiza solamente con una conversión de una etapa (no de varias etapas) de azufre e hidrógeno.

Además, en el método, la saturación de la mezcla de reacción con azufre tiene lugar preferentemente en una etapa
35 y no en varias etapas, para mantener de forma sencilla la estructura de la reacción.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente del método, el calor de reacción que se produce durante la conversión de la mezcla de eductos se utiliza para una evaporación del azufre. Gracias a ello se alcanza un método eficiente en cuanto a la energía. Preferentemente, el calor de reacción es suministrado a una masa fundida de azufre, la cual proporciona el azufre para la mezcla de eductos, a través de al menos uno de los siguientes métodos:

40 A) El catalizador se dispone en al menos un tubo (preferentemente en forma de U), donde la mezcla de eductos se convierte en el tubo y el tubo se encuentra parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre,

B) Hidrógeno gaseoso se calienta mediante un intercambiador de calor a través de la energía térmica de una corriente de gas crudo que contiene H₂S, generada en el reactor durante la conversión de la mezcla de eductos, y el hidrógeno calentado es conducido a través de la masa fundida de azufre, y

45 C) la energía térmica de la corriente de gas crudo que contiene H₂S, generada durante la conversión de la mezcla de eductos, mediante un intercambiador de calor, es utilizada para calentar la masa fundida de azufre.

De acuerdo con la variante A) el tubo de reacción que contiene el catalizador en donde se realiza la reacción, se posiciona en la masa fundida de azufre. De acuerdo con la presente invención, "estar en contacto" significa que
50 puede tener lugar un intercambio de calor entre la masa fundida de azufre y el espacio interno del tubo, mediante la pared del tubo. De manera preferente, al menos un tubo (preferentemente en forma de U) se sumerge parcialmente en la masa fundida de azufre.

Un método según la variante B) puede realizarse del modo descrito en la solicitud FR 2 765 808. El producto (corriente de gas crudo que contiene H₂S) emite energía al hidrógeno mediante un intercambiador de calor, el cual calienta entonces el azufre.

5 De acuerdo con la variante C) también es posible que la corriente de gas crudo que contiene H₂S emita calor directamente hacia el azufre, mediante un intercambiador de calor.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente del método, para obtener la mezcla de eductos, hidrógeno gaseoso es conducido a través de una masa fundida de azufre hacia un área de eductos del reactor, donde la masa fundida de azufre presenta una temperatura de 300 a 450 °C, preferentemente de 320 a 425 °C, de manera especialmente preferente de 330 a 400 °C. De este modo, el azufre es arrastrado por vapor a través del hidrógeno, desde la masa fundida de azufre hacia la fase gaseosa, para obtener la mezcla de eductos. Preferentemente, con el calor de reacción que se libera durante la reacción exotérmica de la formación de H₂S a partir de azufre e hidrógeno, el azufre líquido se evapora desde la masa fundida de azufre en el reactor. La evaporación del azufre, preferentemente, es respaldada por arrastre mediante vapor, al mismo tiempo con hidrógeno gaseoso introducido en la masa fundida de azufre, el cual burbujea a través del azufre líquido. De acuerdo con la invención, el índice de evaporación se regula de manera que la reacción de síntesis de H₂S se realiza con un exceso de azufre, donde el exceso de azufre corresponde a una relación del azufre excedente con respecto al H₂S producido, de 0,2 a 3 kg, preferentemente de 0,4 a 2,2 kg, de forma especialmente preferente de 0,6 a 1,6 kg, de forma completamente preferente de 0,9 a 1,2 kg de azufre por kg de H₂S producido.

20 También es posible reconducir una parte de la corriente de gas crudo que contiene H₂S hacia el azufre líquido. El sulfuro de hidrógeno reconducido puede utilizarse para arrastrar por vapor el azufre hacia la fase gaseosa. Además, puede servir para reducir la viscosidad del azufre que debe ser convertido en la reacción. Sin embargo, se considera preferente un método sin reconducción del gas crudo que contiene H₂S, para garantizar una estructura sencilla en cuanto a los aparatos.

25 De acuerdo con una forma de ejecución preferente del método, una corriente de gas crudo que contiene H₂S, conducida desde el reactor, es enfriada en un refrigerador (preferentemente hasta alcanzar 114 a 165 °C) para separar azufre excedente, donde el azufre que se presenta en el refrigerador es reconducido al reactor para producir H₂S.

30 La corriente de gas crudo que contiene H₂S, conducida desde el reactor, posee preferentemente una temperatura de 290 a 400 °C. El azufre excedente es condensado al menos parcialmente en el refrigerador. Como medio de refrigeración puede servir por ejemplo agua a presión caliente a 120°C, en un circuito secundario. Preferentemente, el azufre que se encuentra presente en el refrigerador es reconducido al reactor para producir H₂S. De este modo, el azufre puede ser reconducido hacia la masa fundida de azufre en el área de la cubierta del reactor, mediante una construcción especial de recolección y derivación. En la presente invención, como refrigerador se utiliza preferentemente un intercambiador de calor multitubular.

35 Preferentemente se proporciona una línea entre el refrigerador y el reactor, a través de la cual la corriente de gas crudo es conducida en una dirección desde el reactor hacia el refrigerador, y a través del azufre reconducido es conducida en una dirección opuesta, desde el refrigerador hacia el reactor.

El dispositivo para la producción continua de sulfuro de hidrógeno H₂S, comprende

40 • un reactor para convertir una mezcla de eductos que contiene azufre gaseoso e hidrógeno en un catalizador sólido a una presión absoluta de 0,5 a 10 bar (preferentemente de 0,75 a 5 bar, de forma especialmente preferente de 1 a 3 bar, de forma completamente preferente de 1,1 a 1,4 bar), a una temperatura de 300 a 450 °C (preferentemente de 320 a 425 °C, de forma especialmente preferente de 330 a 400 °C) y un exceso de azufre que corresponde a una relación del exceso de azufre con respecto al H₂S producido de 0,2 a 3 kg (preferentemente de 0,4 a 2,2 kg, de forma especialmente preferente de 0,6 a 1,6 kg, de forma completamente preferente de 0,9 a 1,2 kg) de azufre por kg de sulfuro de hidrógeno producido y

45 • un refrigerador conectado al reactor para refrigerar una corriente de gas crudo que contiene H₂, conducida desde el reactor, para condensar al menos una parte del exceso de azufre,

50 donde entre el reactor y el refrigerador se encuentra dispuesta una línea para conducir la corriente de gas crudo en una dirección desde el reactor hacia el refrigerador y para reconducir azufre en una dirección opuesta desde el refrigerador hacia el reactor. De manera preferente, el dispositivo acorde a la invención se utiliza para ejecutar el método representado.

El azufre condensado en el refrigerador a partir de la corriente de gas crudo que contiene H₂, a modo de ejemplo, puede retornar en el fondo del mismo tubo hacia el reactor, a través del cual la corriente de gas crudo que contiene

H₂S es conducida desde el área de productos del reactor hacia el refrigerador. Gracias a ello puede evitarse un conducto de retorno adicional. Entre otras cosas, esta conducción de tubo simplificada presenta la ventaja de que pueden ahorrarse dos bridas que representarían posibles puntos de fuga, desde las cuales podría salir el sulfuro de hidrógeno altamente tóxico. Otra ventaja reside en el hecho de que la línea común actúa como un intercambiador de calor de contracorriente, en donde el azufre que retorna enfría el sulfuro de hidrógeno. De este modo, el refrigerador puede desarrollarse para una potencia de refrigeración más reducida. El azufre que retorna enfría el sulfuro de hidrógeno ya de forma directa después de la entrada en el área de productos del reactor, de manera que el área de producción es protegida frente a zonas de gas demasiado calientes y, con ello, de la corrosión.

Es llamativo el hecho de que por ejemplo el azufre que sale del reactor con 350°C, el cual ya es nuevamente menos viscoso y, por ejemplo el azufre que retorna con 120°C, el cual aún es muy viscoso, pueden ser conducidos en una corriente inversa, sin que el azufre con viscosidad elevada, con 200°C, bloquee el tubo de unión. Es conocido el hecho de que el azufre que proviene del reactor con H₂S se encuentra saturado y que el H₂S reduce la viscosidad del azufre aproximadamente alrededor del factor 100, donde sin embargo eso no puede considerarse como suficiente.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente de la presente invención, la corriente de gas crudo que contiene H₂S, enfriada a través del refrigerador, es conducida a través de carbono activo contenido en un recipiente, a una temperatura de entre 114 y 165 °C (preferentemente entre 127 y 162 °C, de forma especialmente preferente entre 135 y 160 °C) y es recolectada en el fondo del recipiente al producirse el azufre.

En la corriente de gas crudo que contiene H₂S pueden estar contenidos polisulfanos como impurezas (H₂S_x donde x ≥2). Los mismos se forman, por ejemplo dentro de un rango de temperatura determinado, al enfriarse una corriente de gas crudo caliente que contiene H₂, la cual es conducida desde un reactor en donde tiene lugar la síntesis de H₂S. Por encima de los 350 °C, el H₂S_x es inestable y se descompone en azufre y H₂S. En el rango de temperatura de aproximadamente 200 a 290 °C, el H₂S reacciona con S en la corriente de gas crudo formando H₂S_x. En el caso de temperaturas inferiores 170 °C, la formación de H₂S_x no desempeña un papel esencial.

Los polisulfanos contenidos en la corriente de gas crudo que contiene H₂S no deben precipitar al enfriarse en la instalación utilizada para producir H₂S y no deben descomponerse después de un tiempo de permanencia en azufre y H₂S, ya que como consecuencia se producirían deposiciones de azufre. Por lo tanto, la corriente de gas crudo que contiene H₂S y los polisulfanos contenidos en la misma son conducidos a través de carbono activo contenido en el recipiente previsto para ello, el cual sirve como catalizador para la transformación controlada de polisulfanos en H₂S y azufre. En el recipiente que contiene el carbono activo, por consiguiente, se produce azufre proveniente de la transformación de los polisulfanos y eventualmente pueden producirse gotas de azufre atrapadas, contenidas en la corriente de gas crudo, o un exceso de azufre proporcionado para la síntesis.

Sin embargo, de manera preferente, las gotas de azufre atrapadas y el exceso de azufre son separados en un refrigerador situado aguas arriba del recipiente.

Preferentemente, la corriente de gas crudo, a temperaturas de 114 a 165 °C, de manera preferente de 127 a 162 °C, de forma especialmente preferente de 135 a 160 °C, es conducida a través del carbono activo. Manteniendo la temperatura de la corriente de gas por encima de 114 °C durante el paso a través del carbono activo se asegura que el azufre que se produce (desde la descomposición de H₂S_x y eventualmente desde la corriente de gas crudo) permanezca en la masa fundida. Al mantener la temperatura de la corriente de gas por debajo de 165°C, la viscosidad del azufre saturado con H₂S permanece suficientemente reducida. Debido a ello, el azufre que se produce puede salir desde el carbono activo (por ejemplo desde un lecho de carbono activo), alcanzando el fondo del recipiente que contiene el carbono activo. El azufre recolectado en el fondo puede ser reconducido para la producción de H₂S (preferentemente hacia el reactor utilizado en la síntesis de H₂S).

A través de la descarga continua de azufre desde el recipiente que contiene el carbono activo, el carbono activo no se carga o apenas se carga con azufre. Un cambio del carbono activo, por lo tanto, no es necesario o sólo es necesario en raras ocasiones, de manera que se alcanza un consumo reducido de carbono activo, donde los costes de eliminación, así como los daños para el medio ambiente, pueden evitarse en gran medida, por ejemplo en el caso de la combustión del carbono. Además, puede prescindirse de un segundo recipiente con carbono activo, el cual debería utilizarse en el caso de un cambio del carbono activo en el primer recipiente. A través de la reconducción del azufre que se produce en el recipiente en la reacción de síntesis es posible reducir el consumo de materiales crudos.

El azufre que se produce en el recipiente que contiene el carbono activo se recolecta en el fondo del recipiente y es reconducido hacia el reactor, en la reacción de síntesis, de forma indirecta, mediante el refrigerador.

En el recipiente que contiene el carbono activo puede utilizarse cualquier carbono activo conocido por el experto, en particular carbono activo producido a partir de madera, hulla, turba o nuez de coco. De manera preferente se trata de partículas de carbono activo de un tamaño de 2 a 15 mm, más preferentemente de 3 a 5 mm. El carbono activo

puede estar presente por ejemplo en forma de pequeños cilindros con un diámetro de 4 mm. El volumen de los poros del carbono activo asciende preferentemente a más de $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$. La superficie interna del carbono activo preferentemente es $> 900 \text{ m}^2/\text{g}$, de forma especialmente preferente $> 1100 \text{ m}^2/\text{g}$. El carbono activo puede comprender una o más clases de carbono activo. A modo de ejemplo, en el recipiente de carbono activo pueden utilizarse una primera capa de una primera clase de carbono activo y una segunda capa dispuesta sobre la misma, de una segunda clase de carbono activo.

Preferentemente, la corriente de gas crudo que contiene H_2S es conducida a través del recipiente que contiene carbono activo con un tiempo de permanencia en el tubo vacío de 1 hasta 200 s, preferentemente de 2 hasta 100 s, de forma especialmente preferente de 5 hasta 80 s, de forma completamente preferente de 10 hasta 50 s. La velocidad del tubo vacío asciende preferentemente de 0,01 a 1 m/s, de manera preferente de 0,02 a 0,5 m/s, de forma completamente preferente de 0,04 a 0,3 m/s, de forma completamente preferente de 0,05 a 0,2 m/s. En la entrada del recipiente puede proporcionarse un dispositivo distribuidor de gas, el cual contiene placas de desviación, tubos de entrada y/o tubos de entrada perforados, para distribuir la corriente de gas crudo en el recipiente.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente de la presente invención, el dispositivo acorde a la invención comprende un reactor para la producción continua de H_2S a través de la conversión de una mezcla de eductos que esencialmente contiene azufre gaseoso e hidrógeno, en un catalizador, donde el reactor comprende una masa fundida de azufre en una parte inferior del reactor, en donde puede introducirse hidrógeno gaseoso mediante un dispositivo de suministro. El catalizador (preferentemente como lecho sólido) se encuentra dispuesto en al menos un tubo en forma de U, el cual se encuentra en contacto parcialmente con la masa fundida de azufre, donde al menos un tubo en forma de U presenta en un lado una abertura de entrada dispuesta por encima de la masa fundida de azufre, a través de la cual la mezcla de eductos puede ingresar hacia el tubo en forma de U, una vía de flujo dentro de al menos un tubo en forma de U, a lo largo de la cual la mezcla de eductos puede ser convertida en un área de reacción, en donde se encuentra dispuesto el catalizador, y donde al menos un tubo en forma de U presenta una abertura de paso en otro lado, a través de la cual puede salir un producto hacia un área de producto (separada del área del educto).

Preferentemente, el reactor comprende un cuerpo central cilíndrico o en forma de prisma, rodeado por una cubierta del reactor, el cual en ambos extremos se encuentra cerrado respectivamente por una campana. Las campanas pueden presentar cualquier forma adecuada, donde por ejemplo pueden estar diseñadas de forma semiesférica o cónica.

Preferentemente, el reactor, en una parte inferior, se encuentra llenado con una masa fundida de azufre. Mediante un dispositivo de suministro, en la masa fundida de azufre puede introducirse hidrógeno gaseoso, donde por encima de la masa fundida de azufre se acumula en un área de eductos una mezcla de eductos que contiene azufre esencialmente gaseoso e hidrógeno gaseoso, la cual, mediante un límite de fase, se encuentra en contacto con la masa fundida de azufre, la cual está delimitada hacia arriba preferentemente por una subdivisión, por ejemplo por una base. En una forma de ejecución preferente de la presente invención, la base, en una parte superior del reactor, se encuentra unida a la cubierta del reactor, preferentemente en el tercio superior, de forma especialmente preferente en el cuarto superior del espacio interno del reactor.

En el reactor utilizado, de forma preferente se proporciona al menos un tubo en forma de U, el cual se encuentra en contacto, al menos parcialmente, con la masa fundida de azufre. Por tanto, el reactor se encuentra diseñado como un reactor multitubular, con tubos de contacto realizados en forma de U. Un tubo en forma de U de esa clase presenta dos lados que, en sus extremos inferiores, están unidos unos a otros a través de un área en forma de arco. Los tubos en forma de U pueden presentar lados respectivamente de un largo diferente o, preferentemente, del mismo largo. Los tubos en forma de U pueden presentar por ejemplo un diámetro de los lados de entre 2 y 20 cm, en particular de entre 2,5 y 15 cm, de forma especialmente preferente, de entre 5 y 8 cm. Preferentemente, al menos un tubo en forma de U se encuentra dispuesto de forma vertical en el reactor, donde el área en forma de arco se encuentra abajo y los dos extremos de los lados se encuentran arriba.

Dentro de al menos un tubo en forma de U preferentemente se encuentra dispuesto un catalizador para la conversión de hidrógeno y azufre para formar H_2S , de manera que se proporciona un área de reacción. En el contexto de la presente invención, como área de reacción se denomina aquella área dentro de los tubos en forma de U, en donde se encuentra el catalizador. La conversión de los eductos tiene lugar principalmente en el área de reacción que contiene el catalizador. El proporcionar un área de reacción en los tubos en forma de U permite un modo de construcción compacto del reactor en cuanto a la longitud del reactor, ya que el área de reacción proporcionada para la conversión de hidrógeno con azufre para formar H_2S puede dividirse en los dos lados de un tubo en forma de U. A través de la utilización del catalizador, la conversión para formar H_2S puede realizarse a temperaturas moderadas y a una presión reducida. Preferentemente, el catalizador se encuentra dispuesto en forma de un lecho sólido vertido en al menos un tubo en forma de U.

Durante la producción de sulfuro de hidrógeno utilizando la forma de ejecución preferente del reactor, la mezcla de eductos ingresa desde el área de eductos hacia un lado de al menos un tubo en forma de U, a través de al menos

una abertura de entrada. La abertura de entrada está dispuesta en un lado de al menos un tubo en forma de U, por encima de la masa fundida de azufre. La abertura de entrada, desde el área de eductos, desemboca en un lado del tubo en forma de U. La distancia entre el límite de fase de la masa fundida de azufre y la abertura de entrada del tubo en forma de U se selecciona de manera que la menor cantidad de azufre poco líquido quede atrapada en forma de gotas con la corriente de la mezcla de eductos, en el espacio interno de los tubos en forma de U. La distancia entre la abertura de entrada y el límite de fase de la masa fundida de azufre se ubica preferentemente entre 0,3 y 3 m, en particular entre 0,6 y 2,5 m, de forma especialmente preferente entre 0,9 y 2 m.

En la producción de sulfuro de hidrógeno utilizando la forma de ejecución preferente del reactor, la mezcla de eductos a traviesa el tubo en forma de U a lo largo de una vía de flujo, es decir que primero, después de ingresar a través de la abertura de entrada, atraviesa un lado del tubo en forma de U, desde arriba hacia abajo, atraviesa el área en forma de arco del tubo en forma de U hacia el segundo lado, atravesando finalmente el segundo lado desde abajo hacia arriba. La mezcla de eductos se convierte principalmente en el área de reacción que está contenida dentro del tubo en forma de U, en el catalizador dispuesto en dicho lugar. A través de una abertura de salida en el segundo lado del tubo en forma de U, el gas que contiene el producto ingresa a un área de productos (preferentemente dispuesta por encima de la masa fundida de azufre y por encima del área de eductos), la cual se encuentra separada del área de eductos (por ejemplo a través de una base).

Al reactor se le suministra hidrógeno gaseoso y azufre líquido, preferentemente mediante un dispositivo de suministro adecuado. En un lugar adecuado, desde el área de producto del reactor, es conducido el producto sulfuro de hidrógeno, por ejemplo en una campana superior.

Los dos lados de un tubo en forma de U, de forma preferente respectivamente en un extremo superior, están unidos a una base del reactor, la cual a su vez se encuentra fijada de forma adecuada en una parte superior del reactor, en la cubierta del reactor. Preferentemente, la base del reactor subdivide el reactor en dos partes, donde en particular determina un área de productos situada encima. La fijación preferente de al menos un tubo en forma de U en una base unida a la base del reactor permite modificaciones térmicas de la longitud del reactor y de los tubos en forma de U, independientemente unas de otras, ya que el haz tubular en forma de U sólo se encuentra fijado mediante la base en la cubierta del reactor, de manera que en la construcción del reactor puede prescindirse de compensadores. A través de la unión de los tubos en forma de U con la base en los extremos superiores de sus lados, de manera ventajosa, se logra que los tubos se estabilicen en correspondencia con la fuerza de gravedad.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente de la presente invención, en una sección superior del reactor, preferentemente cerca de la campana superior, se encuentra dispuesta una base que divide el espacio interno del reactor en una parte inferior situada debajo y una parte superior situada por encima.

Preferentemente, la parte superior contiene el área del producto, la cual durante el funcionamiento del reactor contiene principalmente el producto sulfuro de hidrógeno. Respectivamente un lado de los tubos en forma de U se encuentra en una conexión abierta con el área del producto.

La parte inferior del reactor contiene preferentemente el área de eductos directamente por debajo de la base y por debajo una masa fundida de azufre, hacia donde se suministra el azufre líquido desde una fuente externa y/o como retorno. Los tubos en forma de U se encuentran parcialmente en contacto térmico con la masa fundida de azufre, donde preferentemente se encuentran dispuestos parcialmente de forma directa en la masa fundida de azufre, sumergiéndose por tanto en la masa fundida de azufre. De este modo tiene lugar una transmisión de la energía térmica que se libera en la reacción exotérmica para formar H_2S , mediante al menos un tubo en forma de U, hacia la masa fundida de azufre circundante. El calor de reacción se utiliza para una evaporación del azufre contenido dentro. Este acoplamiento térmico posibilita un procedimiento conveniente desde el punto de vista energético, donde el suministro de calor externo se reduce considerablemente o no es necesario. Al mismo tiempo puede evitarse un sobrecalentamiento del catalizador, gracias a lo cual se incrementa la vida útil del catalizador.

Para una buena transmisión de la energía térmica, de manera preferente, la resistencia térmica de la carga del catalizador se mantiene lo más reducida posible en el área de reacción. Preferentemente, para la conversión de los eductos para formar H_2S se proporciona una pluralidad de tubos en forma de U que contienen el catalizador, de manera que la respectiva ruta desde el centro de la carga del catalizador hacia la pared del tubo es reducida. Preferentemente, la relación de la suma de las superficies de la sección transversal de todos los tubos de contacto (así como de todos los lados de los tubos de contacto en forma de U), referido a la superficie de la sección transversal del cuerpo del reactor (preferentemente cilíndrico), se ubica entre 0,05 y 0,9; en particular entre 0,15 y 0,7; de forma especialmente preferente entre 0,2 y 0,5; de forma completamente preferente entre 0,25 y 0,4.

Para que exista un contacto térmico suficiente para la transmisión de calor desde el tubo en forma de U hacia la masa fundida de azufre circundante se pretende que del 20 hasta el 100% de la superficie lateral externa de un tubo respectivamente en forma de U se encuentre en contacto con la masa fundida de azufre a lo largo del área de reacción que contiene el catalizador. Para que la transmisión de calor hacia la masa fundida de azufre funcione correctamente, en el lugar en donde tiene lugar la reacción en el tubo en forma de U, la superficie lateral externa del

tubo en forma de U, a lo largo del área de reacción que contiene el catalizador, debe estar rodeada por la masa fundida de azufre en más del 20%, preferentemente en más del 50%, de forma especialmente preferente en más del 80%. En el caso de un nivel de carga demasiado reducido de la masa fundida de azufre en el reactor y, con ello, de un contacto demasiado reducido del tubo en forma de U y de la masa fundida de azufre, existe el peligro de que el calor de reacción no se disipe de forma suficiente.

En la dirección de flujo de la mezcla de eductos, dentro de al menos un tubo en forma de U, la mezcla de eductos, después de ingresar en el tubo en forma de U, puede atravesar primero un lecho inerte, donde azufre líquido eventualmente atrapado, contenido en forma de gotas, se separa en ese lecho inerte desde la mezcla de eductos. A modo de ejemplo, una parte del azufre líquido puede estar presente en la mezcla de eductos que contiene hidrógeno gaseoso y azufre, de hasta 100.000 en peso en partes por millón. Para la separación de las gotas de azufre, de manera preferente, una parte del lecho inerte, referido al lecho total en base al lecho inerte y al lecho del catalizador, se proporciona en al menos un tubo en forma de U, desde 1 a 30%, en particular de 2 a 25 %, preferentemente de 5 a 20 %, de forma especialmente preferente de 8 a 16 %. El lecho inerte puede estar compuesto por cuerpos de cualquier forma, por ejemplo de apilamientos o preferentemente de esferas, las cuales son de un material adecuado, por ejemplo de óxido de circonio o preferentemente de óxido de aluminio.

Preferentemente, hidrógeno gaseoso se conduce a la masa fundida de azufre en el reactor mediante un dispositivo de suministro, distribuyéndose en la masa fundida de azufre mediante un dispositivo distribuidor.

De manera preferente, el dispositivo de suministro comprende un tubo abierto en ambos extremos, dispuesto de forma vertical en el reactor, el cual está dispuesto por debajo del dispositivo distribuidor y cuyo extremo superior preferentemente sobresale hacia dentro, en el espacio limitado por la placa del distribuidor y por el borde que se extiende hacia abajo, donde preferentemente sobresale hacia dentro de la burbuja de hidrógeno. Al sobresalir hacia dentro en el espacio por debajo de la placa del distribuidor y especialmente en la burbuja de hidrógeno conformada debajo, de manera ventajosa, se evita una entrada de hidrógeno irregular hacia la masa fundida de azufre.

En el tubo vertical del dispositivo de suministro, preferentemente de forma lateral, desemboca un tubo de entrada que se extiende de forma oblicua, a través del cual el hidrógeno se introduce desde fuera del reactor. De manera ventajosa, el dispositivo de suministro está diseñado de manera que el azufre que ingresa en el tubo dispuesto de forma vertical puede descargarse libremente hacia abajo, sin obstruir el dispositivo de suministro para el hidrógeno. El hidrógeno asciende hacia arriba en el tubo dispuesto de forma vertical, acumulándose por debajo del dispositivo distribuidor.

Preferentemente, el dispositivo distribuidor comprende una placa del distribuidor dispuesta horizontalmente en el reactor, con aberturas de paso, y un borde que se extiende hacia abajo. La placa del distribuidor preferentemente plana se extiende sobre casi toda la superficie de la sección transversal del reactor, donde entre la cubierta del reactor y el dispositivo distribuidor permanece una abertura. La abertura entre el borde del dispositivo distribuidor y la cubierta del reactor posee preferentemente una anchura de entre 1 y 50 mm, en particular de entre 2 y 25 mm, de forma especialmente preferente de entre 5 y 10 mm. La forma de la placa del distribuidor se orienta según la geometría del reactor, en donde se encuentra dispuesta. La misma puede ser por ejemplo circular o poliangular, o puede presentar cualquier otra forma. Preferentemente, en la circunferencia externa de la placa del distribuidor pueden proporcionarse escotaduras que constituyen aberturas de paso por ejemplo para una conducción de hidrógeno, una línea de entrada de azufre y una línea de reconducción de azufre. De este modo, la abertura entre el dispositivo distribuidor y la cubierta del reactor sólo puede presentar una anchura reducida, de manera que se evita una oscilación del dispositivo distribuidor en el reactor. El hidrógeno introducido por debajo del dispositivo distribuidor se acumula debajo de esa placa del distribuidor formando una burbuja de hidrógeno en el espacio delimitado por el borde que se extiende hacia abajo y la placa del distribuidor. Preferentemente, la placa del distribuidor se encuentra dispuesta de forma horizontal en el reactor, de manera que la burbuja de hidrógeno que se acumula por debajo de la placa del distribuidor presenta una altura casi constante. A través de las aberturas de paso en la placa del distribuidor, el hidrógeno acumulado se dispersa distribuido de forma regular desde la burbuja de hidrógeno hacia la masa fundida de azufre que se encuentra sobre la placa del distribuidor. La cantidad de las aberturas de paso en la placa del distribuidor, entre otras cosas, se orienta al flujo volumétrico del hidrógeno introducido y preferentemente asciende de 2 a 100, en particular de 4 a 50, de forma especialmente preferente de 8 a 20 por 100 Normm³/ h. Las aberturas de paso pueden estar realizadas por ejemplo de forma circular o como ranuras, donde los diámetros preferentes, así como las anchuras de la ranura, se ubican de 2 a 30 mm, preferentemente de 5 a 20 mm, de forma especialmente preferente de 7 a 15 mm. De manera preferente, las aberturas de paso están dispuestas en la placa del distribuidor de forma regular. La parte de la superficie de las aberturas de paso, referido a la superficie de la placa del distribuidor, se ubica preferentemente entre 0,001 y 5 %, preferentemente entre 0,02 y 1 %, de forma especialmente preferente entre 0,08 y 0,5 %.

Para lograr un buen mezclado de la masa fundida de azufre a través del hidrógeno ascendente y, con ello, para garantizar un atrapado lo más eficiente posible del azufre en el hidrógeno que asciende, la velocidad del gas, del hidrógeno dispersado a través de las aberturas de paso, se ubica preferentemente de 20 a 500 m/s, en particular de 50 a 350 m/s, preferentemente de 90 a 350 m/s, de forma especialmente preferente de 150 a 250 m/s.

Si en particular en caso de un descenso de la temperatura se produce una entrada de azufre en las aberturas de paso, el cual se solidifica en las aberturas de paso, la distribución de hidrógeno se detiene en el dispositivo distribuidor a través de las aberturas de paso. El hidrógeno acumulado puede dispersarse también sobre el área del borde que se extiende hacia abajo, hacia la masa fundida de azufre, donde el hidrógeno se distribuye entonces desde la burbuja de hidrógeno, en la masa fundida de azufre contenida en una abertura entre el dispositivo distribuidor y la cubierta del reactor. Preferentemente, el área del borde del dispositivo distribuidor está diseñada en forma de punta, gracias a lo cual el hidrógeno acumulado debajo se distribuye en burbujas de gas finas.

En el caso de una introducción simple de hidrógeno en la masa fundida de azufre, por ejemplo mediante un tubo de introducción vertical sin un dispositivo distribuidor de esa clase, puede resultar una distribución no homogénea del hidrógeno. En las proximidades del tubo de introducción, burbujas de hidrógeno de gran tamaño ascienden hacia la masa fundida de azufre. En otras áreas de la masa fundida de azufre apenas se presenta hidrógeno. Debido a ello pueden producirse oscilaciones del tubo en forma de U. En la forma de ejecución preferente del reactor, el dispositivo distribuidor contenido en el reactor acorde a la invención, realizado como una campana abierta hacia abajo, sirve por tanto también para estabilizar los tubos en forma de U del haz tubular.

Para lograr una mayor estabilidad de los tubos en forma de U, al menos un tubo en forma de U puede conectarse al dispositivo distribuidor cerca de su área inferior en forma de arco, el cual, a través de su dimensionamiento, limita el rango de oscilaciones del tubo en forma de U, así como del haz tubular correspondiente, en dirección horizontal. De este modo, el dispositivo distribuidor, a su vez, no se encuentra conectado directamente a la cubierta del reactor, sino que más bien se encuentra conectado de forma indirecta a la cubierta del reactor, mediante la unión de los tubos en forma de U con la base. Gracias a ello pueden evitarse problemas debido a tensiones entre el reactor, los tubos en forma de U y el dispositivo distribuidor, ocasionadas por modificaciones térmicas de la longitud.

En una forma de ejecución, la placa del distribuidor se encuentra unida con los respectivos lados de al menos un tubo en forma de U, cerca del extremo inferior del tubo en forma de U, por ejemplo mediante soldadura, donde una sección del tubo en forma de U, el cual comprende al menos una parte del área en forma de arco, se encuentra por debajo de la placa del distribuidor. Puesto que esa sección del tubo en forma de U no se encuentra en contacto con la masa fundida de azufre, sino más bien sobresale en el área de la burbuja de hidrógeno acumulado por debajo del dispositivo distribuidor, el tubo en forma de U preferentemente en esa sección no contiene un lecho del catalizador. De este modo no tiene lugar una conversión para formar H_2S y no se produce calor de reacción exotérmico que deba ser disipado. Dentro de al menos un tubo en forma de U pueden proporcionarse subdivisiones que separan el área del lecho del catalizador del área sin lecho, donde las subdivisiones sin embargo deben ser permeables para eductos y productos de la producción de H_2S .

De manera preferente, en la presente invención se proporcionan un dispositivo de suministro y un dispositivo distribuidor para hidrógeno gaseoso en una sección inferior del reactor, por ejemplo cerca de la campana inferior. El hidrógeno introducido mediante el dispositivo de suministro hacia la masa fundida de azufre asciende a través de la masa fundida en forma de burbujas de gas distribuidas a través del dispositivo distribuidor, debido a lo cual azufre queda atrapado desde la masa fundida, acumulándose en el área de eductos del reactor (por ejemplo por debajo de una base superior del reactor), como mezcla de eductos que se encuentra en contacto con la masa fundida de azufre mediante un límite de fases.

El método para la producción continua de H_2S comprende la conversión de una mezcla de eductos que contiene esencialmente azufre gaseoso e hidrógeno, en un catalizador sólido (reacción heterogénea), donde preferentemente se proporciona una masa fundida de azufre al menos en una parte inferior del reactor, en donde se introduce hidrógeno gaseoso. Durante el método, la mezcla de eductos, por ejemplo desde un área de eductos, puede ser conducida hacia un lado de al menos un tubo en forma de U, a través de al menos una abertura de entrada dispuesta por encima de la masa fundida de azufre, a lo largo de una vía de flujo, a través de al menos un tubo en forma de U que se encuentra parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre, y puede ser convertida en un catalizador dispuesto en la vía de flujo, en un área de reacción. Un producto puede ser conducido desde al menos una abertura de salida hacia otro lado del tubo en forma de U, hacia un área de productos (preferentemente separada del área de eductos). Preferentemente, la síntesis de H_2S se realiza en el reactor ya descrito.

El método preferente para la síntesis de H_2S se ejecuta en el reactor a temperaturas de la mezcla de eductos y del área de reacción que contiene el catalizador de 300 a 450°C, preferentemente de 320 a 425°C, de forma especialmente preferente de 330 a 400°C, debido a lo cual la carga de corrosión de los materiales seleccionados, de los elementos constructivos, se mantiene reducida. Preferentemente, la temperatura de la masa fundida de azufre se ubica entre 300 y 450°C, en particular entre 320 y 425°C, de forma preferente entre 330 y 400°C, de forma especialmente preferente entre 350 y 360°C. La temperatura en el espacio de eductos sobre el baño de azufre se ubica preferentemente entre 300 y 450°C, en particular entre 320 y 425°C, preferentemente entre 330 y 400°C, de forma especialmente preferente entre 350 y 380°C. La mezcla de productos que sale desde el área de reacción hacia el espacio de productos posee preferentemente una temperatura de entre 300 y 450°C, en particular entre 320 y 425°C, preferentemente entre 330 y 400°C, de forma especialmente preferente entre 350 y 360°C. Las presiones absolutas en el espacio de cubierta del reactor y en el interior de los tubos en forma de U ascienden de 0,5 a 10 bar,

preferentemente de 0,75 a 5 bar, de forma especialmente preferente de 1 a 3 bar, de forma completamente preferente de 1,1 a 1,4 bar.

De manera preferente, el hidrógeno introducido en el reactor en el método preferente se dispersa en un dispositivo distribuidor proporcionado en la sección inferior del reactor, en la masa fundida de azufre. En primer lugar, la distribución del hidrógeno tiene lugar preferentemente mediante una placa del distribuidor, del dispositivo distribuidor, dispuesta horizontalmente en el reactor, a través de las aberturas de paso provistas para ello, desde una burbuja de hidrógeno acumulada debajo, hacia la masa fundida de azufre contenida sobre la placa del distribuidor. Si se detiene el pasaje de hidrógeno a través de las aberturas de paso, por ejemplo debido a azufre depositado dentro, la burbuja de hidrógeno se acumula en el espacio delimitado por la placa del distribuidor y el borde del dispositivo distribuidor que se extiende hacia abajo, de manera que, en segundo lugar, se distribuye hidrógeno sobre el área del borde que se extiende hacia abajo, hacia la masa fundida de azufre que lo rodea. De este modo, el hidrógeno, desde la burbuja de hidrógeno, llega debajo del dispositivo distribuidor, a través de una abertura entre el dispositivo distribuidor y la cubierta del reactor, alcanzando la masa fundida de azufre que se encuentra presente sobre el dispositivo distribuidor. De este modo se garantiza que el hidrógeno se distribuya en la masa fundida de azufre en cantidad suficiente durante la producción continua de H₂S.

La tasa de evaporación del azufre, en la presente invención, se regula de manera que la mezcla de eductos contiene un exceso de azufre. El azufre excedente se deriva con el producto desde el área de productos del reactor y, posteriormente, es separado como masa fundida. Ese azufre líquido puede ser reconducido hacia la masa fundida de azufre contenida en la parte inferior del reactor, por ejemplo mediante una construcción de recolección y de derivación dispuesta en la parte superior del reactor, la cual, entre otras cosas, comprende un fondo de recolección y un tubo de retorno sumergido en la masa fundida de azufre, el cual parte de dicho fondo. Preferentemente, un enfriamiento de los gases de H₂S que salen desde el reactor tiene lugar en un intercambiador de calor que sirve como refrigerador, donde se condensa el azufre excedente y se conduce de regreso hacia la masa fundida de azufre mediante la construcción de recolección y de derivación. Como medio refrigerante, agua a presión caliente puede introducirse en un circuito secundario.

De acuerdo con una forma preferente del método, el mismo comprende los pasos

- reacción de azufre gaseoso e hidrógeno en un catalizador sólido, en un reactor con un exceso de azufre para obtener una corriente de gas crudo que contiene H₂S,
- enfriamiento de la corriente de gas crudo de 114 a 165 °C, preferentemente de 127 a 163 °C, de forma especialmente preferente de 135 a 161 °C, en un refrigerador para separar el azufre en exceso, y
- conducción de la corriente de gas crudo desde el refrigerador hacia un recipiente que contiene carbono activo.

De acuerdo con una forma de ejecución preferente de la presente invención, el azufre recolectado en el fondo del recipiente que contiene el carbono activo es reconducido al reactor mediante el refrigerador. Preferentemente, se proporciona para ello una línea entre el refrigerador y el recipiente que contiene el carbono activo, a través de la cual la corriente de gas crudo es conducida en una dirección desde el refrigerador hacia el recipiente, y a través del azufre recolectado en el fondo del recipiente es conducida en una dirección opuesta, desde el recipiente hacia el refrigerador. El azufre que se forma en el recipiente, por ejemplo durante la descomposición de H₂S_x, sale desde el carbono activo (por ejemplo desde un lecho de carbono activo) y se acumula en el fondo del recipiente. Las temperaturas en el recipiente se seleccionan de manera que el azufre se encuentra en estado líquido y, por tanto, puede circular en el fondo y, desde allí, puede alcanzar el refrigerador a través de la línea. A través de la disposición de una única línea entre el recipiente que contiene el carbono activo y el refrigerador para conducir la corriente de gas crudo enfriada en una dirección desde el refrigerador hacia el recipiente y para reconducir azufre en la dirección opuesta, desde el fondo del recipiente hacia el refrigerador, se ahorra a su vez en bridas que pueden representar los posibles puntos de fuga. La interconexión de líneas tubulares se simplifica.

Preferentemente, las líneas del dispositivo que conducen el azufre líquido o gaseoso, en particular la línea entre el recipiente que contiene el carbono activo y el refrigerador, entre el reactor y el refrigerador y/o la línea de entrada de azufre del reactor, están diseñadas con pendiente. Además, de manera preferente, esas líneas están realizadas con una regulación de la temperatura de 100 a 170°C. Para ello, se considera adecuada la utilización de líneas con cubierta doble o el revestimiento de las líneas con tubos flexibles corrugados regulables en cuanto a la temperatura, o un calentamiento eléctrico. De manera preferente se utilizan líneas con cubierta doble o tubos flexibles corrugados. Como medios de regulación de temperatura en la cubierta doble o en el tubo flexible corrugado se consideran adecuados por ejemplo vapor de agua o agua líquida bajo presión aumentada.

A continuación, la invención se explica en detalle mediante el dibujo.

La figura muestra:

ES 2 578 402 T3

Figura 1: una representación esquemática de una forma de ejecución preferente de un dispositivo acorde a la invención.

El dispositivo según la figura 1 es adecuado para ejecutar el método. Dicho dispositivo comprende un reactor 1 para convertir azufre e hidrógeno, un refrigerador 40 conectado al reactor 1 para enfriar una corriente de gas crudo que contiene H_2S , conducida desde el reactor 1, a una temperatura de 114 a 165 °C, y un recipiente 42 que contiene carbono activo 41, conectado al refrigerador 40, con un fondo 43 para recolectar azufre que se produce en el recipiente 42 a una temperatura de 114 a 165°C, desde la corriente de gas crudo que contiene polisulfanos. Una línea 44 está conectada al fondo 43 del recipiente 42, la cual desemboca en el refrigerador 40, para reconducir azufre (mediante el refrigerador 40) hacia el reactor 1.

El reactor 1 está cerrado en ambos lados de un cuerpo cilíndrico 2, con campanas 3, 4. En la campana superior 3 puede extraerse un producto. En la campana inferior 4 se encuentra una conexión de descarga 5 para descargar eventualmente por completo el contenido del reactor 1. En una sección superior del reactor 1 se proporciona una base 6 que separa una parte superior con un área de productos 7 de una parte inferior 8. La base 6 está conectada a una cubierta del reactor 25 del reactor 1. La parte inferior 8 está llenada parcialmente con una masa fundida de azufre 9 que se encuentra en contacto con un área de eductos 10 mediante un límite de fase, la cual se encuentra delimitada hacia arriba por la base 6. El área de eductos 10 contiene principalmente hidrógeno gaseoso y azufre.

El hidrógeno es conducido mediante un dispositivo de suministro 11 hacia una sección inferior del reactor 1, por ejemplo en la campana inferior 4, hacia la masa fundida de azufre. El dispositivo de suministro 11 comprende una línea 12 que se extiende de forma oblicua, la cual desemboca lateralmente en un tubo 13 abierto hacia arriba y hacia abajo, dispuesto de forma vertical en el reactor 1. El extremo superior del tubo 13 sobresale hacia dentro de un espacio 14 que está delimitado por un dispositivo distribuidor 15. El dispositivo distribuidor 15 comprende una placa del distribuidor 16 dispuesta horizontalmente en el reactor 1 y un borde 17 que se extiende hacia abajo, el cual preferentemente presenta un área del borde 18 realizada en forma de punta. El hidrógeno introducido mediante el dispositivo de suministro 11 asciende en el tubo vertical 13, hacia arriba, acumulándose por debajo de la placa del distribuidor 16, formando una burbuja de hidrógeno. A través de aberturas de paso 19 en la placa del distribuidor 16, el hidrógeno se dispersa en la masa fundida de azufre 9 que se encuentra encima, ascendiendo dentro de la masa fundida de azufre 9 en forma de burbujas de gas, hacia arriba, donde azufre queda atrapado desde la masa fundida de azufre 9. Debido a ello, por encima de la masa fundida de azufre 9, en el área de eductos 10, se forma una mezcla de eductos que contiene hidrógeno gaseoso y azufre.

Si las aberturas de paso 19 en la placa del distribuidor 16 se encuentran bloqueadas para el pasaje de hidrógeno, entonces el hidrógeno, también desde la burbuja de hidrógeno acumulada por debajo de la placa del distribuidor 16, mediante el área del borde 18, puede dispersarse hacia una abertura 20 entre la cubierta del reactor 25 y el borde 17 del dispositivo distribuidor 15, hacia la masa fundida de azufre 9.

En el cuerpo cilíndrico del reactor 1 están dispuestos tubos 21 que están diseñados en forma de U. Los tubos 21 en forma de U están unidos a la base 6 en sus dos lados 26, 27. La unión de los lados 26, 27 con la base 6 puede producirse a través de una costura de soldadura. Los tubos 21 en forma de U se sumergen parcialmente en la masa fundida de azufre 9, debido a lo cual se brinda la posibilidad de un intercambio de calor directo entre el espacio interno de los tubos 21 y la masa fundida de azufre 9, mediante la superficie lateral externa 28 de los tubos 21. Dentro de cada tubo 21 en forma de U se encuentra dispuesto un lecho sólido del catalizador 22, el cual se proporciona en los dos lados 26, 27 de los tubos 21 en forma de U.

Tal como se muestra en la figura 1, el dispositivo distribuidor 15 está conectado a los tubos 21 en forma de U, donde una parte y en particular el paso desde un lado 26 hacia un segundo lado 27 de los respectivos tubos 21 en forma de U se extiende por debajo de la placa del distribuidor 16, a través del espacio 14. Puesto que esa sección de los tubos 21 en forma de U sobresale en la burbuja de hidrógeno acumulado y no se encuentra en contacto directo con la masa fundida de azufre 9, esa sección no contiene un catalizador. Entre el dispositivo distribuidor 15 y la cubierta del reactor 25 está posicionada la abertura 20. El dispositivo distribuidor 15 no está conectado directamente a la cubierta del reactor 25.

En el reactor 1, la síntesis de sulfuro de hidrógeno se desarrolla del siguiente modo. Una mezcla de eductos sale desde el área de eductos 10 a través de una o de varias aberturas de entrada 23 dispuestas en la circunferencia de un lado 26 de cada uno de los tubos 21 en forma de U, hacia el espacio interno de un lado 26 del tubo 21 en forma de U, atraviesa el lecho del catalizador 22 contenido en el mismo, el cual puede estar complementado por un lecho inerte situado aguas arriba y, a lo largo de la vía de flujo, es convertido en gran medida formando sulfuro de hidrógeno en el área de reacción contenida en el lecho sólido del catalizador 22.

La mezcla de eductos es convertida en el reactor 1 a una presión absoluta de 0,5 a 10 bar (de forma completamente preferente de 1,1 a 1,4 bar), a una temperatura de 300 a 450 °C y con un exceso de azufre. El exceso de azufre corresponde a una relación del azufre excedente con respecto al sulfuro de hidrógeno producido, de 0,2 a 3 kg de azufre por kg de sulfuro de hidrógeno producido.

5 El producto, en el segundo lado 27, sale hacia el área de productos 7 mediante al menos una abertura de paso 24 y puede ser recolectado y conducido desde allí mediante la campana 3. A través del contacto directo de los tubos 21 en forma de U con la masa fundida de azufre 9, el calor de reacción que se libera durante la conversión para formar H₂S se disipa desde el lecho sólido del catalizador 22 hacia la masa fundida de azufre 9 mediante la superficie lateral externa 28 de los tubos en forma de U, a lo largo del área de reacción, y es utilizado para una evaporación del azufre.

Para mantener la masa fundida de azufre 9 aproximadamente al mismo nivel durante el procedimiento, hidrógeno gaseoso y azufre líquido se suministran en cantidades correspondientes al reactor de forma continua, mediante el dispositivo de suministro 1 y una línea de entrada de azufre 29.

10 Entre el reactor 1 y el refrigerador 40 se encuentra dispuesta una primera línea 30 que sirve para conducir la corriente de gas crudo desde el reactor 1 hacia el refrigerador 40 y para reconducir azufre en la dirección opuesta, desde el refrigerador 40 hacia el reactor 1. Desde la primera línea 30, el azufre líquido alcanza una construcción de recolección y derivación 45 dispuesta en una parte superior del reactor 1. Dicha construcción de recolección y derivación 45 comprende una base de recolección 31, en donde se encuentran dispuestas conexiones de entrada 34 para conducir el producto desde el área de productos 7 que se encuentra por debajo de la base de recolección 32, hacia el área de productos 7 que se encuentra encima, y un borde 35. El azufre líquido separado es recolectado sobre una base de recolección 31 que está dispuesta de forma horizontal en el área de productos 7 del reactor 1, y es reconducido hacia la masa fundida de azufre 9 contenida en la parte inferior del reactor 8, mediante un tubo de retorno 32 sumergido en la masa fundida de azufre 9. Preferentemente, el reactor 1 se encuentra aislado, de manera que el consumo de energía es lo más reducido posible.

25 En el refrigerador 40, la corriente de gas crudo que contiene H₂S, proveniente del reactor 1, de 350 °C es enfriada hasta alcanzar aproximadamente de 114 a 165 °C. De este modo, se condensa el azufre excedente que es reconducido hacia el reactor 1 a través de la primera línea 30. En el refrigerador 40 se encuentran presentes condiciones en las cuales pueden formarse polisulfanos (H₂S_x). Desde el refrigerador 40, una corriente de gas crudo que contiene H₂S, la cual contiene polisulfanos, es conducida a través de la segunda línea 44, hacia el recipiente 42 que contiene carbono activo 41. La segunda línea 44 dispuesta entre el recipiente 42 que contiene el carbono activo 41 y el refrigerador 40 sirve tanto para conducir la corriente de gas crudo enfriada hacia una dirección, desde el refrigerador 40 hacia el recipiente 42, como también para reconducir azufre en la dirección opuesta, desde el fondo 43 del recipiente 42 hacia el refrigerador 40.

30 La corriente que contiene H₂S, purificada mediante el carbono activo 41, es derivada desde el recipiente 42 mediante una línea adicional 33.

Ejemplo

35 451 kg/hr de azufre en estado líquido se colocan en el área de cubierta de un reactor multitubular a una temperatura de 144°C. Al mismo tiempo se introducen 28,2 kg/hr de hidrógeno. El reactor multitubular aislado es calentado con un calentamiento eléctrico que aporta 16 kW. Las pérdidas de calor a través del aislamiento del reactor ascienden a 4 kW. El azufre se encuentra tan elevado en el reactor que los tubos de reacción, en el área en donde contienen catalizador, están rodeados por azufre. En el baño de azufre, el hidrógeno que produce burbujas es saturado con azufre. El calor requerido para ello proviene desde los tubos de reacción que están rodeados por el baño de azufre. En la cámara de gas sobre el baño de azufre se presenta una temperatura de 360°C. Como catalizador se utiliza un catalizador de Co - Mo, sobre un soporte de óxido de aluminio. El hidrógeno cargado con azufre es conducido hacia los tubos de reacción, donde tiene lugar la conversión para formar sulfuro de hidrógeno a una temperatura de 360 a 450°C. La carga del catalizador asciende a 0,3 Norm-m³ de hidrógeno/hr/kg de catalizador. En las paredes del aparato se miden temperaturas de 350 a 380 °C. La presión absoluta en el reactor asciende a 1,2 bar. La mezcla de gases que sale desde el reactor, compuesta por sulfuro de hidrógeno, por vapores de azufre excedente y por trazas de hidrógeno no convertido, posee una temperatura de 358°C. La mezcla de gases que abandona el reactor se condensa parcialmente en el siguiente intercambiador de calor. La corriente de sulfuro de hidrógeno que abandona el condensador posee una temperatura de 137°C. El azufre líquido, condensado, el cual se produce a una temperatura de 150°C, es reconducido hacia el espacio de cubierta del reactor. Se producen 480 kg/hr de H₂S con una pureza superior al 99,5 % en volumen. En el caso de un funcionamiento de la instalación durante un período de 50 0,5 años no se requieren modificaciones de los parámetros para alcanzar una pureza del H₂S del 99,5 % en volumen. El balance energético del reactor y del condensador parcial indica que al mismo tiempo se conducen 477 kg/hr de azufre líquido desde el condensador parcial hacia el reactor. La proporción regulada de azufre reconducido con respecto al sulfuro de hidrógeno producido asciende a 0,99 kg de azufre por 1 kg de sulfuro de hidrógeno.

Lista de referencias

1 reactor

24 abertura de salida

ES 2 578 402 T3

2 cuerpo del reactor	25 cubierta del reactor
3 campana superior	26 primer lado
4 campana inferior	27 segundo lado
5 conexión de descarga	28 superficie lateral externa
6 base	29 conducto de entrada de azufre
7 área de productos	30 primera línea
8 parte inferior del reactor	31 base de recolección
9 masa fundida de azufre	32 tubo de retorno
10 área de eductos	33 línea
11 dispositivo de suministro de hidrógeno	34 conexiones de entrada
12 línea	35 borde
13 tubo dispuesto de forma vertical	40 refrigerador
14 espacio	41 carbono activo
15 dispositivo distribuidor	42 recipiente
16 placa del distribuidor	43 fondo
17 borde	44 segunda línea
18 área del borde	45 construcción de recolección y de derivación
19 aberturas de paso	
20 abertura	
21 tubos	
22 lecho sólido del catalizador	
23 abertura de entrada	

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo para la producción continua de sulfuro de hidrógeno H₂S, el cual comprende

5 • un reactor (1) para convertir una mezcla de eductos que contiene azufre gaseoso e hidrógeno en un catalizador sólido (22) a una presión absoluta de 0,5 a 10 bar, una temperatura de 300 a 450 °C y un exceso de azufre que corresponde a una relación del exceso de azufre con respecto al H₂S producido, de 0,2 a 3 kg de azufre por kg de H₂S producido, y

• un refrigerador (40) conectado al reactor (1) para refrigerar una corriente de gas crudo que contiene H₂, conducida desde el reactor (1), para condensar al menos una parte del exceso de azufre,

10 donde entre el reactor (1) y el refrigerador (40) se encuentra dispuesta una línea (30) para conducir la corriente de gas crudo en una dirección desde el reactor (1) hacia el refrigerador (40) y para reconducir azufre en una dirección opuesta desde el refrigerador (40) hacia el reactor (1) y

15 donde un recipiente (42) que contiene carbono activo (41) está conectado al refrigerador (40), el recipiente (42) que contiene el carbono activo (41) comprende un fondo para recolectar azufre que se produce en el recipiente y entre el recipiente (42) que contiene el carbono activo (41) y el refrigerador (40) se encuentra dispuesta una segunda línea (44) para conducir la corriente de gas crudo refrigerada en una dirección desde el refrigerador (40) hacia el recipiente (42) y para reconducir azufre en una dirección opuesta, desde el fondo (43) del recipiente (42) hacia el refrigerador (40).

2. Dispositivo según la reivindicación 1, caracterizado porque la línea (30) está dispuesta de manera que el azufre reconducido hacia el reactor (1) retorna hacia el reactor en el fondo de la línea (30).

20 3. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la línea (30) entre el reactor (1) y el refrigerador (40) y/o la segunda línea (44) entre el recipiente (42) que contiene el carbono activo (41) y el refrigerador (40), están realizadas con pendiente.

25 4. Dispositivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la línea (30) entre el reactor (1) y el refrigerador (40) y/o la segunda línea (44) entre el recipiente (42) que contiene el carbono activo (41) y el refrigerador (40), están realizadas con una regulación de la temperatura de 100 a 170°C.

FIG. 1

