

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 808**

51 Int. Cl.:

**C01B 17/16** (2006.01)  
**B01J 8/06** (2006.01)  
**B01J 10/00** (2006.01)  
**B01J 19/00** (2006.01)  
**B01J 19/24** (2006.01)  
**B01J 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2013 E 13725984 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2864245**

54 Título: **Reactor y procedimiento para preparar sulfuro de hidrógeno**

30 Prioridad:

**22.06.2012 EP 12173253**

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

**22.09.2016**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**FINKELDEL, CASPAR HEINRICH;  
CHEUNG, CHIU KEE;  
MAASSEN, RALF;  
WENNER, STEFAN y  
KÖRFER, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 583 808 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**

Reactor y procedimiento para preparar sulfuro de hidrógeno

5 El presente invento se refiere a un reactor y a un procedimiento para la síntesis de sulfuro de hidrógeno a partir de azufre elemental e hidrógeno a una presión elevada y a una temperatura elevada. El invento se refiere además al uso del reactor para la preparación de sulfuro de hidrógeno en un alto rendimiento y con un bajo contenido de H<sub>2</sub>S<sub>x</sub>.

El sulfuro de hidrógeno es un compuesto intermedio importante industrialmente, por ejemplo para la síntesis de metil mercaptano, sulfuro de dimetilo, disulfuro de dimetilo, ácidos sulfónicos, dimetil sulfóxido, dimetil sulfona y para numerosas reacciones de sulfuración. Actualmente éste se obtiene predominantemente a partir de un aceite mineral y del tratamiento de gas natural, y por reacción de azufre e hidrógeno.

10 El sulfuro de hidrógeno se prepara a partir de los elementos típicamente por introducción de hidrógeno gaseoso en una masa fundida de azufre, convirtiendo el azufre a la fase gaseosa y convirtiéndolo allí en una reacción exotérmica con hidrógeno para dar sulfuro de hidrógeno (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [Enciclopedia de Ullmann de Química Industrial], Sexta edición, 1998, Wiley-VCH).

15 Con el fin de conseguir una satisfactoria velocidad de reacción y un alto rendimiento de sulfuro de hidrógeno, la reacción ha de tener lugar a una temperatura elevada con relación a las condiciones normales. De acuerdo con el uso ulterior pretendido, puede ser necesario proporcionar el sulfuro de hidrógeno preparado a una presión de > 5 bares. En este caso, sería ventajoso realizar la síntesis de sulfuro de hidrógeno directamente a la presión requerida. Esto implica un aumento adicional de la temperatura con el fin de asegurar que suficiente cantidad de azufre sea convertida en la fase gaseosa. Sin embargo, el rendimiento de la síntesis de sulfuro de hidrógeno a una temperatura  
20 de > 450°C tiene la desventaja de que el sulfuro de hidrógeno causa un daño por corrosión al material del reactor en estas condiciones. Correspondientemente existe una necesidad de una construcción de reactor que haga posibles altas velocidades de conversión y simultáneamente evite un daño, por lo menos a los elementos sustentadores de la presión del reactor.

25 Un enfoque para aumentar el rendimiento de sulfuro de hidrógeno consiste en aumentar el tiempo de permanencia del hidrógeno gaseoso en la masa fundida de azufre. Esto se hace, por ejemplo, en los documentos de patente de los EE.UU. US 2 876 070 y de solicitud de patente alemana DE 10 2008 040 544 A1 por uso de unos reactores que tienen unas regiones colectoras de gas en la forma de bandejas o cubetas intermedias dispuestas dentro de la masa fundida de azufre. Sin embargo, este tipo de construcción consigue una conversión de hidrógeno de sólo > 96 %. Aumentando el número de regiones de recogida de gas se podría posiblemente aumentar la conversión, pero esto  
30 tendría la desventaja de que se requeriría un mayor volumen del reactor.

El principio de aumentar el período de tiempo de permanencia del hidrógeno gaseoso en la masa fundida de azufre se consigue también en el documento DE 10 2008 040 544 A1 por medio de un reactor que tiene un lecho de empaquetaduras cerámicas aleatorias en la masa fundida de azufre. Este reactor consigue una conversión de  
35 > 99 %. Sin embargo, este diseño del reactor requiere un suministro constante de hidrógeno, puesto que, en el caso de un descenso o paro en el suministro de sulfuro de hidrógeno, el gas de reacción puede escapar completamente desde la región de lecho de empaquetaduras aleatorias, y el lecho de empaquetaduras aleatorias puede quedar lleno con azufre líquido. Dicho reactor se puede hacer funcionar por lo tanto solamente dentro de un intervalo muy estrecho de cargas.

40 Unos medios adicionales de aumentar la velocidad de reacción de unos catalizadores, por ejemplo óxidos o sulfuros de cobalto, níquel o molibdeno. Este enfoque se divulga, por ejemplo, en los documentos US 2 863 725 y de patente europea EP 2 125 612 B1 en la forma de unos reactores que tienen unos tubos llenados con un catalizador, que se sumergen dentro de la masa fundida de azufre y los reaccionantes gaseosos circulan a través de ellos. Sin embargo, se encuentra que unas desventajas de estos reactores son que ellos se hacen funcionar a una presión de < 5 bares y que, como resultado del hecho de que la reacción de azufre e hidrógeno es predominantemente catalítica, se  
45 requiere una gran cantidad de catalizador.

Por lo tanto un objeto del presente invento es proporcionar un reactor para la preparación de sulfuro de hidrógeno a partir de azufre e hidrógeno, que asegure una alta conversión del hidrógeno y una alta pureza del sulfuro de hidrógeno producido. El reactor debería también hacer posible la preparación de sulfuro de hidrógeno a una presión de > 5 bares, tener un diseño muy compacto y asegurar un intervalo muy amplio de cargas. Especialmente en un sistema de producción integrado, es ventajoso un intervalo de cargas muy amplio, con el fin de ser capaz de reaccionar flexiblemente a unas variaciones en la carga, en vez de tener que desechar unas cantidades en exceso que no se requieren por el sistema integrado en ese momento pero dan como resultado una falta de flexibilidad. Finalmente, el reactor, desde el punto de vista de los costos, del mantenimiento y de la seguridad, debería ser  
50 menos propenso a un daño por corrosión en las condiciones de funcionamiento pretendidas. Con respecto a la energía que se requiere para la provisión de la masa fundida de azufre y la disipación del calor de reacción, se  
55

desea adicionalmente un diseño de reactor particularmente eficiente. Por añadidura, la minimización de la cantidad de catalizador requerido y la maximización de la vida en servicio del catalizador son deseables.

Para conseguir este objetivo, el presente invento proporciona un reactor apropiado para la preparación continua de sulfuro de hidrógeno mediante una reacción exotérmica de azufre e hidrógeno para formar una mezcla final de gases productos  $P_{\text{final}}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre a una temperatura elevada y a una presión elevada con relación a condiciones normales, comprendiendo dicho reactor

- una región inferior del reactor, que es apropiada para acomodar una masa fundida de azufre, y
- una o más primera(s) caverna(s) no sustentadora(s) de la presión y por lo menos un dispositivo de suministro apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado por una primera caverna, siendo dichas cavernas apropiadas para acomodar por lo menos provisionalmente una mezcla de gases productos  $P_1$  que se forma en una reacción exotérmica y comprende sulfuro de hidrógeno, azufre e hidrógeno,
- una o más segunda(s) caverna(s) no sustentadora(s) de la presión que está(n) dispuesta(s) por encima de la(s) primera(s) caverna(s) y es (son) apropiada(s) para la acomodación por lo menos provisional de la mezcla de gases productos  $P_1$  formada en la(s) primera(s) caverna(s) y para la formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre e hidrógeno para formar una mezcla de gases productos  $P_2$ , y una región colectora de gas que es apropiada para acomodar a la mezcla de gases productos  $P_{\text{final}}$  a una temperatura elevada y a una presión elevada con relación a las condiciones normales.

El reactor está caracterizado por que por lo menos una de las segundas cavernas comprende por lo menos un dispositivo de suministro adecuado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado.

La configuración del reactor de acuerdo con el invento permite la introducción de hidrógeno gaseoso no solamente dentro de la masa fundida de azufre por debajo de las primeras cavernas sino también dentro de la masa fundida de azufre inmediatamente por debajo de las segundas cavernas, con el fin, por ejemplo, de aumentar las concentraciones de hidrógeno y azufre en  $P_2$  y por lo tanto aumentar la velocidad de reacción en las segundas cavernas. Esto es debido a que se ha encontrado que, en el caso de la alimentación exclusiva de hidrógeno dentro de la masa fundida de azufre por debajo de las primeras cavernas, una mayoría de los reaccionantes ya reacciona en las primeras cavernas y por lo tanto la concentración de los reaccionantes en las segundas cavernas es baja. Esto da como resultado una disminución en la velocidad de reacción en las segundas cavernas y una reducción en el rendimiento de sulfuro de hidrógeno. Con la ayuda de esta medida técnica, es posible maximizar la conversión de hidrógeno en la región de la masa fundida de azufre.

El reactor comprende un recipiente exterior, sustentador de la presión. Este último tiene preferiblemente la forma de un cilindro vertical cerrado por una caperuza en cada uno de los dos extremos. Un reactor de acuerdo con el invento tiene un volumen de preferiblemente 0,5 a 200 m<sup>3</sup>. El reactor de acuerdo con el invento tiene también uno o más dispositivos de suministro que son apropiados para el suministro de azufre líquido.

Los dispositivos de suministro para la introducción de hidrógeno están situados preferiblemente en el extremo inferior del reactor, de manera tal que los reaccionantes gaseosos circulan a través del reactor a lo largo del eje longitudinal del mismo.

El hidrógeno introducido dentro de la masa fundida de azufre está saturado con azufre gaseoso y es acomodado por la(s) primera(s) caverna(s). En el espacio gaseoso de la(s) primera(s) caverna(s), el hidrógeno y el azufre se hacen reaccionar en una reacción exotérmica para dar sulfuro de hidrógeno, formando la mezcla de gases productos  $P_1$  que comprende hidrógeno, azufre y sulfuro de hidrógeno. La mezcla de gases productos  $P_1$  que sale de la(s) primera(s) caverna(s) es acomodada por lo menos parcialmente por la(s) segunda(s) cavernas y reacciona allí con formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de gases productos  $P_2$ .

Las cavernas están preferiblemente rodeadas por la masa fundida de azufre, de manera tal que el calor de reacción liberado en las cavernas es disipado dentro de la masa fundida de azufre.

La "primera caverna" en el sentido de este invento se refiere a una caverna si la mezcla de gases que se recoge en la caverna en cuestión no ha circulado ya con anterioridad a través de otras cavernas.

Una "segunda caverna" en el contexto de este invento se refiere a una caverna en la que por lo menos una porción de la mezcla de gases que es recogida en la caverna en cuestión ha circulado ya a través de por lo menos una primera caverna inmediatamente antes.

Se entiende que una "caverna" en el contexto de este invento significa cualquier dispositivo estructural que puede acomodar y contener un volumen de gas. Una caverna puede adoptar la forma, por ejemplo, de un dispositivo instalado con forma de caperuza bajo el cual un volumen particular de gas se puede recoger y circular por encima de los bordes exteriores de la forma de caperuza, que está abierta en la dirección hacia abajo, hacia regiones de

reactor más altas. En una forma de realización ilustrativa adicional, una caverna puede ser formada por unos lechos de cuerpos huecos o empaquetaduras aleatorias en diferentes niveles. Por ejemplo, estos cuerpos huecos o estas empaquetaduras aleatorias pueden adoptar la forma de lechos o tamicos o cajas de tamicos. Unos/as apropiados/as cuerpos huecos o empaquetaduras aleatorias son, por ejemplo, unos cilindros huecos rectos o curvos, unas esferas huecas, unas esferas huecas deformadas, unos cuerpos en forma de campana, unos cuerpos en forma de silla de montar, unos cuerpos de forma de hélice u otros cuerpos tridimensionales con indentaciones y/o aberturas. Con el fin de hacer posible la penetración del gas dentro de las cavernas de los cuerpos huecos o de las empaquetaduras aleatorias, los cuerpos huecos y las empaquetaduras aleatorias tienen preferiblemente unos orificios en su pared exterior y/o se producen a base de un material poroso. Un lecho de los cuerpos huecos y de las empaquetaduras aleatorias de acuerdo con el invento tiene preferiblemente una porosidad útil (porosidad abierta)  $\phi_{abierta}$  de más que 0,32, más preferiblemente de más que 0,40, de manera sumamente preferible de más que 0,6.

En una forma de realización preferida, una caverna se compone de una bandeja intermedia horizontal que tiene uno o más orificios a través de los cuales el gas puede circular hacia dentro de regiones más altas del reactor. A lo largo de los bordes de los orificios, la bandeja intermedia tiene unos diques que discurren verticalmente hacia abajo los cuales retienen un cierto volumen de gas en la caverna. La Figura 3 muestra algunas formas de realización ilustrativas de cavernas que son utilizables de acuerdo con el invento.

El uso de cavernas en la forma de dispositivos instalados en forma de caperuza o en la forma de las bandejas intermedias horizontales descritas con anterioridad es generalmente preferible al uso de unas cavernas en la forma de lechos de cuerpos huecos o de empaquetaduras aleatorias. Una desventaja de los cuerpos huecos o de las empaquetaduras aleatorias puede residir en que pueden aparecer depósitos de productos secundarios de la reacción durante un período de tiempo de funcionamiento prolongado del reactor en condiciones particulares, los cuales podrían bloquear a los cuerpos huecos o a las empaquetaduras aleatorias. El uso de unas cavernas en la forma de unos dispositivos instalados en forma de caperuzas o en la forma de bandejas intermedias horizontales es apropiado para evitar esta potencial desventaja y puede contribuir por lo tanto a una prolongación de la vida en servicio útil del reactor. Por lo demás, este diseño de las cavernas facilita el período de tiempo de permanencia de los reaccionantes gaseosos en dichas cavernas, puesto que unos parámetros tales como la relación de altura a anchura del volumen de la caverna, por ejemplo, son más fáciles de calcular y de alterar.

Otra ventaja adicional del diseño de esta caverna reside en que el gas de reacción propiamente dicho, en el caso de un suministro reducido de hidrógeno, no escapa completamente desde las cavernas, y en que una reducción en el suministro de hidrógeno conduce a una prolongación del período de tiempo de permanencia. Esta prolongación del período de tiempo de permanencia es apropiada para compensar una disminución en la temperatura de reacción debido a un más bajo suministro de hidrógeno y para hacer posible por lo tanto una conversión constantemente alta. Las cavernas en la forma de unos dispositivos instalados en forma de caperuza o en la forma de unas bandejas intermedias, por lo tanto, amplía considerablemente el intervalo de cargas aceptables del reactor.

El intervalo de cargas del reactor puede estar por lo tanto dentro de un intervalo de 0 a 4000 m<sup>3</sup> (STP = a presión y temperatura normales) de (H<sub>2</sub>)/(m<sup>3</sup> (volumen de caverna)·h). El volumen de caverna se relaciona en cada caso con una caverna a través de la cual circula un gas.

En una forma de realización alternativa, los dispositivos de suministro para la introducción de hidrógeno se diseñan de manera tal que el hidrógeno puede introducirse directamente en el espacio gaseoso de las primeras o segundas cavernas sin ser saturado previamente con azufre. El reactor se puede construir de manera tal que tenga varios dispositivos de suministro por cada primera o segunda caverna, algunos de los cuales introduce hidrógeno en la masa fundida de azufre y otros introducen hidrógeno directamente dentro del espacio gaseoso de la caverna en cuestión. Este modo de construcción permite que sea controlada la concentración de hidrógeno relativa, es decir, la relación de los reaccionantes hidrógeno y azufre, en las cavernas primeras o segundas.

En una forma de realización preferida, el reactor comprende dos o más primeras cavernas. En este caso, los dispositivos de suministro de hidrógeno se pueden diseñar de manera tal que las primeras cavernas se puedan suministrar independientemente con hidrógeno. La cantidad de azufre e hidrógeno que se alimenta dentro de una caverna individual se puede ajustar por lo tanto por separado para cada primera caverna. Esto hace posible, por ejemplo, una reducción en la producción de sulfuro de hidrógeno por cierre del suministro de hidrógeno a una o más primeras cavernas. La reacción en la(s) primera(s) caverna(s) remanente(s) puede continuar con una constante concentración de hidrógeno y por lo tanto bajo unas condiciones constantes de reacción. Alternativamente, con una cantidad total constante de hidrógeno introducida, la carga de hidrógeno se puede distribuir entre varias cavernas o concentrar en cavernas individuales con el fin de influir sobre las condiciones de reacción en las primeras cavernas de una manera controlada.

En unas formas de realización particulares, el reactor puede comprender adicionalmente una o más terceras cavernas, no sustentadoras de la presión, y opcionalmente otras cavernas correspondientemente apropiadas, que están dispuestas por encima de la(s) segunda(s) cavernas.

Una "tercera (cuarta, quinta, etc.) caverna" en el contexto de este invento se refiere a una caverna en la que por lo menos una porción de la mezcla de gases que se recoge en la caverna en cuestión ha circulado a través de por lo menos una segunda (tercera, cuarta, etc.) caverna inmediatamente antes.

5 Con el fin de aumentar la conversión de hidrógeno en las segundas y más altas cavernas, puede ser ventajoso prolongar el período de tiempo de permanencia de la mezcla de gases que contienen hidrógeno o reducir al mínimo la pérdida de calor de las cavernas en cuestión. Para esta finalidad, el reactor puede ser diseñado de manera tal que por lo menos una de las segundas o más altas cavernas tenga un volumen mayor que cada una de las primeras cavernas, y/o de tal manera que por lo menos una de las segundas o más altas cavernas tenga una retirada más baja de calor por motivos de construcción que cada una de las primeras cavernas. Esto es debido a que se ha encontrado que, en el curso del funcionamiento del reactor, más de un 60% del hidrógeno se puede convertir ya en la(s) primera(s) caverna(s). Las medidas técnicas antes mencionadas pueden entonces conseguir el efecto de que la conversión de hidrógeno suba a más de un 80% o incluso a más de un 90% con la(s) segunda(s) caverna(s). La alta conversión de hidrógeno conseguida de esta manera en la región de las primeras o segundas cavernas evita particularmente el efecto de que la reacción se desarrolle en el espacio gaseoso por encima de la masa fundida de azufre, dando como resultado un sobrecalentamiento del espacio gaseoso por encima de la masa fundida de azufre.

La más baja retirada de calor desde una caverna por motivos de construcción se puede conseguir, por ejemplo, mediante el uso de un material con una conductividad térmica más baja. La caverna en cuestión se puede producir a partir de este material o al menos algunas partes de su superficie pueden ser revestidas con este material. El revestimiento puede formar una ranura gaseosa que reduce adicionalmente la transferencia de calor. Una retirada de calor más baja a partir de cavernas individuales se puede también conseguir alternativamente por uso un material con mayor espesor del material.

Si una ranura gaseosa se usa como un aislador, la caverna puede ser revestida con aluminio o con una aleación de aluminio con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión del material de la caverna.

25 En otra forma de realización preferida adicional se consigue una retirada de calor más baja desde cavernas individuales por uso de una geometría de las cavernas que impide la retirada de calor. Por ejemplo la retirada de calor se puede reducir por una relación más baja del área de la superficie de la caverna al volumen de la caverna.

En una forma de realización preferida, las primeras cavernas tienen una relación del área de superficie al volumen de 1,5 a 30 m<sup>-1</sup>, preferiblemente de 3 a 9 m<sup>-1</sup>, más preferiblemente de 4 a 6 m<sup>-1</sup>, y una relación de la altura a la anchura de 0,02 a 5, preferiblemente de 0,05 a 1, más preferiblemente de 0,08 a 0,12, y una relación de la longitud del dique al caudal de paso de 0,1 a 10 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, preferiblemente de 0,2 a 1,8 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, más preferiblemente de 1,0 a 1,2 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>. En otra forma de realización preferida, por lo menos una de las segundas cavernas tiene una relación del área de la superficie al volumen de 1,5 a 30 m<sup>-1</sup> preferiblemente de 2,8 a 9 m<sup>-1</sup>, más preferiblemente de 3 a 5 m<sup>-1</sup>, y/o una relación de la altura a la anchura de 0,02 a 5, preferiblemente de 0,05 a 2, más preferiblemente de 0,1 a 1, y una relación de la longitud del dique al caudal de paso de 0,1 a 10 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, preferiblemente de 0,15 a 1,8 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>, más preferiblemente de 0,2 a 1,1 m<sup>3</sup>/h/t<sub>H<sub>2</sub>S</sub>.

40 Durante el funcionamiento del reactor, la mezcla de gases productos P<sub>u</sub> se recoge por encima de la masa fundida de azufre y pasa desde allí hacia dentro de la región colectora de gas del reactor. En una forma de realización preferida del reactor, la región colectora de gas está dispuesta por encima de la región más baja del reactor. En unas formas alternativas de realización, la región colectora de gas puede, por ejemplo ser dispuesta también por debajo de la región más baja del reactor, dentro de la región más baja del reactor o a un lado de la región más baja del reactor.

45 En una forma preferida de realización, el reactor comprende adicionalmente uno o más dispositivo(s) instalado(s) no sustentador(es) de la presión que es (son) apropiados para la transferencia continua de la cantidad total de la mezcla de gases productos P<sub>u</sub> formada en la región más baja del reactor, a la región colectora de gas y, en el caso de que esté presente un catalizador en el (los) dispositivo(s) instalado(s), apropiada para la reacción de azufre e hidrógeno todavía presentes en la mezcla de gases productos P<sub>u</sub>, para dar sulfuro de hidrógeno.

50 El uno o más dispositivo(s) instalado(s) toman preferiblemente la conformación de tubos en forma de U. El reactor puede comprender varios tubos idénticos o contruidos similarmente para la transferencia de la mezcla de gases productos. Los tubos en forma de U son dispuestos típicamente en posición horizontal dentro del reactor, apuntando cada uno de los dos extremos hacia arriba. Si la región colectora de gas está dispuesta por encima de la región más baja del reactor, los tubos pueden ser conectados con una bandeja intermedia que divide a la región más baja del reactor con respecto de la región colectora de gas, de manera tal que los extremos de cada uno de los tubos sobresalgan dentro de la región colectora de gas, mientras que las partes en forma de U de los tubos están dentro de la región más baja del reactor. Los limbos de los tubos individuales pueden tener también diferentes longitudes, de manera que los extremos de las alas más cortas estén dentro de la región más baja del reactor y los extremos de las alas más largas sobresalgan dentro de la región colectora de gas.

En una forma alternativa del reactor, el uno o los más dispositivos instalados toman la forma de tubos verticales rectos. Los tubos rectos son dispuestos preferiblemente de manera tal que ellos, si la región más baja del reactor contiene una masa fundida de azufre, se sumerjan dentro de la masa fundida de azufre y conecten el espacio situado por encima de la masa fundida de azufre con la región colectora de gas dispuesta dentro de o por debajo de la región más baja del reactor.

Los tubos tienen preferiblemente un diámetro de 20 a 3.000 mm, preferiblemente de 60 a 150 mm, más preferiblemente de 80 a 120 mm. A través de unos orificios que pueden ser previstos, por ejemplo, en la pared lateral de un tubo o, en el caso de los tubos en forma de U con limbos de longitudes desiguales, en el extremo del limbo más corto, la mezcla de gases productos  $P_u$  pasa desde la región más baja del reactor dentro de los tubos. Los orificios son dispuestos preferiblemente a una distancia de 0,1 a 3 m, de manera preferible de 0,4 a 1.4 m, por encima del límite entre fases de la masa fundida de azufre, con el fin de impedir la introducción de azufre líquido dentro de los tubos. La mezcla de gases productos circula a lo largo de los tubos y pasa a través de unos orificios que están montados, por ejemplo, junto al extremo de los tubos dentro de la región colectora de gas.

El uno o los más dispositivo(s) instalado(s) contiene(n) preferiblemente un catalizador heterogéneo para la conversión adicional del hidrógeno y del azufre presentes en el gas producto  $P_u$  para dar sulfuro de hidrógeno. Típicamente, se usa un catalizador que contiene cobalto y molibdeno. Éste es preferiblemente un catalizador de hidrogenación resistente al azufre que consiste preferiblemente en un soporte, por ejemplo de sílice, alúmina, óxido de zirconio u óxido de titanio y comprende uno o más de los metales activos molibdeno, níquel, wolframio, hierro, vanadio, cobalto, azufre, selenio, fósforo, arsénico, antimonio y bismuto. Se da preferencia particular a un compuesto mixto que se compone de  $CoO$ ,  $MoO_3$  y  $Al_2O_3$  con o sin un sulfato en forma de tabletas. El catalizador está colocado preferiblemente en la forma de un lecho fijo. En ese caso, el catalizador heterogéneo toma la forma de gránulos, tabletas o cuerpos conformados comparables. Sin embargo, son posibles también otros diseños, por ejemplo el de panales o de un lecho fluidizado. El catalizador puede similarmente estar presente en los dispositivos instalados en forma de un revestimiento sobre empaquetaduras aleatorias, cuerpos monolíticos o mallas.

La cantidad de catalizador colocada en los dispositivos instalados es guiada por la cantidad de hidrógeno residual que se haya de convertir, por las dimensiones de los dispositivos instalados, por el tipo del catalizador y posiblemente por otros factores. En el caso de un lecho de catalizador, la cantidad de catalizador usado, dependiendo de la cantidad de hidrógeno suministrada debería ser tal que la carga de hidrógeno no supere un valor de  $4.000 \text{ m}^3$  (STP) de  $(H_2)/(m^3$  (de volumen del lecho de catalizador)·h)

Por añadidura, otros catalizadores pueden ser previstos en uno o más sitios en el recipiente de reacción. En este caso, el catalizador está colocado preferiblemente de tal manera que él no entra en contacto con el azufre líquido. Este catalizador puede estar en la forma de lechos de gránulos, de un polvo suspendido en el azufre líquido, o de un revestimiento sobre empaquetaduras aleatorias, cuerpos monolíticos o mallas. Si se usa más cantidad de catalizador, este catalizador puede ser proporcionado en las partes internas que actúan como cavernas. En una forma de realización adicional este catalizador puede ser previsto por encima del azufre líquido y de todas las cavernas.

En una forma de realización preferida del invento, uno, más de uno o todos los dispositivos instalados para la transferencia de la mezcla de gases productos  $P_u$  desde la región más baja del reactor hasta la región colectora de gas estén dispuestos, en términos de construcción, de manera tal que, después de un llenado suficiente de la región más baja del reactor con una masa fundida de azufre, ellos estén en contacto térmico con la masa fundida de azufre de manera tal que, si el dispositivo instalado contiene un catalizador, el catalizador sea enfriado por transferencia de calor a la masa fundida de azufre. En el caso de los tubos en forma de U o rectos que más arriba se han descrito, éstos se diseñan preferiblemente de manera tal que el área de la envoltura externa, en la región del tubo que está llena con catalizador, sea rodeada por la masa fundida de azufre en una extensión de más de un 20 %, de manera preferible en una extensión de más de un 50 %, de manera más preferible en una extensión de más un 75 %.

Con el fin de asegurar una distribución sustancialmente homogénea de las temperaturas dentro del reactor, el reactor comprende preferiblemente una pared interior que, en el curso del funcionamiento del reactor, con implicación del espacio entre la pared exterior del reactor y la pared interior, permita una circulación continua de la masa fundida de azufre de acuerdo con el principio de una bomba de elevación por aire. El azufre circula en el presente caso, impulsado por la introducción de hidrógeno desde la base, hacia arriba dentro de la región del reactor que está rodeada por la pared interior y circula hasta la base dentro del espacio situado entre la pared exterior del reactor y la pared interior. El azufre que circula hacia abajo puede ser enfriado por retirada de calor a través de la pared exterior del reactor. En una forma de realización preferida, el enfriamiento del azufre que circula hacia abajo es sustentado por unos intercambiadores de calor previstos, por ejemplo, en la pared exterior del reactor o en el espacio situado entre la pared exterior y la pared interior del reactor.

En una forma de realización preferida, el reactor comprende un condensador de reflujo que es apropiado para la condensación del azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{\text{final}}$ . El condensador de reflujo está dispuesto preferiblemente por encima de la región colectora de gas. El condensador de reflujo está conectado con la región

colectora de gas a través de una conducción de entrada que es apropiada para el transporte de la mezcla de gases productos  $P_{\text{final}}$  desde la región colectora de gas hasta el condensador de reflujo, y tiene una conducción de retorno que es apropiada para el retorno del azufre condensado al reactor, preferiblemente a la región más baja del reactor. El retorno del azufre condensado sirve también para enfriar a la masa fundida de azufre y por lo tanto contribuye al mantenimiento de una temperatura constante de la masa fundida de azufre.

Incluso en el curso de un funcionamiento largo durante varios años o varias décadas, el reactor de acuerdo con el invento ha de ser mantenido o reparado solamente de una manera infrecuente. La construcción de acuerdo con el invento evita la aparición de unas temperaturas excesivas en las partes sustentadoras de la presión y por lo tanto aumenta la seguridad de la instalación, puesto que una corrosión reducida en esta región reduce al mínimo el riesgo de fallo de los materiales y la probabilidad de accidentes que resulten del escape de sustancias peligrosas, por ejemplo sulfuro de hidrógeno. Las bajas demandas de inspección, mantenimiento y reparación disminuyen los costos y mejoran la disponibilidad.

El presente invento proporciona también un procedimiento para preparar sulfuro de hidrógeno por una reacción exotérmica de azufre con hidrógeno a una temperatura elevada y a una presión elevada en relación con unas condiciones normales para formar una mezcla de gases productos  $P_{\text{final}}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- proporcionar una masa fundida de azufre en una región más baja del reactor de un reactor presurizado,
- suministrar hidrógeno presurizado dentro de la masa fundida de azufre, siendo acomodado el hidrógeno suministrado por lo menos parcialmente, junto con el azufre convertido a partir de la masa fundida de azufre al estado gaseoso, por al menos una primera caverna no sustentadora de la presión y al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión,
- al menos provisionalmente dejar salir el hidrógeno y/o el azufre en la(s) primera(s) caverna(s) de manera tal que se forme, en una reacción isotérmica, una mezcla de gases productos  $P_1$  que comprende sulfuro de hidrógeno, azufre e hidrógeno,
- acomodar la mezcla de gases productos  $P_1$  en una o más segunda(s) caverna(s) y/o al menos provisionalmente dejar salir la mezcla de gases productos  $P_1$  de allí dentro, de manera tal que el azufre y el hidrógeno presentes en la mezcla de gases productos  $P_1$  se hagan reaccionar, con formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno, para dar una mezcla de gases productos  $P_2$ ,
- suministrar hidrógeno presurizado dentro de la masa fundida de azufre, siendo el hidrógeno suministrado acomodado por lo menos parcialmente de manera directa por al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión junto con el azufre convertido al estado gaseoso a partir de la masa fundida de azufre, y
- recoger la mezcla de gases productos  $P_{\text{final}}$  en una región colectora de gas.

El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente en el reactor de acuerdo con el invento que ya se ha descrito.

Se entiende que la acomodación "directa" del hidrógeno en la una o más segundas cavernas significa que el hidrógeno no ha sido acomodado previamente por una primera caverna.

En vez de hidrógeno puro, también es posible hacer pasar hidrógeno contaminado a través de la masa fundida de azufre. Las impurezas pueden ser, por ejemplo, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua, metanol, metano, etano, propano u otros hidrocarburos volátiles. Se da la preferencia a usar un hidrógeno que tenga una pureza mayor que 65 % basándose en el volumen de gas. Las impurezas en el hidrógeno o en los productos de reacción del mismo no se retiran preferiblemente antes de la síntesis de metil mercaptano, sino que se dejan en la mezcla de reaccionantes. El azufre usado puede contener también diferentes impurezas.

La presión y el volumen del hidrógeno suministrado se guían por la presión a la que el reactor se hace funcionar y el volumen de hidrógeno que se requiere. La cantidad de azufre que se usa es virtualmente estequiométrica con respecto a la cantidad de hidrógeno que se usa. El azufre gastado es repuesto durante el proceso.

El procedimiento se puede realizar de una manera tal que la mezcla de gases productos sea acomodada y dejada por lo menos provisionalmente en por lo menos una tercera o más alta caverna, de manera tal que se hagan reaccionar el azufre y el hidrógeno presentes en la mezcla de gases productos  $P_2$  con formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno.

En una forma alternativa de realización del procedimiento, por lo menos algo del hidrógeno se suministra por lo menos a las primeras y/o más altas cavernas de manera tal que no entre en contacto con anterioridad con la masa fundida. Esto puede aumentar la concentración de hidrógeno en las cavernas en cuestión sin transferir también simultáneamente azufre adicional al espacio gaseoso de la caverna.

En una forma de realización del procedimiento, la cantidad total de la mezcla de gases productos  $P_u$  formada en la región más baja del reactor es transferida continuamente a la región colectora de gas por medio de uno o más

dispositivo(s) instalado(s) no sustentador(es) de la presión, en donde mediante uso de un catalizador en los dispositivos instalados el azufre y el hidrógeno presentes en la mezcla de gases productos  $P_u$  se hacen reaccionar para formar más cantidad de sulfuro de hidrógeno.

5 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de manera tal que el calor de reacción liberado por la reacción de azufre e hidrógeno es liberado dentro de la masa fundida de azufre lo más completamente que sea posible. Esto incluye el calor de reacción liberado por encima del catalizador.

Preferiblemente, la transferencia de calor del calor de reacción, liberado por la reacción de azufre e hidrógeno en el catalizador, a la masa fundida de azufre enfría por lo tanto al catalizador.

10 El procedimiento se realiza preferiblemente de una manera tal que la proporción de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de gases productos  $P_u$  antes de la introducción dentro del dispositivo instalado que contiene el catalizador es por lo menos de 60 %, preferiblemente por lo menos de 90 %, del volumen de gas. Las condiciones del proceso que se requieren para esta finalidad se describen más abajo. Esto tiene la ventaja de que la baja proporción de hidrógeno en la región del catalizador impide un sobrecalentamiento del catalizador y por lo tanto aumenta la vida en servicio útil del catalizador.

15 El procedimiento comprende preferiblemente una etapa de procedimiento adicional en la que el azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{final}$  es condensado y reciclado directamente dentro del reactor, preferiblemente a la región más baja del reactor. Como resultado, hay el efecto ventajoso de que el enfriamiento de la masa fundida de azufre tiene lugar como una función de la cantidad de sulfuro de hidrógeno que se ha producido. Más particularmente, en el momento en que sube la temperatura de la masa fundida de azufre, hay similarmente un aumento de la conversión de hidrógeno, la vaporización de azufre y el reflujo de azufre, de manera tal que se contrarresta el sobrecalentamiento de la masa fundida de azufre. La condensación de azufre se efectúa preferiblemente a una temperatura de 120 a 150°C.

25 El procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo típicamente a una presión de 1 a 30 bares, preferiblemente de 5 a 15 bares, más preferiblemente de 7 a 12 bares. La temperatura de la masa fundida de azufre es típicamente de 300 a 600°C, preferiblemente de 380 a 480°C, más preferiblemente de 400 a 450°C. Unas conversiones de hidrógeno de 99,9 % son por lo tanto conseguibles con facilidad. Unas conversiones de hidrógeno en la región de 99,93 % se han observado similarmente.

30 El procedimiento de acuerdo con el invento hace posible la producción de un sulfuro de hidrógeno que tenga una pureza de más de 99,8 % en volumen. Se ha encontrado similarmente una pureza hasta de 99,85 % en volumen. En este caso, la mezcla de gases productos, después de una condensación del azufre presente, puede contener entre 0,05 y 0,15 % en volumen de hidrógeno, de 10 a 30 ppm de azufre y de 400 a 600 ppm de sulfanos. El concepto de sulfanos en el contexto de este invento se refieren a unos polisulfuros de hidrógeno de acuerdo con la fórmula empírica  $H_2S_x$  en donde x es típicamente un número entero de 2 a 10. Las concentraciones de azufre más arriba mencionadas son hechas posibles ya por una condensación de azufre dentro del intervalo de temperaturas más arriba mencionado. No se requiere para esta finalidad congelar a unas temperaturas por debajo de 120°C - como es conocido a partir de otros procesos de producción de  $H_2S$  -.

35 El presente invento se refiere también al uso de un reactor de acuerdo con el invento para la preparación de sulfuro de hidrógeno que tiene un contenido de sulfanos que no supera los 600 ppm, que preferiblemente no supera los 400 ppm, y que más preferiblemente no supera los 200 ppm.

40 El presente invento es descrito adicionalmente por los siguientes ejemplos:

1. Un reactor (1) apropiado para la preparación continua de sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre e hidrógeno con el fin de formar una mezcla final de gases productos  $P_{final}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre a una temperatura elevada y a una presión elevada con relación a las condiciones normales, comprendiendo dicho reactor (1)
  - 45 - una región más baja del reactor (2) apropiada para acomodar una masa fundida de azufre (3),
  - una o más primera(s) caverna(s) (4) no sustentadora(s) de la presión y por lo menos un dispositivo de suministro (5,5a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado por cada primera caverna, siendo dichas cavernas (4) apropiadas para la acomodación por lo menos provisional de una mezcla de gases productos  $P_1$  que se forma en una reacción exotérmica y
  - 50 - una o más de las segundas cavernas no sustentadora(s) de la presión (8) que están dispuestas por encima de la(s) primera(s) caverna(s) (4) son apropiadas para la acomodación por lo menos provisional de la mezcla de gases productos  $P_1$  formada en la(s) primera(s) caverna(s) (4) y para la formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre e hidrógeno
  - 55 para formar una mezcla de gases productos  $P_2$  y

- una región colectora de gas (6) apropiada para acomodar la mezcla de gases productos  $P_{final}$  a una temperatura elevada y a una presión elevada en relación con unas condiciones normales, caracterizado por que por lo menos una de las segundas cavernas (8) comprende al menos un dispositivo de suministro (9, 9a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado.
- 5    2.    Un reactor de acuerdo con el Ejemplo 1, caracterizado por que el reactor (1) comprende por lo menos dos primeras cavernas (4) no sustentadoras de la presión y por lo menos un dispositivo de suministro (5,5a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado por cada primera caverna (4), siendo apropiadas dichas primeras cavernas (4) para acomodar por lo menos provisionalmente la mezcla de gases productos  $P_1$  que se forma.
- 10    3.    Un reactor de acuerdo con el Ejemplo 1 ó 2, caracterizado por que el reactor (1) comprende adicionalmente una o más terceras cavernas no sustentadoras de la presión (10) y opcionalmente otras adicionales cavernas correspondientemente apropiadas dispuestas por encima de la(s) segunda(s) caverna(s) (8).
- 15    4.    Un reactor de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 1 a 3, caracterizado por que por lo menos una de las segundas o más altas cavernas (10) tiene un volumen mayor que cada una de las primeras cavernas (4) y/o porque por lo menos una de las segundas o más altas cavernas (8,10) tiene una más baja retirada de calor por motivos de construcción que cada una de las primeras cavernas (4).
- 20    5.    Un reactor de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 1 hasta 4, caracterizado por que el reactor (1) comprende adicionalmente uno o más dispositivo(s) instalado(s) (7) no sustentadores de la presión, que son apropiados para la transferencia continua de la cantidad total de la mezcla de gases productos  $P_u$  formada en la región inferior del reactor (2) a la región colectora de gas (6) y, en el caso de que esté presente un catalizador en el o los dispositivo(s) instalado(s) (7), apropiada para la reacción del azufre y del hidrógeno todavía presentes en la mezcla de gases productos  $P_u$  para dar sulfuro de hidrógeno.
- 25    6.    Un reactor de acuerdo con el Ejemplo 5, caracterizado por que uno, más de uno o todos los dispositivos instalados (7) para la transferencia de la mezcla de gases productos  $P_u$  desde la región inferior del reactor (2) a la región colectora de gas (6), están dispuestos en términos de construcción de manera tal que, después de un suficiente llenado de la región inferior del reactor (2) con una masa fundida de azufre (3), ellos están en contacto térmico con la masa fundida de azufre (3) de manera tal, que si el dispositivo instalado (7) contiene un catalizador, el catalizador es enfriado por transferencia de calor a la masa fundida de azufre (3).
- 30    7.    Un reactor de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 1 hasta 6, caracterizado por que el reactor comprende una pared interior (11) que, en el curso del funcionamiento del reactor con implicación del espacio entre la pared exterior del reactor y la pared interior (11) permite una circulación continua de la masa fundida de azufre de acuerdo con el principio de una bomba de elevación por aire.
- 35    8.    Un reactor de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 1 hasta 7, caracterizado por que el reactor comprende adicionalmente
- un condensador de reflujo apropiado para una condensación del azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{final}$ ,
  - una conducción de entrada apropiada para el transporte de la mezcla de gases productos  $P_{final}$  desde la región colectora de gas al condensador de reflujo y
  - 40    - una conducción de retorno apropiada para el retorno del azufre condensado al reactor.
- 45    9.    Un procedimiento para preparar sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre con hidrógeno a una temperatura elevada y una presión elevada con relación a las condiciones normales para formar una mezcla de gases productos  $P_{final}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:
- proporcionar una masa fundida de azufre en una región inferior del reactor de un reactor presurizado,
  - suministrar hidrógeno presurizado dentro de la masa fundida de azufre, siendo acomodado el hidrógeno suministrado por lo menos parcialmente, junto con el azufre convertido procedente de la masa fundida de azufre, al estado gaseoso, por al menos una primera caverna no sustentadora de la presión y al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión,
  - 50    - dejar salir por lo menos provisionalmente el hidrógeno y el azufre en la(s) primera(s) caverna(s), de manera tal que se forme, en una reacción exotérmica una mezcla de gases productos  $P_1$  que comprende sulfuro de hidrógeno, azufre e hidrógeno,
  - acomodar la mezcla de gases productos  $P_1$  en una o más segunda(s) caverna(s) y por lo menos provisionalmente dejar salir la mezcla de gases productos  $P_1$  allí dentro, de manera tal que el azufre y el hidrógeno presentes en la mezcla de gases productos  $P_1$  se hagan reaccionar con formación con más cantidad de sulfuro de hidrógeno para dar una mezcla de gases productos  $P_2$ ,
  - 55

- suministrar hidrógeno presurizado a la masa fundida de azufre, siendo el hidrógeno suministrado acomodado por lo menos parcialmente de manera directa por al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión junto con el azufre convertido al estado gaseoso a partir de la masa fundida de azufre, y
  - 5 - recoger la mezcla de gases productos  $P_{final}$  en una región colectora de gas.
10. Un procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 9, caracterizado por que la mezcla de gases productos es acomodada y dejada por lo menos provisionalmente en una o más terceras o más altas cavernas, de manera tal que reaccionen el azufre y el hidrógeno presente en la mezcla de gases productos  $P_2$  con formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno.
  - 10 11. Un procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 9 ó 10, caracterizado por que la cantidad total de la mezcla de gases productos  $P_u$  que se ha formado en la región inferior del reactor, es transferida continuamente a la región colectora de gas por medio de uno o más dispositivo(s) instalado(s) no sustentadores de la presión, en donde por uso de un catalizador en el o los dispositivo(s) instalado(s) el azufre y el hidrógeno presentes de la mezcla de gases productos  $P_u$  se hacen reaccionar para formar más cantidad de sulfuro de hidrógeno.
  - 15 12. Un procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 11, caracterizado por que el catalizador es enfriado por transferencia de calor del calor de reacción, liberado por la reacción de azufre e hidrógeno en el catalizador, a la masa fundida de azufre.
  13. Un procedimiento de acuerdo con el Ejemplo 11 ó 12, caracterizado por que la proporción de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de gases productos  $P_u$  antes de la introducción en el o los dispositivo(s) instalado(s) que contiene(n) el catalizador es por lo menos un 60 % del volumen de gas.
  - 20 14. Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 9 hasta 13, caracterizado por que él comprende una etapa adicional de procedimiento en la que el azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{final}$  es condensada y reciclada directamente al reactor.
  15. Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 9 hasta 14, caracterizado por que la preparación de sulfuro de hidrógeno se realiza a una presión de 5 a 15 bares.
  - 25 16. Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 9 hasta 15, caracterizado por que la temperatura de la masa fundida de azufre es de 400 a 450°C.
  17. Un procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 9 hasta 16, caracterizado por que la masa fundida de azufre se hace circular continuamente de acuerdo con el principio de una bomba de elevación por aire.
  - 30 18. Uso de un reactor de acuerdo con uno cualquiera de los Ejemplos 1 hasta 8, para la preparación de un sulfuro de hidrógeno que tiene un contenido de sulfanos que no excede de 600 ppm.

La Figura 1 muestra por vía de ejemplo y esquemáticamente, un reactor que se puede usar de acuerdo con el invento para la preparación de sulfuro de hidrógeno a partir de hidrógeno y azufre.

- 35 El reactor 1, mostrado en la Figura 1, comprende un recipiente exterior, sustentador de la presión, que contiene una masa fundida de azufre 3 en la región inferior 2 del mismo. Por medio de unos dispositivos de suministro 5 el hidrógeno se puede introducir dentro de la masa fundida de azufre, y es acomodado directamente por las primeras cavernas 4. Unos dispositivos de suministro 5a se pueden usar también para introducir hidrogeno directamente dentro del espacio gaseoso 12 de las primeras cavernas 4. En el espacio gaseoso 12 de las primeras cavernas 4, se forma la mezcla de gases productos  $P_1$  que comprende hidrógeno, azufre y sulfuro de hidrógeno. El reactor mostrado tiene también unos adicionales dispositivos de suministro 9, por medio de los cuales se puede suministrar hidrógeno directamente a las segundas cavernas 8, en donde la mezcla de gases productos  $P_2$  se forma en el espacio gaseoso 13. Por medio de unos dispositivos de suministro 9a también se puede introducir directamente hidrógeno dentro del espacio gaseoso 13 de las segundas cavernas 8. La mezcla de gases que circula hacia arriba es acomodada provisionalmente por las terceras cavernas 10, en donde la mezcla de gases productos  $P_3$  se forma en el espacio gaseoso 14. En el espacio gaseoso 15 se recoge toda la mezcla de gases productos  $P_u$  formada en el reactor en la región inferior del reactor. El espacio gaseoso 15 es separado de la región colectora de gas 6 por medio de una bandeja intermedia 16. La mezcla de gases productos  $P_u$  es transferida desde el espacio gaseoso 15 a la región colectora de gas 6 usando el dispositivo instalado 7. El dispositivo instalado 7 es diseñado como un tubo en forma de U que se sumerge dentro de la masa fundida de azufre 3. Pasando por los orificios 17 y 18, el gas puede circular dentro y fuera del dispositivo instalado 7. El dispositivo instalado 7 puede acomodar a un catalizador que hace posible la conversión ulterior de azufre e hidrógeno en la mezcla de gases productos  $P_u$  para formar la mezcla de gases productos  $P_{final}$ . La mezcla de gases productos  $P_{final}$  que comprende azufre y sulfuro de hidrógeno,
- 40
- 45
- 50

es acomodada en la región colectora de gas 6 y puede ser retirada desde el reactor pasando por el orificio 19, o suministrada opcionalmente a un condensador de reflujo. En la región de la masa fundida de azufre, el reactor comprende también una pared interior 11 que sirve para la circulación continua de la masa fundida de azufre por el principio de una bomba de elevación por aire.

5 La Figura 2 muestra un esquema de cuatro diferentes disposiciones de cavernas ilustrativas en el caso de un reactor que tiene unas primeras, segundas y terceras cavernas. Las cavernas se componen de unas bandejas intermedias cada una de las cuales tiene un orificio. Cada uno de los orificios está dispuesto de manera tal que la mezcla de gases debe circular desde la primera a la segunda y desde la segunda a la tercera cavernas. En la parte izquierda superior hay un reactor de acuerdo con el invento con unas primeras, segundas y terceras cavernas en cada caso. 10 Las tres tienen cada una la misma geometría. En la parte superior a la derecha hay un reactor de acuerdo con el invento con unas primeras, segundas y terceras cavernas en cada caso, aumentando continuamente la altura de los diques y aumentando por lo tanto el período de tiempo de permanencia de la mezcla de gases procedente de la primera hasta la tercera cavernas. En la parte inferior a la izquierda hay un reactor de acuerdo con el invento con una primera, segunda y tercera cavernas en cada caso, teniendo todas las cavernas la misma altura de los diques. 15 La segunda caverna tiene un orificio circular en el centro de la bandeja intermedia. En la parte derecha interior hay un reactor de acuerdo con el invento con una primera, una segunda y una tercera cavernas en cada caso, aumentando continuamente la altura de los diques y por lo tanto aumentando el período de tiempo de permanencia de la mezcla de gases procedente de las primeras hasta la tercera cavernas.

20 La Figura 3 muestra un esquema de formas de realización ilustrativas de las cavernas. Las cavernas mostradas tienen una bandeja intermedia con un dique que discurre a lo largo del borde de la misma. Se muestran diversas formas de realización para el borde inferior del dique A y el perfil del dique B.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

25 1.000 l (STP)/h de hidrógeno se introdujeron continuamente a través de un material sinterizado junto a la base dentro de un tubo que tenía un diámetro interno de 5 cm que había sido llenado con azufre líquido hasta una altura de 1 m. El consumo de azufre fue compensado mediante una adición dosificada adicional de azufre líquido, mientras que se mantenía constante el nivel de llenado. El azufre retirado desde la corriente de gases productos por condensación fue reciclado dentro de la región superior del tubo en forma líquida. Por encima del azufre líquido, se proporcionaron unos termopares encamisados para la medición de la temperatura a unos intervalos de 10 cm. 30 Mientras que el reactor era calentado a 400°C eléctricamente por intermedio de la pared exterior, estaba presente una temperatura homogénea de aproximadamente 397°C dentro del azufre. Sin embargo, los termopares situados por encima del azufre mostraron una temperatura máxima de 520°C. Por añadidura, por encima del azufre líquido, nuevas muestras de material hechas del mismo acero inoxidable normal (1.4571) en el lugar de la máxima temperatura. Después de un periodo de tiempo de funcionamiento de aproximadamente 400 h, las muestras de material se retiraron y mostraron unos graves fenómenos de corrosión en la forma de formación de escamas y pérdida de peso. 35

#### Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

40 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la altura del azufre líquido fue aumentada a 4 m. El valor de la máxima temperatura por encima del azufre líquido fue mantenido. Se produjeron similarmente graves fenómenos de corrosión en las muestras de material.

#### Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Se repitió el Ejemplo 2, excepto que un 15 % en peso de un catalizador pulverulento de  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  se suspendió en azufre líquido. El valor de la temperatura máxima por encima del azufre líquido fue mantenido. Se produjeron similarmente graves fenómenos de corrosión en las muestras de material.

#### 45 Ejemplo 4

El procedimiento de acuerdo con el invento fue examinado en una instalación experimental. El reactor experimental tenía una altura de aproximadamente 5,5 m, un diámetro de aproximadamente 0,5 m y un volumen de aproximadamente 0,8 m<sup>3</sup>. La instalación experimental estaba equipada con cuatro cavernas de iguales dimensiones en serie. Se midieron y añadieron dosificadamente 70 m<sup>3</sup> (STP)/h de hidrógeno continuamente a través de las alimentaciones de hidrógeno, lo cual correspondía a una carga de hidrógeno de 3.700 m<sup>3</sup> (STP) de (H<sub>2</sub>)/(m<sup>3</sup> (de volumen de caverna)·h) basado en la única caverna. El azufre gastado fue repuesto mediando control del nivel de llenado. El azufre retirado desde la corriente gaseosa de productos por condensación fue reciclado dentro del reactor en una forma líquida. La presión en el reactor fue de 12 bares. La temperatura en el azufre líquido fue de 50

430°C. El período de tiempo de permanencia en las cavernas fue de 5 s en cada caso. La conversión de H<sub>2</sub> a través de una reacción homogénea en las cavernas fue de aproximadamente 90 %. Por medio de unos termopares instalados de una manera fija en el reactor, se midió la temperatura dentro de las cavernas y por encima de la masa fundida de azufre. La más alta temperatura medida en las cavernas en estas circunstancias fue de 479°C. Por encima de la fase de azufre líquido no era discernible el comienzo de ninguna reacción homogénea. La temperatura del gas por encima del azufre líquido correspondía virtualmente a la temperatura del azufre líquido, de manera tal que no hubo demandas aumentadas para el material de la camisa sustentadora de presión en la región de la fase gaseosa por encima del azufre líquido.

La fase gaseosa circuló entonces en y a través del catalizador en el dispositivo instalado, como se muestra esquemáticamente en la Fig. 1 (7). El hidrógeno remanente fue luego convertido virtualmente por completo sobre el catalizador (conversión global de H<sub>2</sub> 99,86 % en moles) . La velocidad espacial horaria de gas sobre el catalizador fue de 3.700 m<sup>3</sup> (STP) de (H<sub>2</sub>)/(m<sup>3</sup> (volumen del lecho de catalizador)·h. No hubo virtualmente aparición de corrosión en la forma de una formación de escamas o de una pérdida de peso en el material usado. Las muestras de material huecas de un acero inoxidable normal (1.4571) que fueron instaladas con finalidades comparativas, tenían solamente un moderado ataque por corrosión.

Lista de números de referencia

- (1) Reactor
- (2) Región interior del reactor
- (3) Masa fundida de azufre
- (4) Primeras cavernas
- (5, 5a) Dispositivo para el suministro de hidrógeno a las primeras cavernas
- (6) Región colectora de gas
- (7) Dispositivo instalado para la transferencia de gas desde la región inferior del reactor a la región colectora de gas, que opcionalmente contiene un catalizador
- (8) Segundas cavernas
- (9,9a) Dispositivo para el suministro de hidrógeno a las segundas cavernas
- (10) Terceras cavernas
- (11) pared interior
- (12) Espacio gaseoso de las primeras cavernas
- (13) Espacio gaseoso de las segundas cavernas
- (14) Espacio gaseoso de las terceras cavernas
- (15) Espacio gaseoso de la región inferior del reactor
- (16) Bandeja intermedia
- (17) Orificio
- (18) Orificio
- (19) Orificio

## REIVINDICACIONES

1. Un reactor (1) apropiado para la preparación continua de sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre e hidrógeno con el fin de formar una mezcla final de gases productos  $P_{final}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre a una temperatura elevada y a una presión elevada con relación a las condiciones normales, comprendiendo dicho reactor (1)
- 5
- una región más baja del reactor (2) apropiada para acomodar una masa fundida de azufre (3),
  - una o más primera(s) caverna(s) (4) no sustentadora(s) de la presión y por lo menos un dispositivo de suministro (5,5a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado por cada primera caverna, siendo dichas cavernas (4) apropiadas para la acomodación por lo menos

10

    - provisional de una mezcla de gases productos  $P_1$  que se forma en una reacción exotérmica y comprende sulfuro de hidrógeno, azufre e hidrógeno,
    - una o más de las segundas cavernas no sustentadora(s) de la presión (8) que están dispuestas por encima de la(s) primera(s) caverna(s) (4) son apropiadas para la acomodación por lo menos

15

      - formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre e hidrógeno para formar una mezcla de gases productos  $P_2$  y
      - una región colectora de gas (6) apropiada para acomodar la mezcla de gases productos  $P_{final}$  a una temperatura elevada y a una presión elevada en relación con unas condiciones normales,

20

caracterizado por que por lo menos una de las segundas cavernas (8) comprende al menos un dispositivo de suministro (9, 9a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado.

2. Un reactor de acuerdo con la Reivindicación 1, caracterizado por que el reactor (1) comprende por lo menos dos primeras cavernas (4) no sustentadoras de la presión y por lo menos un dispositivo de suministro (5,5a) apropiado para el suministro controlado de hidrógeno gaseoso presurizado por cada primera caverna (4), siendo apropiadas dichas primeras cavernas (4) para acomodar por lo menos provisionalmente la mezcla de gases productos  $P_1$  que se forma.

25

3. Un reactor de acuerdo con la Reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el reactor (1) comprende adicionalmente una o más terceras cavernas no sustentadoras de la presión (10) y opcionalmente otras adicionales cavernas correspondientemente apropiadas dispuestas por encima de la(s) segunda(s) caverna(s) (8).

30

4. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizado por que al menos una de las segundas o más altas cavernas (8, 10) tiene un volumen mayor que cada una de las primeras cavernas (4) y/o porque por lo menos una de las segundas o más altas cavernas (8,10) tiene una más baja retirada de calor por motivos de construcción que cada una de las primeras cavernas (4).

35

5. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizado por que el reactor (1) comprende adicionalmente uno o más dispositivo(s) instalado(s) (7) no sustentadores de la presión, que son apropiados para la transferencia continua de la cantidad total de la mezcla de gases productos  $P_u$  formada en la región inferior del reactor (2) a la región colectora de gas (6) y, en el caso de que esté presente un catalizador en el o los dispositivo(s) instalado(s) (7), apropiada para la reacción del azufre y del hidrógeno todavía presentes en la mezcla de gases productos  $P_u$  para dar sulfuro de hidrógeno,

40

en donde preferiblemente uno, más de uno o todos los dispositivos instalados (7) para la transferencia de la mezcla de gases productos  $P_u$  desde la región inferior del reactor (2) a la región colectora de gas (6), están dispuestos en términos de construcción de manera tal que, después de un suficiente llenado de la región inferior del reactor (2) con una masa fundida de azufre (3), ellos están en contacto térmico con la masa fundida de azufre (3) de manera tal, que si el dispositivo instalado (7) contiene un catalizador, el catalizador es enfriado por transferencia de calor a la masa fundida de azufre (3).

45

6. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que el reactor comprende una pared interior (11) que, en el curso del funcionamiento del reactor con implicación del espacio entre la pared exterior del reactor y la pared interior (11) permite una circulación continua de la masa fundida de azufre de acuerdo con el principio de una bomba de elevación por aire, en donde opcionalmente el reactor comprende adicionalmente

50

      - un condensador de reflujo apropiado para una condensación del azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{final}$ ,
      - una conducción de entrada apropiada para el transporte de la mezcla de gases productos  $P_{final}$  desde la región colectora de gas al condensador de reflujo y

55

      - una conducción de retorno apropiada para el retorno del azufre condensado al reactor.

7. Un procedimiento para preparar sulfuro de hidrógeno por reacción exotérmica de azufre con hidrógeno a una temperatura elevada y una presión elevada con relación a las condiciones normales para formar una

mezcla de gases productos  $P_{final}$  que comprende sulfuro de hidrógeno y azufre, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas:

- proporcionar una masa fundida de azufre en una región inferior del reactor de un reactor presurizado,
  - 5 - suministrar hidrógeno presurizado dentro de la masa fundida de azufre, siendo acomodado el hidrógeno suministrado por lo menos parcialmente, junto con el azufre convertido procedente de la masa fundida de azufre, al estado gaseoso, por al menos una primera caverna no sustentadora de la presión y al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión,
  - 10 - dejar salir por lo menos provisionalmente el hidrógeno y el azufre en la(s) primera(s) caverna(s), de manera tal que se forme, en una reacción exotérmica una mezcla de gases productos  $P_1$  que comprende sulfuro de hidrógeno, azufre e hidrógeno,
  - acomodar la mezcla de gases productos  $P_1$  en una o más segunda(s) caverna(s) y por lo menos provisionalmente dejar salir la mezcla de gases productos  $P_1$  allí dentro, de manera tal que el azufre y el hidrógeno presentes en la mezcla de gases productos  $P_1$  se hagan reaccionar con formación con más cantidad de sulfuro de hidrógeno para dar una mezcla de gases productos  $P_2$ ,
  - 15 - suministrar hidrógeno presurizado dentro de la masa fundida de azufre, siendo el hidrógeno suministrado acomodado por lo menos parcialmente de manera directa por al menos una segunda caverna no sustentadora de la presión junto con el azufre convertido al estado gaseoso a partir de la masa fundida de azufre, y
  - 20 - recoger la mezcla de gases productos  $P_{final}$  en una región colectora de gas.
8. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 7, caracterizado por que la mezcla de gases productos es acomodada y dejada por lo menos provisionalmente en una o más terceras o más altas cavernas, de manera tal que reaccionen el azufre y el hidrógeno presente en la mezcla de gases productos  $P_2$  con formación de más cantidad de sulfuro de hidrógeno y/o la cantidad total de la mezcla de gases productos  $P_u$  que se ha formado en la región inferior del reactor, es transferida continuamente a la región colectora de gas por medio de uno o más dispositivo(s) instalado(s) no sustentadores de la presión, en donde por uso de un catalizador en el o los dispositivo(s) instalado(s) el azufre y el hidrógeno presentes de la mezcla de gases productos  $P_u$  se hacen reaccionar para formar más cantidad de sulfuro de hidrógeno.
- 25
9. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 8, caracterizado por que el catalizador es enfriado por transferencia de calor del calor de reacción, liberado por la reacción de azufre e hidrógeno en el catalizador, a la masa fundida de azufre.
- 30
10. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 8 ó 9, caracterizado por que la proporción de sulfuro de hidrógeno en la mezcla de gases productos  $P_u$  antes de la introducción en el o los dispositivo(s) instalado(s) que contiene(n) el catalizador es por lo menos un 60 % del volumen de gas.
- 35
11. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 7 hasta 10, caracterizado por que él comprende una etapa adicional de procedimiento en la que el azufre presente en la mezcla de gases productos  $P_{final}$  es condensada y reciclada directamente al reactor.
12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 7 hasta 11, caracterizado por que la preparación de sulfuro de hidrógeno se realiza a una presión de 5 a 15 bares.
- 40
13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 7 hasta 12, caracterizado por que la temperatura de la masa fundida de azufre es de 400 a 450°C.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 7 hasta 13, caracterizado por que la masa fundida de azufre se hace circular continuamente de acuerdo con el principio de una bomba de elevación por aire.
- 45
15. Uso de un reactor de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 hasta 6, para la preparación de un sulfuro de hidrógeno que tiene un contenido de sulfanos que no excede de 600 ppm.

Fig. 1

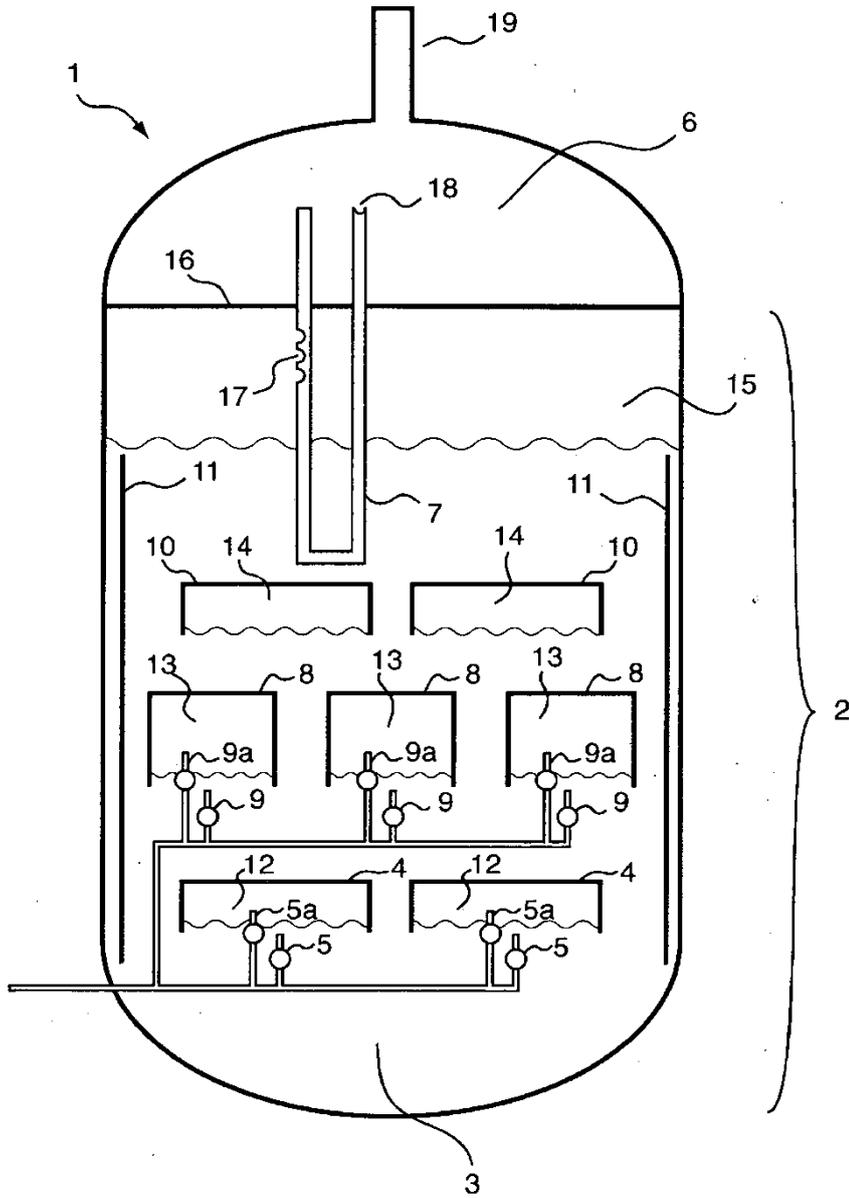


Fig. 2

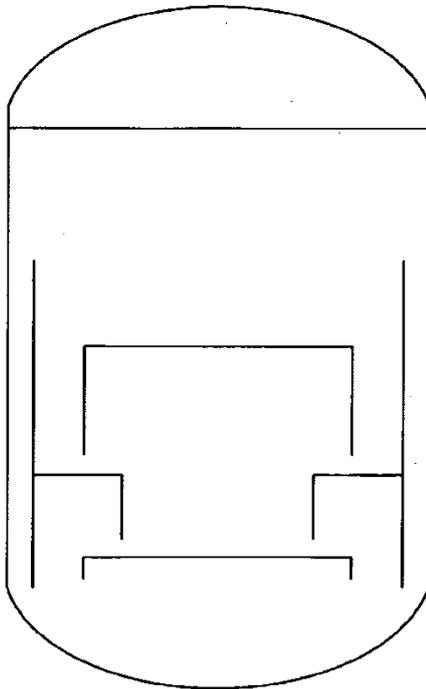
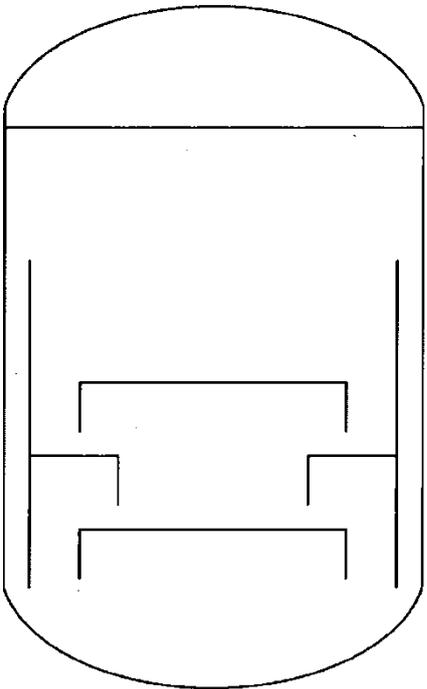
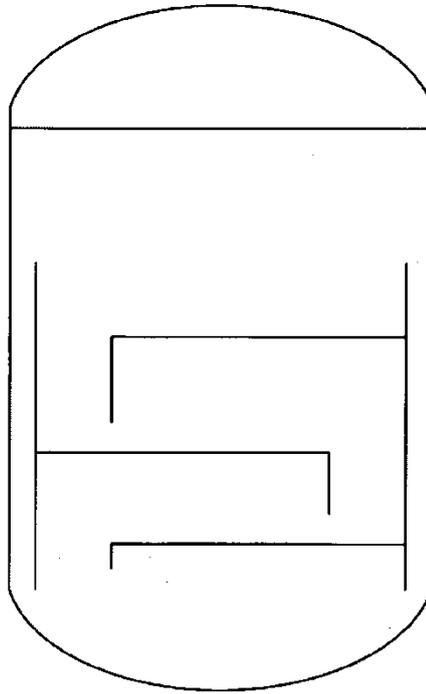
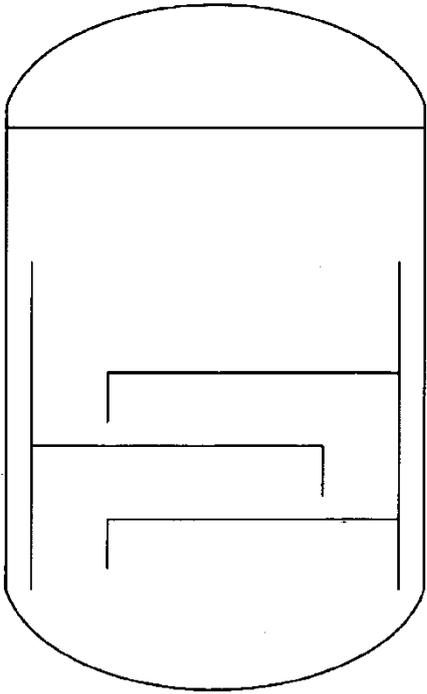


Fig. 3

