

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 501**

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

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.01.2008 PCT/EP2008/050316**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2008 WO08087106**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2008 E 08701450 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2111290**

54 Título: **Procedimiento para la producción continua de ácido sulfhídrico**

30 Prioridad:

16.01.2007 EP 07100586

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

03.08.2017

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 2 628 501 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción continua de ácido sulfhídrico

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción continua de ácido sulfhídrico H₂S mediante la reacción de una mezcla de eductos, que contenga azufre e hidrógeno gaseosos, en un catalizador sólido.

5 La producción de ácido sulfhídrico se lleva a cabo en el estado actual de la técnica por ejemplo mediante el procedimiento de H₂S según Girdler (Enciclopedia Ullmann's de Química Industrial, Sexta Edición, 2003, Vol. 17, pág. 291). El H₂S se produce además no-catalíticamente a partir de los elementos azufre e hidrógeno en una columna con piezas empotradas y un acumulador ampliado esencialmente horizontal. En el acumulador relleno con azufre en ebullición se introduce hidrógeno, que agota el azufre en la fase gaseosa ascendente. El hidrógeno y el
10 azufre ascendente reaccionan en el espacio de gas de la columna, donde el calor de reacción además liberado se extrae del gas producto mediante lavado con azufre líquido. A tal efecto se extrae del acumulador de la columna azufre líquido, que se mezcla con azufre frío fresco y se envía a la cabeza de la columna. El gas producto, que contiene considerable ácido sulfhídrico, se enfría en dos intercambiadores de calor. Ha demostrado ser perjudicial que el procedimiento se tenga que practicar bajo presión y a temperatura elevada. La temperatura elevada conlleva
15 velocidades de corrosión y retirada de material reforzadas en las paredes del reactor. En caso de fuga salen, debido a la presión elevada, mayores concentraciones de H₂S venenoso. Además, es perjudicial que el producto contenga aún considerables concentraciones de hidrógeno no reaccionado (3% en volumen) y de otras impurezas (2% en volumen).

20 La DE558432 describe un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico, en el que se conduce el hidrógeno a través de azufre calentado a 340 °C. La mezcla azufre/hidrógeno se lleva entonces a través de un catalizador, donde se produce ácido sulfhídrico. El azufre no transformado se condensa mediante enfriamiento del gas y se realimenta a la cámara de reacción, donde la recirculación se lleva a cabo a través de una línea separada en el plato del reactor.

25 La GB 1,193,040 se refiere a un procedimiento para la producción de H₂S a partir de los elementos a temperatura y presión elevadas. La reacción se efectúa en una columna con piezas empotradas, donde el hidrógeno se introduce por el extremo inferior del reactor y el azufre fundido excedente se alimenta por el extremo superior del reactor. La reacción transcurre a una temperatura de 400 a 600 °C (preferentemente de 450 a 540 °C) y una presión de 4,0532 a 15,1995 bar (de 4 a 15 atm) (retirada de material a de 5,0665 a 12,1596 bar (de 5 a 12 atm)). Perjudiciales son además la alta temperatura en vista de la corrosión y la presión por motivos técnicos de seguridad.

30 La US 5,173,285 se relaciona con un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico mediante la reacción de azufre e hidrógeno. La producción se lleva a cabo en dos etapas a una sobrepresión de 0,3 a 30 kg/cm², preferentemente de 3 a 30 kg/cm² y una temperatura entre 250 y 600 °C, preferentemente de 300 a 450 °C. Perjudicial es la alta presión empleada en las formas de ejecución descritas. Otro inconveniente es el contenido en hidrógeno residual del 3,2% en el gas producto.

35 La DE 3 437 010 A1 tiene por objeto un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico a partir de los elementos. La producción se lleva a cabo en una llama a temperaturas entre 650 y 1300 °C. Las sustancias de partida, azufre e hidrógeno, se emplean en la relación molar 0,8 a 1,2: 1, preferentemente en la relación estequiométrica. Perjudicial es en este procedimiento la alta temperatura, que conlleva una corrosión elevada de la instalación.

40 La FR 2 765 808 A1 se refiere a otro procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico bajo presión y a temperaturas superiores a de 350 °C a 465 °C en un catalizador con exceso de hidrógeno con empleo de un evaporador a contracorriente de doble tubo para el azufre. Además, el hidrógeno se calienta mediante la corriente de H₂S de la etapa de reacción. El hidrógeno caliente cede su calor a la corriente de azufre y se mezcla en el azufre, que se lleva al espacio del intercambiador de calor. Una parte del H₂S se recircula, para evitar con ello, que el azufre con hidrógeno desarrolle viscosidades demasiado altas. Perjudicial es el coste aparativo relativamente alto mediante el doble calentamiento indirecto. En primer lugar, el H₂S calienta el hidrógeno. Entonces el hidrógeno calienta el azufre. Resulta perjudicial desde un punto de vista técnico de seguridad además la conducción bajo alta presión (> 10 bar en el ejemplo).
45

50 La US 2,214,859 se relaciona con un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico. La producción se lleva a cabo con un exceso de azufre de 4: 2 a 1,5: 2 (relación de azufre atómico: hidrógeno atómico). La reacción de síntesis se verifica a de 500 a 800 °C en un catalizador de óxido o sulfuro de Co, Ni o Mo. Resulta perjudicial el alto consumo de energía del procedimiento mediante un aprovechamiento inexistente del calor de reacción. Además, perjudiciales son las altas temperaturas, a las que se lleva a cabo la reacción, que conducen a una corrosión reforzada. Perjudicial es también, que la transformación del hidrógeno asciende como máximo al 98%.

Una producción catalítica de H₂S se describe en Química Aplicada (Angew. Chem.); 74 año 1962; nº 4; pág. 151. Además, el hidrógeno se conduce a través de un baño de azufre templado desde fuera. El hidrógeno cargado con vapor de azufre entra a través de perforaciones en un espacio del catalizador. El azufre no reaccionado se condensa tras abandonar el espacio del catalizador en una parte superior del tubo de salida del H₂S y retorna a través de un tubo de retorno al baño de azufre. El espacio del catalizador se dispone concéntricamente alrededor del tubo de salida del H₂S. Perjudicial en el procedimiento a escala técnica es que el calor de reacción no se usa para el calentamiento del baño de azufre, sino que el calentamiento se lleva a cabo a través de la camisa del baño de azufre.

Gracias a la DE 1 113 446 se conoce la producción catalítica de ácido sulfhídrico mediante la reacción de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y azufre en un catalizador conteniendo sal de cobalto y de molibdeno sobre un soporte a temperaturas entre 300 y 400°C. El catalizador se dispone en este contexto en tubos atravesados por la mezcla de hidrógeno y azufre. El baño de azufre tiene una temperatura de 340 a 360°C, por lo que se genera una mezcla estequiométrica de hidrógeno y azufre mediante el flujo del hidrógeno a través del baño de azufre para la producción de H₂S. El calor de reacción liberado durante la formación de H₂S se emplea mediante transferencia directa de calor, pues los tubos que contienen el catalizador se disponen en el baño de azufre de un modo no descrito a fondo. En servicio permanente, con el procedimiento conforme a la DE 1 113 446 no se obtiene ninguna reacción completa del hidrógeno.

Otros procedimientos para la producción de ácido sulfhídrico se describen por ejemplo en la CS 190792 y la CS 190793, donde sin embargo no se hace ninguna descripción respecto a la presión en el reactor durante la reacción de síntesis. Otro procedimiento de producción se comenta en la Enciclopedia Ullmann's de la Química Técnica, 4ª Edición, Vol. 21, pág. 171.

Es objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico, que evite los inconvenientes del estado actual de la técnica. Particularmente es objeto de la invención proporcionar un procedimiento, que posibilite una reacción casi completa del hidrógeno y/o alcanzar una pureza del ácido sulfhídrico en la corriente de gas bruto emergente durante la síntesis $\geq 99,5\%$ en volumen en servicio permanente.

Este objeto se resuelve conforme a la invención mediante un procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico H₂S mediante la reacción de una mezcla de eductos, que contenga azufre e hidrógeno gaseosos, en un catalizador sólido según la reivindicación 1.

Mediante la combinación de los parámetros seleccionados dentro de los rangos indicados en la producción del ácido sulfhídrico, en servicio permanente del reactor se alcanza una pureza de la corriente de gas bruto emergente durante la reacción de síntesis (después de que el azufre excedente se haya retirado en un refrigerador) de por lo menos un 99,5% en volumen. Además, solo un exceso de azufre no basta para lograr una pureza del ácido sulfhídrico de al menos un 99,5% en volumen (como por ejemplo se deduce de la US 2,214,859). Para la reacción casi completa del hidrógeno se trabaja con un exceso de azufre $\geq 0,2$ kg de azufre por kg de H₂S producido. Los excesos de más de 3 kg de azufre por kg de H₂S no son económicamente prácticos.

Sorprendentemente, con la combinación de parámetros empleada en el procedimiento conforme a la invención (a pesar de las bajas temperaturas de 300 a 450 °C) en servicio permanente puede lograrse una reacción casi completa del hidrógeno ($< 0,5\%$ en volumen en la corriente de gas bruto conteniendo H₂S), sin que el exceso de azufre resulte en una mayor carga del catalizador.

La presente invención ofrece la ventaja de que a partir de hidrógeno y azufre puede producirse ácido sulfhídrico con mayor pureza y mayor seguridad procedimental en una construcción de aparataje sencilla con reacción mono-etapa. La reacción de síntesis se emprende a temperaturas relativamente bajas, a las que sólo existen bajas velocidades de corrosión. Las bajas presiones son favorables por motivos técnicos de seguridad. La baja presión causa por ejemplo en caso de no-estanqueidades en las bridas sólo bajas velocidades de fuga. El procedimiento conforme a la invención posibilita una producción energéticamente eficiente de ácido sulfhídrico.

Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, como catalizador se proporcionan partículas, que contengan al menos un elemento seleccionado del grupo Ni, W, Mo, Co y V (preferentemente Co y Mo) en forma oxídica o sulfídica sobre un soporte de óxido de aluminio o de silicio. La reacción de los eductos gaseosos se lleva a cabo de manera especialmente preferente en un catalizador con Co y Mo como componentes activos sobre óxido de aluminio como soporte. Mediante el empleo por ejemplo de un catalizador de Co-Mo se pueden obtener velocidades de reacción suficientes con temperaturas y presiones comparativamente bajas (< 450 °C y particularmente $< 1,5$ bares absolutos). El catalizador se emplea preferentemente en forma de un lecho fijo relleno para la presente invención. Se pueden utilizar cuerpos moldeados de cualquier forma. El catalizador puede existir por ejemplo en forma de extruidos cilíndricos o en forma de estrella.

Por ejemplo, el diámetro de los cuerpos moldeados asciende a de 2 a 12 mm, particularmente entre 3 y 10 mm, de manera especialmente preferente entre 4 y 8 mm y la longitud se encuentra preferentemente entre 2 y 12 mm, particularmente entre 3 y 10 mm, de manera especialmente preferente entre 4 y 8 mm. Las cargas de catalizador se hallan en el procedimiento conforme a la invención preferentemente a de 0,08 a 1, preferentemente de 0,13 a 0,8, de manera especialmente preferente de 0,18 a 0,6, de manera totalmente preferente de 0,22 a 0,4 Norm-m³ de hidrógeno por hora y por kg de catalizador. Norm-m³ designa además el volumen gaseoso a 0 °C y 1,013 bares absolutos.

Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, la reacción de la mezcla de eductos se realiza en una reacción en una etapa. Reacción en una etapa significa en este contexto, que la fracción principal del hidrógeno suministrado como educto se transforma en un único reactor. La reacción de la parte principal significa, además, que por lo menos un 80%, preferentemente al menos un 90%, de manera especialmente preferente por lo menos un 95%, de manera totalmente preferente al menos un 99% del hidrógeno se transforma en el reactor. Mediante una gestión de la reacción en una etapa en un reactor (por ejemplo, un reactor de haz de tubos) sin reactor secundario se puede llevar a cabo una construcción de aparataje más sencilla. El procedimiento conforme a la invención se efectúa por tanto preferentemente sólo con reacción mono-etapa (no multietapa) de azufre e hidrógeno.

Además, en el procedimiento conforme a la invención se lleva a cabo la saturación de la mezcla de reacción con azufre preferentemente en una etapa y no en varias, para mantener la construcción de la reacción sencilla.

Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, el calor de reacción resultante en la reacción de la mezcla de eductos se emplea para la evaporación del azufre. De este modo se logra un procedimiento energéticamente eficiente. El calor de reacción se alimenta preferentemente mediante por lo menos uno de los siguientes procedimientos a una masa fundida de azufre, que proporciona azufre para la mezcla de eductos:

A) El catalizador se dispone en por lo menos un tubo (preferentemente en forma de U), donde la mezcla de eductos se transforma en el tubo y el tubo está parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre,

B) El hidrógeno gaseoso se calienta a través de un intercambiador de calor mediante la energía térmica de una corriente de gas bruto conteniendo H₂S obtenida en el reactor durante la reacción de la mezcla de eductos y el hidrógeno calentado se conduce a través de la masa fundida de azufre, y

C) la energía térmica de la corriente de gas bruto conteniendo H₂S obtenida durante la reacción de la mezcla de eductos se pasa a través de un intercambiador de calor para calentar la masa fundida de azufre.

Conforme a la variante A), el tubo de reacción, que contiene el catalizador, en el que se lleva a cabo la reacción, se posiciona en la masa fundida de azufre. En el contexto de la presente invención, "estar en contacto" significa que puede verificarse una transferencia de calor entre la masa fundida de azufre y el interior del tubo a través de la pared del tubo. El por lo menos un tubo (preferentemente en forma de U) se sumerge preferentemente parcialmente en la masa fundida de azufre.

Un procedimiento conforme a la variante B) puede realizarse por ejemplo como se describe en la FR 2 765 808. El producto (corriente de gas bruto conteniendo H₂S) cede energía a través de un intercambiador de calor al hidrógeno, que entonces recalienta el azufre.

Conforme a la variante C) es también posible, que la corriente de gas bruto conteniendo H₂S caliente emita calor directamente al azufre a través de un intercambiador de calor.

Para obtener la mezcla de eductos se conduce hidrógeno gaseoso a través de una masa fundida de azufre en una zona de eductos del reactor, donde la masa fundida de azufre tiene 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 se agota el azufre de la masa fundida de azufre en la fase gaseosa mediante el hidrógeno para obtener la mezcla de eductos. Con el calor de reacción liberado en la reacción exotérmica de la formación de H₂S a partir de azufre e hidrógeno se evapora preferentemente el azufre líquido de la masa fundida de azufre en el reactor. La evaporación del azufre se refuerza preferentemente mediante el agotamiento con hidrógeno gaseoso introducido simultáneamente en la masa fundida de azufre, que burbujea a través del azufre líquido. La velocidad de evaporación del azufre se ajusta conforme a la invención de tal forma que la reacción de síntesis del H₂S se efectúe con un exceso de azufre, donde el exceso de azufre corresponde a una relación de azufre excedente a H₂S producido de 0,2 a 3 kg, preferentemente de 0,4 a 2,2 kg, de manera especialmente preferente de 0,6 a 1,6 kg, de manera totalmente preferente de 0,9 a 1,2 kg de azufre por kg de H₂S producido.

Es también posible retornar una parte de la corriente de gas bruto conteniendo H₂S al azufre líquido. El ácido sulfhídrico recirculado puede utilizarse para agotar el azufre en la fase gaseosa. Puede servir además para reducir la

viscosidad del azufre, que debería transformarse en la reacción. Se prefiere sin embargo un procedimiento sin recirculación del gas bruto conteniendo H₂S, para garantizar una construcción de aparataje sencilla.

5 Una corriente de gas bruto conteniendo H₂S extraída del reactor se refrigera en un refrigerador (preferentemente a de 114 a 165 °C) para la separación del azufre excedente y el azufre emergente en el refrigerador se recircula al reactor para la producción de H₂S.

10 La corriente de gas bruto conteniendo H₂S extraída del reactor tiene además preferentemente una temperatura de 290 a 400 °C. El azufre excedente se condensa al menos parcialmente en el refrigerador. Como medio refrigerante puede servir por ejemplo agua a presión caliente a 120 °C en un circuito secundario. El azufre emergente en el refrigerador se recircula preferentemente al reactor para la producción de H₂S. El azufre puede retornarse a tal efecto a través de una construcción de recogida y desviación especial a la masa fundida de azufre en el espacio del forro del reactor. Como refrigerador se utiliza para la presente invención preferentemente un intercambiador de calor de haz de tubos.

15 Además, se proporciona una línea entre el refrigerador y el reactor, a través de la cual se conduce la corriente de gas bruto en una dirección del reactor al refrigerador y el azufre recirculado en una dirección contraria del refrigerador al reactor.

Además, se describe un mecanismo para la producción continua de ácido sulfhídrico H₂S, comprendiendo

20 • un reactor para la transformación de una mezcla de eductos, que contenga azufre e hidrógeno gaseosos, en un catalizador sólido a una presión de 0,5 a 10 bar (preferentemente de 0,75 a 5 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 3 bar, de manera totalmente preferente de 1,1 a 1,4 bar) absolutos, una temperatura de 300 a 450 °C (preferentemente de 320 a 425 °C, de manera especialmente preferente de 330 a 400 °C) y un exceso de azufre, que corresponde a una relación de azufre excedente a H₂S producido de 0,2 a 3 kg (preferentemente de 0,4 a 2,2 kg, de manera especialmente preferente de 0,6 a 1,6 kg, de manera totalmente preferente de 0,9 a 1,2 kg) de azufre por kg de ácido sulfhídrico producido y

25 • un refrigerador conectado con el reactor, para enfriar una corriente de gas bruto conteniendo H₂S extraída del reactor para condensar al menos una parte del exceso de azufre,

donde entre el reactor y el refrigerador se dispone una línea para conducir la corriente de gas bruto en una dirección del reactor al refrigerador y para retornar el azufre en una dirección opuesta del refrigerador al reactor. El dispositivo se usa preferentemente para la ejecución del procedimiento conforme a la invención.

30 El azufre condensado en el refrigerador a partir de la corriente de gas bruto conteniendo H₂S puede devolverse por ejemplo en el plato del mismo tubo al reactor, a través del cual se lleva la corriente de gas bruto conteniendo H₂S desde la zona de productos del reactor al refrigerador. De este modo puede evitarse una línea de realimentación adicional. Este trazado de conductos simplificado tiene entre otras la ventaja de que pueden ahorrarse dos bridas, que supondrían posibles puntos de fuga, de los que podría salir el ácido sulfhídrico altamente venenoso. Otra ventaja es que la línea común actúa como un intercambiador de calor a contracorriente, en el que el azufre de retorno enfría el ácido sulfhídrico. El refrigerador puede concebirse por consiguiente para una menor potencia refrigerante. El azufre de retorno enfría el ácido sulfhídrico ya directamente tras la entrada en la zona de productos del reactor, de forma que la zona de productos se proteja frente a las zonas gaseosas calientes y con ello frente a la corrosión.

40 Además, es sorprendente que por ejemplo el azufre saliente del reactor con 350 °C, que es ya de nuevo poco viscoso, y por ejemplo el azufre que retorna al reactor con 120 °C, que es aún altamente viscoso, pueden desplazarse paralelamente en contracorriente, sin que el azufre altamente viscoso con 200 °C bloquee el tubo de conexión. En realidad, se sabe que el azufre procedente del reactor está saturado con H₂S y que el H₂S reduce la viscosidad del azufre aproximadamente en torno al factor 100, aunque esto puede no considerarse suficiente.

45 Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, una corriente de gas bruto conteniendo H₂S enfriada por un refrigerador se conduce a través del carbono activo contenido en un recipiente a una temperatura entre 114 y 165 °C (preferentemente de 127 a 162 °C, de manera especialmente preferente de 135 a 160 °C) y además se recoge el azufre emergente en el acumulador del recipiente.

50 En la corriente de gas bruto conteniendo H₂S puede haber contenidos como impurezas polisulfanos (H₂S_x con x ≥ 2). Estos se forman por ejemplo dentro de un determinado rango de temperatura al enfriar una corriente de gas bruto conteniendo H₂S caliente, que se extrae de un reactor, en el que se lleva a cabo la síntesis de H₂S. Por encima de 350 °C el H₂S_x es inestable y se desintegra en azufre y H₂S. En el intervalo de temperatura de aproximadamente 200 a 290 °C, el H₂S reacciona en la corriente de gas bruto con S para dar H₂S_x. A temperaturas por debajo de 170 °C, la formación de H₂S_x no juega ningún papel sustancial.

5 Los polisulfanos contenidos en la corriente de gas bruto conteniendo H₂S no deberían precipitar en caso de enfriamiento en la instalación empleada para la producción del H₂S y no desintegrarse tras un determinado tiempo de permanencia en azufre y H₂S, pues los depósitos de azufre serían la consecuencia. Por tanto, la corriente de gas bruto conteniendo H₂S y los polisulfanos allí contenidos se conducen preferentemente a través del carbono activo contenido en el recipiente previsto para ello, que sirve como catalizador para la transformación controlada de los polisulfanos en H₂S y azufre. En el recipiente que contiene el carbono activo se obtiene por tanto azufre de la transformación de los polisulfanos y pueden emerger por añadidura en cada caso las gotas de azufre arrastradas contenidas en la corriente de gas bruto o un exceso de azufre suministrado para la síntesis.

10 Las gotas de azufre arrastradas y el exceso de azufre se retiran sin embargo preferentemente en un refrigerador conectado aguas arriba del recipiente.

15 La corriente de gas bruto se conduce preferentemente a temperaturas de 114 a 165 °C, preferentemente de 127 a 162 °C, de manera especialmente preferente de 135 a 160 °C, a través del carbono activo. Manteniendo la temperatura de la corriente gaseosa por encima de 114 °C mientras atraviesa el carbono activo, se garantiza que el azufre emergente (de la descomposición del H₂S_x y en cada caso de la corriente de gas bruto) permanezca en la masa fundida. Manteniendo la temperatura de la corriente gaseosa inferior a 165°C, la viscosidad del azufre saturado con H₂S permanece suficientemente pequeña. De este modo puede desaguar el azufre emergente desde el carbono activo (por ejemplo, un lecho de carbono activo) y llegar al acumulador del recipiente que contiene el carbono activo. El azufre recogido en el acumulador puede realimentarse para la producción de H₂S (preferentemente al reactor usado para la síntesis del H₂S).

20 Mediante la extracción continua del azufre del recipiente que contiene el carbono activo no se carga o apenas el recipiente que contiene el carbono activo con azufre. Un cambio del carbono activo no es por tanto necesario o sólo raramente, de forma que se logre un bajo consumo de carbono activo y puedan evitarse considerablemente los gastos de eliminación y daños medioambientales por ejemplo durante la combustión del carbono. Además, puede prescindirse de un segundo recipiente con carbono activo, al que debiera conmutarse al cambiar el carbono activo en el primer recipiente. Mediante el reciclado del azufre que entra en el recipiente a la reacción de síntesis puede reducirse el consumo de materias primas.

El azufre recibido en el recipiente que contiene el carbono activo se recoge preferentemente en el acumulador del recipiente y se retorna indirectamente a través del refrigerador o directamente al reactor a la reacción de síntesis.

30 En el recipiente que contiene el carbono activo puede utilizarse cualquier carbono activo conocido por el experto, particularmente carbono activo producido a partir de madera, carbón mineral, turba o cáscaras de coco. Se trata preferentemente de partículas de carbono activo en un tamaño de 2 a 15 mm, preferentemente de 3 a 5 mm. El carbono activo puede encontrarse por ejemplo en forma de pequeños cilindros con un diámetro de 4 mm. El volumen de poro del carbono activo asciende preferentemente a más de 30 cm³/100 g. La superficie interna del carbono activo es preferentemente > 900 m²/g, de manera especialmente preferente > 1100 m²/g. El carbono activo puede incluir uno o varios tipos de carbono activo. Por ejemplo, en el recipiente de carbono activo se pueden emplear una primera capa de un primer tipo de carbono activo y una segunda capa superpuesta de un segundo tipo de carbono activo.

40 referentemente se conduce la corriente de gas bruto conteniendo H₂S a través del recipiente que contiene el carbono activo con un tiempo de permanencia del conducto vacío de 1 a 200 s, preferentemente de 2 a 100 s, de manera especialmente preferente de 5 a 80 s, de manera totalmente preferente de 10 a 50 s. La velocidad de tubo vacío asciende además preferentemente a de 0,01 a 1 m/s, preferentemente de 0,02 a 0,5 m/s, de manera especialmente preferente de 0,04 a 0,3 m/s, de manera totalmente preferente de 0,05 a 0,2 m/s. La presión en el recipiente que contiene el carbono activo asciende preferentemente a de 0,2 a 20 bar, preferentemente de 0,4 a 10 bar, de manera especialmente preferente de 0,8 a 6 bar, de manera totalmente preferente de 1 a 5 bar absolutos. A la entrada del recipiente se pueden prever un dispositivo distribuidor de gas, que contiene deflectores, tubos de entrada y/o tubos de entrada perforados, para distribuir la corriente de gas bruto en el recipiente.

50 El dispositivo comprende preferentemente un reactor para la producción continua de H₂S mediante la reacción de una mezcla de eductos, que contenga esencialmente azufre e hidrógeno gaseosos, en un catalizador, donde el reactor comprende una masa fundida de azufre en una parte inferior del reactor, en la que puede introducirse hidrógeno gaseoso por medio de un dispositivo de alimentación. El catalizador se dispone (preferentemente como lecho fijo relleno) en por lo menos un tubo en forma de U, parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre, donde el al menos un tubo en forma de U presenta por lo menos una abertura de entrada en un brazo dispuesta por encima de la masa fundida de azufre, a través de la cual pueda entrar la mezcla de eductos desde la zona de eductos del reactor en el tubo en forma de U, tiene una trayectoria de flujo dentro del, por lo menos un, conducto en forma de U, a lo largo del cual la mezcla de eductos puede transformarse en una zona de reacción, en la que se dispone el catalizador, y el al menos un conducto en forma de U presenta por lo menos una abertura de salida en otro brazo, a través de la cual puede salir un producto a una zona de productos (separada de la zona de eductos).

El reactor comprende preferentemente un cuerpo central cilíndrico o prismático, rodeado por un forro del reactor, cerrado por ambos extremos mediante una cubierta. Las cubiertas pueden tener cualquier forma apropiada, por ejemplo, semiesférica o cónica.

5 El reactor está preferentemente relleno en una parte inferior con una masa fundida de azufre. En la masa fundida de azufre puede introducirse hidrógeno gaseoso a través de un dispositivo de alimentación, donde por encima de la masa fundida de azufre se recoge una mezcla de eductos que contiene esencialmente azufre e hidrógeno gaseosos en una zona de eductos, en contacto con la masa fundida de azufre a través de un límite de fases y limitada hacia arriba preferentemente por una división, por ejemplo, mediante un plato. En un modo de operación preferido del dispositivo en cuestión, el plato está conectado en una parte superior del reactor con el forro del reactor, preferentemente en el tercio superior, de manera especialmente preferente en el cuarto superior del interior del reactor.

15 En el reactor usado preferentemente se prevé al menos un conducto en forma de U, al menos parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre. El reactor está configurado por tanto como un tipo de reactor de haz de tubos, con tubos de contacto, diseñados en forma de U. Un conducto en forma de U tal muestra dos brazos, que están unidos por sus extremos inferiores mediante una zona en forma de arco. Los conductos en forma de U pueden tener en cada caso brazos de diferente longitud o preferentemente de igual longitud. Los conductos en forma de U pueden tener por ejemplo un diámetro de brazo entre 2 y 20 cm, particularmente entre 2,5 y 15 cm, de manera especialmente preferente entre 5 y 8 cm. El por lo menos un conducto en forma de U se dispone preferentemente perpendicularmente en el reactor, donde la zona en forma de arco se halla abajo y ambos extremos del brazo, arriba.

20 Dentro del, por lo menos un, conducto en forma de U se dispone preferentemente un catalizador para la reacción de hidrógeno y azufre para dar H_2S , por lo que se proporciona una zona de reacción. Como zona de reacción se designa en el contexto de la presente invención aquella zona dentro de los conductos en forma de U, en la que se encuentra el catalizador. La reacción de los eductos se lleva a cabo principalmente en la zona de reacción, que contiene el catalizador. La provisión de una zona de reacción en los conductos en forma de U permite una construcción compacta del reactor respecto a la longitud del reactor, pues la zona de reacción prevista para la reacción de hidrógeno con azufre para dar H_2S puede repartirse entre ambos brazos de cada conducto en forma de U. Mediante el empleo del catalizador puede efectuarse la reacción para dar H_2S a temperaturas moderadas y a baja presión. El catalizador se dispone preferentemente en forma de un lecho fijo relleno en el al menos un tubo en forma de U.

25 En la producción de ácido sulfhídrico con empleo del modo de operación preferido del reactor, la mezcla de eductos entra desde la zona de eductos en un brazo del al menos un tubo en forma de U a través de por lo menos una abertura de entrada. La abertura de entrada se dispone en un brazo del, por lo menos un, conducto en forma de U por encima de la masa fundida de azufre. La abertura de entrada desemboca desde la zona de eductos en un brazo del conducto en forma de U. La distancia entre el límite de fases de la masa fundida de azufre y la abertura de entrada del conducto en forma de U se selecciona de forma que la menor cantidad posible de azufre líquido en forma de gotitas entre simultáneamente con la corriente de la mezcla de eductos en el interior de los conductos en forma de U. La distancia entre la abertura de entrada y el límite de fases de la masa fundida de azufre se encuentra preferentemente entre 0,3 y 3 m, particularmente entre 0,6 y 2,5 m, de manera especialmente preferente entre 0,9 y 2 m.

35 En la producción de ácido sulfhídrico con empleo del modo de operación preferido del reactor, la mezcla de eductos atraviesa el tubo en forma de U a lo largo de una trayectoria de flujo, es decir atraviesa primero, tras la entrada a través de la abertura de entrada, un brazo del tubo en forma de U desde arriba hacia abajo, atraviesa la zona en forma de arco del tubo en forma de U hasta el segundo brazo y atraviesa a continuación el segundo brazo desde abajo hacia arriba. La mezcla de eductos se transforma principalmente en la zona de reacción, contenida dentro del tubo en forma de U, en el catalizador allí dispuesto. A través de la abertura de salida en el segundo brazo del tubo en forma de U sale el gas que contiene el producto a una zona de productos (preferentemente dispuesta por encima de la masa fundida de azufre y por encima de la zona de eductos en el reactor), separada de la zona de eductos (por ejemplo, mediante un plato).

40 Al reactor se introducen preferentemente hidrógeno gaseoso y azufre líquido a través de un dispositivo de alimentación apropiado. En un punto apropiado se extrae el producto ácido sulfhídrico, por ejemplo, en una cubierta superior, de la zona de productos del reactor.

45 Ambos brazos de un conducto en forma de U están preferentemente conectados en cada caso por su extremo superior con un plato del reactor, que se fija de nuevo de manera apropiada en una parte superior del reactor al forro del reactor. El plato subdivide el reactor preferentemente en dos zonas parciales, particularmente fija una zona de productos situada arriba. La fijación preferida del, por lo menos un, conducto en forma de U a un plato conectado con el forro del reactor permite variaciones térmicas de longitud del reactor y de los conductos en forma de U independientemente unos de otros, pues el haz de tubos sólo se fija a través del plato a la camisa del reactor, de

forma que durante la construcción del reactor pueda prescindirse de compensadores. Mediante la conexión de los conductos en forma de U con el plato por los extremos superiores de sus brazos se logra más favorablemente que los tubos establezcan correspondientemente la fuerza de la gravedad.

5 Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, en una cubierta superior del reactor, preferentemente cerca de la cubierta, se dispone un plato, que divide el interior del reactor en una zona parcial inferior situada por debajo y una zona parcial superior situada por encima.

La zona parcial superior contiene preferentemente la zona de productos, que durante el servicio del reactor contiene principalmente el producto ácido sulfhídrico. Con la zona de productos está en conexión abierta en cada caso un brazo de los conductos en forma de U.

10 La zona parcial inferior del reactor contiene preferentemente la zona de eductos directamente por debajo del plato y más abajo una masa fundida de azufre, en la que se alimenta azufre líquido desde una fuente externa y/o como reflujo. Los conductos en forma de U están parcialmente en contacto térmico con la masa fundida de azufre, preferentemente se disponen de manera parcialmente directa en la masa fundida de azufre, se sumergen por consiguiente en la masa fundida de azufre. Por consiguiente, tiene lugar una transferencia de la energía térmica
15 liberada en la reacción exotérmica para dar H₂S a través del, por lo menos un, conducto en forma de U a la masa fundida de azufre circundante. El calor de reacción se emplea para la evaporación del azufre allí contenido. Este acoplamiento térmico posibilita un procedimiento energéticamente favorable, en el que se reduce considerablemente o no es necesario un aporte externo de calor. Al mismo tiempo puede evitarse un recalentamiento del catalizador, por lo que se eleva la vida útil del catalizador.

20 Para una buena transferencia de la energía térmica, la resistencia térmica del lecho de catalizador en la zona de reacción se mantiene preferentemente lo más pequeña posible. Para la reacción de los eductos para dar H₂S se proporciona preferentemente un gran número de tubos en forma de U conteniendo catalizador, de forma que la vía del núcleo del lecho de catalizador a la pared del tubo sea pequeña. Una relación de la suma de las superficies transversales de todos los tubos de contacto (y/o de todos los brazos de los tubos de contacto en forma de U)
25 respecto a la superficie transversal del cuerpo del reactor (preferentemente cilíndrico) se encuentra preferentemente entre 0,05 y 0,9, particularmente entre 0,15 y 0,7, de manera especialmente preferente entre 0,2 y 0,5, de manera totalmente preferente entre 0,25 y 0,4.

30 Para que exista un contacto térmico suficiente para la transferencia de calor del conducto en forma de U a la masa fundida de azufre circundante, se pretende que del 20 al 100 % de la superficie lateral externa de un respectivo conducto en forma de U a lo largo de la zona de reacción que contiene el catalizador esté en contacto con la masa fundida de azufre. Para que la transferencia de calor a la masa fundida de azufre funcione bien, la superficie lateral externa del conducto en forma de U debería estar rodeado allí, donde se verifica la reacción en el conducto en forma de U, a lo largo de la zona de reacción que contiene el catalizador hasta más del 20 %, preferentemente hasta más del 50%, de manera especialmente preferente hasta más del 80%, por la masa fundida de azufre. En un estado de
35 llenado demasiado bajo de la masa fundida de azufre en el reactor y con ello un contacto muy pequeño del conducto en forma de U y la masa fundida de azufre, existe el peligro de que el calor de reacción no se evacúe suficientemente.

40 En la dirección de flujo de la mezcla de eductos dentro del, por lo menos un, conducto en forma de U, la mezcla de eductos tras la entrada en el tubo en forma de U puede atravesar primero un lecho inerte, donde eventualmente el azufre líquido arrastrado, contenido en forma de gotitas, se separe en este lecho inerte de la mezcla de eductos. Por ejemplo, puede haber una proporción de azufre líquido en el hidrógeno gaseoso y mezcla de eductos conteniendo azufre de hasta 100.000 ppm en peso. Para la separación de las gotitas de azufre se prevé preferentemente una proporción de lecho inerte, relativo al lecho total de lecho inerte y lecho de catalizador, del 1 al 30 %, particularmente del 2 al 25 %, preferentemente del 5 al 20 %, de manera especialmente preferente del 8 al 16 % en el al menos un
45 tubo en forma de U. El lecho de inertes puede consistir en cuerpos de cualquier forma, por ejemplo, en sillares o preferentemente en esferas, que sean de un material apropiado, por ejemplo, óxido de zinc o preferentemente óxido de aluminio.

Preferentemente se introduce hidrógeno gaseoso a través de un dispositivo de alimentación en la masa fundida de azufre en el reactor y se distribuye a través de un dispositivo de distribución en la masa fundida de azufre.

50 El dispositivo de alimentación comprende preferentemente un tubo dispuesto perpendicularmente en el reactor, abierto por ambos extremos, que se dispone por debajo del dispositivo de distribución y cuyo extremo superior se adentra preferentemente en el espacio limitado por la placa distribuidora y el borde extendido hacia abajo y de manera especialmente preferente se adentra en la burbuja de hidrógeno. Mediante un adentramiento en el espacio debajo de la placa distribuidora y particularmente en la burbuja de hidrógeno formada debajo se evita más
55 favorablemente una entrada irregular de hidrógeno en la masa fundida de azufre.

En el tubo perpendicular del dispositivo de alimentación desemboca preferentemente lateralmente un tubo de alimentación inclinado, a través del cual se introduce el hidrógeno desde fuera (del reactor). El dispositivo de alimentación se configura más favorablemente de forma que el azufre que entra en el tubo dispuesto perpendicularmente pueda fluir libremente hacia abajo, sin obstruir el dispositivo de alimentación para el hidrógeno. El hidrógeno sube en el tubo dispuesto perpendicularmente hacia arriba y se acumula por debajo del dispositivo de distribución.

El dispositivo de distribución comprende preferentemente una placa distribuidora dispuesta horizontalmente en el reactor con aberturas de paso y un borde extendido hacia abajo. La placa distribuidora preferentemente plana se extiende preferentemente casi a lo largo de toda la superficie transversal del reactor, donde entre el forro del reactor y el dispositivo de distribución queda una abertura. La abertura entre el borde del dispositivo de distribución y el forro del reactor tiene preferentemente un ancho entre 1 y 50 mm, particularmente entre 2 y 25 mm, de manera especialmente preferente entre 5 y 10 mm. La forma de la placa distribuidora se ajusta a la geometría del reactor en que se dispone. Puede ser por ejemplo circular o poligonal o tener cualquier otra forma. Preferentemente pueden preverse en el perímetro externo de la placa distribuidora hendiduras, que proporcionen aberturas de ejecución por ejemplo para una alimentación de hidrógeno, una alimentación de azufre y un retorno de azufre. Por consiguiente, la abertura entre el dispositivo de distribución y el forro del reactor puede tener sólo un ancho escaso, de forma que se evite una fuerte oscilación del dispositivo de distribución en el reactor. El hidrógeno acumulado introducido por debajo del dispositivo de distribución se acumula por debajo de esta placa distribuidora para dar lugar a una burbuja de hidrógeno en el espacio limitado por el borde extendido hacia abajo y la placa distribuidora. Preferentemente se dispone la placa distribuidora horizontalmente en el reactor, de forma que la burbuja de hidrógeno que se acumula por debajo de la placa distribuidora tenga una altura casi constante. A través de las aberturas de paso en la placa distribuidora se dispersa el hidrógeno acumulado uniformemente distribuido desde la burbuja de hidrógeno en la masa fundida de azufre situada sobre la placa distribuidora. El número de aberturas de paso en la placa distribuidora depende entre otros del flujo volumétrico del hidrógeno alimentado y asciende preferentemente a de 2 a 100, particularmente de 4 a 50, de manera especialmente preferente de 8 a 20 por 100 Normm³/h. Las aberturas de paso pueden diseñarse por ejemplo circulares o como ranuras, donde el diámetro y/o ancho de ranura preferidos se hallan a de 2 a 30 mm, preferentemente de 5 a 20 mm, de manera especialmente preferente de 7 a 15 mm. Las aberturas de paso se disponen preferentemente de manera regular en la placa distribuidora. La porción de superficie de las aberturas de paso, relativa a la superficie de la placa distribuidora, se encuentra preferentemente entre el 0,001 y el 5 %, preferentemente entre el 0,02 y el 1 %, de manera especialmente preferente entre el 0,08 y el 0,5 %.

Para lograr un buen entremezclado de la masa fundida de azufre mediante el hidrógeno ascendente y, por consiguiente, garantizar un agotamiento lo más eficiente posible del azufre en el hidrógeno ascendente, la velocidad gaseosa del hidrógeno dispersado a través de las aberturas de paso se encuentra preferentemente a de 20 a 500 m/s, particularmente de 50 a 350 m/s, preferentemente de 90 a 350 m/s, de manera especialmente preferente de 150 a 250 m/s.

Si se produjera, particularmente en caso de un descenso de temperatura, una penetración de azufre en las aberturas de paso, que se reforzara en las aberturas de paso, se obstaculizaría la distribución de hidrógeno en el dispositivo de distribución a través de las aberturas de paso. El hidrógeno acumulado podría entonces dispersarse también a lo largo de la zona de borde del borde extendido hacia abajo en la masa fundida de azufre, donde el hidrógeno de la burbuja de hidrógeno se distribuiría entonces en la masa fundida de azufre contenida en una abertura entre el dispositivo de distribución y el forro del reactor. La zona de borde del dispositivo de distribución se configura preferentemente en forma de dientes, por lo que el hidrógeno acumulado debajo se dispersará distribuido en finas burbujas de gas.

En la sencilla introducción del hidrógeno por ejemplo a través de un tubo de alimentación vertical sin un dispositivo de distribución tal en la masa fundida de azufre podría producirse una distribución de hidrógeno no homogénea. Cerca del tubo de alimentación se elevarían en la masa fundida de azufre grandes burbujas de hidrógeno. En otras regiones de la masa fundida de azufre no habría entonces apenas hidrógeno. De este modo se podrían estimular las oscilaciones de los conductos en forma de U. El dispositivo de distribución contenido preferentemente en el reactor conforme a la invención, configurado como una campana abierta hacia abajo, serviría por tanto también para la estabilización de los conductos en forma de U del haz de tubos en el modo de operación preferido del reactor.

Para obtener una mayor estabilidad de los conductos en forma de U, el por lo menos un conducto en forma de U cerca de su zona inferior en forma de arco puede estar conectado con el dispositivo de distribución, que mediante su dimensionado limita la zona de oscilación del conducto en forma de U y/o del correspondiente haz de tubos en dirección horizontal. En este contexto, el dispositivo de distribución no está a su vez directamente conectado con el forro del reactor, sino que está más bien conectado indirectamente a través de la conexión de los conductos en forma de U con el plato con el forro del reactor. De este modo se pueden evitar problemas por tensiones entre el reactor, los conductos en forma de U y el dispositivo de distribución, producidos mediante variaciones térmicas de longitud.

En un modo de operación, la placa distribuidora con los respectivos brazos del, por lo menos un, conducto en forma de U se conecta, por ejemplo, se suelda, cerca del extremo inferior del conducto en forma de U, donde hay una sección del conducto en forma de U, que comprende al menos una parte de la zona en forma de arco, por debajo de la placa distribuidora. Dado que esta sección del conducto en forma de U no está en contacto con la masa fundida de azufre, sino que más bien se adentra en la zona de la burbuja de hidrógeno acumulada bajo el dispositivo de distribución, el conducto en forma de U no contiene en esa sección preferentemente ningún lecho de catalizador. Por consiguiente, no tiene lugar ninguna reacción para dar H₂S y no se produce ningún calor de reacción exotérmico a evacuar. Dentro del, por lo menos un, conducto en forma de U se pueden prever subdivisiones, que separen la zona del lecho de catalizador de la zona sin carga, donde las subdivisiones han de ser sin embargo permeables para los eductos y productos de la producción de H₂S.

En el dispositivo en cuestión se prevén preferentemente un dispositivo de alimentación y un dispositivo de distribución para hidrógeno gaseoso en una sección inferior del reactor, por ejemplo, cerca de la cubierta inferior. El hidrógeno introducido por medio del dispositivo de alimentación en la masa fundida de azufre sube en forma de burbujas de gas distribuidas por el dispositivo de distribución a través de la masa fundida, por lo que el azufre se extrae de la masa fundida, y se acumula (por ejemplo, por debajo de un plato superior del reactor) en la zona de eductos del reactor como mezcla de eductos, que está en contacto a través de un límite de fases con la masa fundida de azufre.

El procedimiento conforme a la invención para la producción continua de H₂S comprende la reacción de una mezcla de eductos, que contiene esencialmente hidrógeno y azufre gaseosos, en un catalizador sólido (reacción heterogénea), donde se suministra preferentemente una masa fundida de azufre al menos en una parte inferior del reactor, en la que se introduce el hidrógeno gaseoso. En el procedimiento puede introducirse la mezcla de eductos, por ejemplo, desde una zona de eductos en un brazo de al menos un conducto en forma de U a través de por lo menos una abertura de entrada dispuesta por encima de la masa fundida de azufre, hacerse pasar a lo largo de una trayectoria de flujo a través de al menos un conducto en forma de U, que está parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre, y transformarse en un catalizador dispuesto en la trayectoria de flujo en una zona de reacción. Un producto puede conducirse desde al menos una abertura de salida a otro brazo del conducto en forma de U a una zona de productos (preferentemente separada de la zona de eductos). La síntesis de H₂S se realiza preferentemente en el reactor ya descrito.

El procedimiento para la síntesis de H₂S se realiza en el reactor a temperaturas de la mezcla de eductos y de la zona de reacción que contiene el catalizador de 300 a 450°C, preferentemente de 320 a 425°C, de manera especialmente preferente de 330 a 400°C, por lo que la carga de corrosión de los materiales seleccionados de los elementos constructivos se mantiene pequeña. La temperatura de la masa fundida de azufre asciende a entre 300 y 450°C, particularmente entre 320 y 425°C, preferentemente entre 330 y 400°C, de manera especialmente preferente entre 350 y 360°C. La temperatura en la cámara de eductos sobre el baño de azufre asciende preferentemente a entre 300 y 450°C, particularmente entre 320 y 425°C, preferentemente entre 330 y 400°C, de manera especialmente preferente entre 350 y 380°C. La mezcla de productos saliente de la zona de reacción a la cámara de productos tiene preferentemente una temperatura entre 300 y 450°C, particularmente entre 320 y 425°C, preferentemente entre 330 y 400°C, de manera especialmente preferente entre 350 y 360°C. Las presiones en el espacio del forro del reactor y en el interior de los conductos en forma de U alcanzan de 0,5 a 10 bar, preferentemente de 0,75 a 5 bar, de manera especialmente preferente de 1 a 3 bar, de manera totalmente preferente de 1,1 a 1,4 bares absolutos.

El hidrógeno alimentado en el reactor en el procedimiento preferido se dispersa preferentemente en la masa fundida de azufre en un dispositivo de distribución previsto en la sección inferior del reactor. Por un lado, se lleva a cabo la distribución de hidrógeno preferentemente a través de una placa distribuidora del dispositivo de distribución dispuesta horizontalmente en el reactor a través de las aberturas de paso allí previstas desde una burbuja de hidrógeno estancada debajo a la masa fundida de azufre contenida sobre la placa distribuidora. Si se produjera una inhibición del paso del hidrógeno a través de las aberturas de paso, por ejemplo, mediante azufre allí depositado, se estancaría la burbuja de hidrógeno en el espacio limitado por la placa distribuidora y el borde extendido hacia abajo del dispositivo de distribución, de forma que, por otra parte, el hidrógeno se distribuya a lo largo de la zona de borde del borde extendido hacia abajo en la masa fundida de azufre circundante. Además, el hidrógeno se dirige desde la burbuja de hidrógeno bajo el dispositivo de distribución a través de una abertura entre el dispositivo de distribución y el forro del reactor a la masa fundida de azufre existente sobre el dispositivo de distribución. De este modo se asegura que el hidrógeno se distribuya en cantidad suficiente durante la producción continua de H₂S en la masa fundida de azufre.

La velocidad de evaporación del azufre se ajusta en la presente invención de tal forma que la mezcla de eductos contenga un exceso de azufre. El azufre excedente se desvía después con el producto de la zona de productos del reactor y se retira posteriormente como masa fundida. Este azufre líquido puede retornarse, por ejemplo, a través de una construcción de recogida y desviación dispuesta en la zona parcial superior del reactor, comprendiendo entre otros una bandeja de recogida y un tubo de retorno que parte de esta, inmerso en la masa fundida de azufre, a la masa fundida de azufre contenida en la zona parcial inferior del reactor. Preferentemente se lleva a cabo un

enfriamiento de los gases de H₂S emergentes del reactor en un intercambiador de calor, que sirve como refrigerador, condensándose el azufre sobrante y reconduciéndose a través de la construcción de recogida y desviación a la masa fundida de azufre. Como medio refrigerante puede utilizarse en un circuito secundario agua a presión caliente.

Conforme a un modo de operación preferido del procedimiento conforme a la invención, este comprende los pasos

- 5 • Reacción de hidrógeno y azufre gaseosos en un catalizador sólido en un reactor con un exceso de azufre para obtener una corriente de gas bruto conteniendo H₂S,
- Enfriamiento de la corriente de gas bruto a de 114 a 165 °C, preferentemente de 127 a 163 °C, de manera especialmente preferente de 135 a 161 °C, en un refrigerador para la separación del azufre excedentario y
- Conducción de la corriente de gas bruto del refrigerador a un recipiente que contiene el carbono activo.

10 Conforme a un modo de operación preferido de la presente invención, el azufre recogido en el acumulador del recipiente que contiene el carbono activo se recircula a través del refrigerador al reactor. Preferentemente se proporciona a tal efecto una línea entre el refrigerador y el recipiente que contiene el carbono activo, a través de la cual se conduce la corriente de gas bruto en una dirección del refrigerador al recipiente y el azufre recogido en el
 15 acumulador del recipiente en una dirección contraria del recipiente al refrigerador. El azufre que se forma en el recipiente, por ejemplo, durante la descomposición del H₂S_x, se escurre del carbono activo (por ejemplo, un lecho de carbono activo) y se recoge en el acumulador del recipiente. Las temperaturas en el recipiente se seleccionan de tal forma que el azufre esté líquido y pueda por tanto fluir al acumulador y desde allí a la línea hasta el refrigerador. Mediante la disposición de una única línea entre el recipiente que contiene el carbono activo y el refrigerador para la
 20 conducción de la corriente de gas bruto enfriada en una dirección del refrigerador al recipiente y para el retorno del azufre en la dirección contraria desde el acumulador del recipiente al refrigerador se ahorran de nuevo bridas, que podrían suponer posibles puntos de fuga. El trazado de conductos se simplifica.

Los conductos del dispositivo que conducen el azufre líquido o gaseoso, particularmente la línea entre el recipiente que contiene el carbono activo y el refrigerador, entre el reactor y el refrigerador y/o el conducto de alimentación de
 25 azufre del reactor se efectúan preferentemente con pendientes. Además, estos conductos se implementan preferentemente con una termostatación a de 100 a 170 °C. Apropiado para ello es el empleo de conductos de doble forro o el revestimiento de los conductos con tubos corrugados de temperatura controlable o un calentamiento eléctrico de los conductos. Preferentemente se emplean conductos de doble forro o tubos corrugados. Como medios de control de la temperatura en la doble envoltura o en el tubo corrugado son por ejemplo apropiados el vapor de agua o agua líquida a presión elevada.

30 En base al diseño se describe la invención a continuación más a fondo. Muestra

La Figura 1, una representación esquemática de un modo de operación preferido del dispositivo descrito. El dispositivo conforme a la Figura 1 es apropiado para la ejecución del procedimiento conforme a la invención. Comprende un reactor 1 para la transformación de azufre e hidrógeno, un refrigerador 40 conectado con el reactor 1 para el enfriamiento de una corriente de gas bruto conteniendo H₂S conducida desde el reactor 1 a de 114 a 165 °C,
 35 y un recipiente 42 conteniendo carbono activo 41 conectado con el refrigerador 40, con un acumulador 43 para la recogida del azufre producido a partir de una corriente de gas bruto conteniendo polisulfanos en el recipiente 42 a de 114 a 165 °C. Con el acumulador 43 del recipiente 42 hay conectada una línea 44, que desemboca en el refrigerador 40, para retornar el azufre (a través del refrigerador 40) al reactor 1. El reactor 1 está cerrado por ambos lados de un cuerpo cilíndrico 2 con cubiertas 3, 4. Por la cubierta superior 3 puede extraerse un producto. En la cubierta inferior 4 hay una conexión de descarga 5, para eventualmente vaciar completamente el contenido del reactor 1. En una sección superior del reactor 1 se prevé un plato 6, que separa una zona parcial superior con una zona de producto 7 de una zona parcial inferior 8. El plato 6 está conectado con un forro 25 del reactor 1. La zona parcial inferior 8 está parcialmente rellena con una masa fundida de azufre 9, que está en contacto a través de un límite de fases con una zona de eductos 10, limitada hacia arriba por el plato 6. La zona de eductos 10 contiene principalmente hidrógeno y
 45 azufre gaseosos. El hidrógeno se introduce a través de un dispositivo de alimentación 11 en una sección inferior del reactor 1, por ejemplo, en la cubierta inferior 4, en la masa fundida de azufre 9. El dispositivo de alimentación 11 comprende una línea inclinada 12, que desemboca lateralmente en un tubo 13 dispuesto perpendicularmente en el reactor 1, abierto hacia arriba y abajo. El extremo superior del tubo 13 se adentra en un espacio 14, limitado por un dispositivo de distribución 15. El dispositivo de distribución 15 comprende una placa distribuidora 16 dispuesta
 50 horizontalmente en el reactor 1 y un borde 17 extendido hacia abajo, que presenta una zona de borde 18 configurada preferentemente en forma de diente. El hidrógeno introducido a través del dispositivo de alimentación 11 sube en el tubo 13 verticalmente hacia arriba y se acumula por debajo de la placa distribuidora 16 para dar una burbuja de hidrógeno. A través de las aberturas de paso 19 en la placa distribuidora 16 se dispersa el hidrógeno en la masa fundida de azufre 9 situada por encima y sube dentro de la masa fundida de azufre 9 en forma de burbujas de gas hacia arriba, donde el azufre se extrae de la masa fundida de azufre 9. De este modo se forma por encima de
 55 la masa fundida de azufre 9 en la zona de eductos 10 una mezcla de eductos, que contiene hidrógeno y azufre gaseosos.

Si las aberturas de paso 19 en la placa distribuidora 16 están bloqueadas para el paso de hidrógeno, así el hidrógeno puede dispersarse también desde la burbuja de hidrógeno estancada por debajo de la placa distribuidora 16 a través de la zona de borde 18 en una abertura 20 entre el forro del reactor 25 y el borde 17 del dispositivo de distribución 15 en la masa fundida de azufre 9.

5 En el cuerpo cilíndrico del reactor 1 se disponen conductos 21, configurados en forma de U. Los conductos en forma de U 21 están conectados por ambos brazos 26,27 con el plato 6. La conexión del brazo 26, 27 con el plato 6 puede elaborarse mediante un cordón de soldadura. Los conductos en forma de U 21 se sumergen parcialmente en la masa fundida de azufre 9, por lo que se da la posibilidad de un intercambio directo de calor entre el interior de los conductos 21 y la masa fundida de azufre 9 a través de la superficie lateral externa 28 de los conductos 21. Dentro
10 de cada conducto en forma de U 21 se dispone un lecho fijo relleno de catalizador 22, previsto en ambos brazos 26, 27 de los conductos en forma de U 21.

Tal y como se muestra en la Figura 1, el dispositivo de distribución 15 está conectado con los conductos en forma de U 21, donde una parte y particularmente la transición de un brazo 26 al segundo brazo 27 de los respectivos conductos en forma de U 21 discurre por debajo de la placa distribuidora 16 a través del espacio 14. Como esta
15 sección de los conductos en forma de U 21 sobresale en la burbuja de hidrógeno estancada y no está en contacto directo con la masa fundida de azufre 9, esta sección no contiene ningún catalizador. Entre el dispositivo de distribución 15 y el forro del reactor 25 está posicionada la abertura 20. El dispositivo de distribución 15 no está directamente conectado con el forro del reactor 25.

En el reactor 1 se desarrolla la síntesis de ácido sulfhídrico como sigue. Una mezcla de eductos entra desde la zona de eductos 10 a través de una o varias aberturas de entrada 23 dispuestas en el perímetro de un brazo 26 de cada uno de los conductos en forma de U 21 en el interior del un brazo 26 del conducto en forma de U 21, atraviesa el lecho de catalizador 22 allí contenido, que puede complementarse mediante un lecho inerte almacenado previamente y se transforma, a lo largo de la trayectoria de flujo en la zona de reacción que contiene el lecho fijo relleno de catalizador 22, considerablemente para dar ácido sulfhídrico.

25 La mezcla de eductos se transforma a una presión de 0,5 a 10 bar (de manera totalmente preferente de 1,1 a 1,4 bar) absolutos, una temperatura de 300 a 450 °C y un exceso de azufre en el reactor 1. El exceso de azufre corresponde a una relación de azufre excedente a ácido sulfhídrico producido de 0,2 a 3 kg de azufre por kg de ácido sulfhídrico producido.

El producto sale en el segundo brazo 27 a través de al menos una abertura de salida 24 a la zona de productos 7 y puede recogerse y desde allí descargarse a través de la cubierta 3. Mediante el contacto directo de los conductos en forma de U 21 con la masa fundida de azufre 9, el calor de reacción liberado en la reacción para dar H₂S es cedido desde el lecho fijo relleno de catalizador 22 a la masa fundida de azufre 9 a través de la superficie lateral externa 28 de los conductos en forma de U a lo largo de la zona de reacción y se usa para una evaporación del azufre.

35 Para mantener la masa fundida de azufre 9 durante el procedimiento a aproximadamente la misma altura, se alimentan hidrógeno gaseoso y azufre líquido en las correspondientes concentraciones al reactor 1 en continuo a través del dispositivo de alimentación 11 y una introducción de azufre 29.

Entre el reactor 1 y el refrigerador 40 se dispone una primera línea 30, que sirve para conducir la corriente de gas bruto del reactor 1 al refrigerador 40 y para devolver el azufre en la dirección contraria desde el refrigerador 40 al reactor 1. Desde la primera línea 30 llega el azufre líquido a una construcción de recogida y desviación 45 dispuesta en la zona parcial superior del reactor 1. Esta construcción de recogida y desviación 45 comprende una bandeja de recogida 31, en la que para el paso del producto desde la zona de producto 7 inferior a la bandeja de recogida 31 a la zona de producto 7 superior se disponen boquillas de entrada 34 y un borde 35. El azufre líquido retirado se recoge sobre una bandeja de recogida 31, que se dispone horizontalmente en la zona de productos 7 del reactor, y, a través de un tubo de retorno 32 inmerso en la masa fundida de azufre 9, se retorna a la masa fundida de azufre 9
45 contenida en la zona parcial inferior del reactor 8. El reactor 1 está preferentemente aislado, de forma que la demanda energética sea lo menor posible.

En el refrigerador 40 se enfría la corriente de gas bruto conteniendo H₂S proveniente del reactor 1 de aproximadamente 350 °C a de 114 a 165 °C. Además, se condensa el azufre excedente, que retorna mediante la primera línea 30 al reactor 1. En el refrigerador 40 hay condiciones, en las que pueden formarse polisulfanos (H₂S_x). Del refrigerador 40 se lleva una corriente de gas bruto conteniendo H₂S, que contiene polisulfanos, mediante la segunda línea 44 al recipiente 42 que contiene el 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 bruto enfriada en una dirección del refrigerador 40 al recipiente 42, como también para devolver el azufre en la dirección contraria desde el acumulador 43 del recipiente 42 al refrigerador 40.

La corriente conteniendo H₂S purificada por medio del carbono activo 41 se deriva desde el recipiente 42 a través de otra línea 33.

Ejemplo

5 451 kg/h de azufre se introducen en estado líquido a una temperatura de 144 °C en el espacio de cubierta de un reactor de haz de tubos. Al mismo tiempo se generan 28,2 kg/h de hidrógeno. El reactor de haz de tubos aislado se calienta con un calentamiento eléctrico de los conductos, que produce 16 kW. Las pérdidas térmicas a través del aislamiento del reactor ascienden a 4 kW. El azufre se encuentra en el reactor tan alto, que los tubos de reacción, en la zona en la que contienen catalizador, están rodeados de azufre. En el baño de azufre se satura el hidrógeno burbujeado con azufre. El calor preciso para esto procede de los tubos de reacción, que están rodeados por el baño de azufre. En la cámara de gas sobre el baño de azufre hay una temperatura de 360°C. Como catalizador se usa un catalizador de Co-Mo sobre un soporte de óxido de aluminio. El hidrógeno cargado con azufre se lleva a los conductos de reacción, donde se verifica la reacción para dar ácido sulfhídrico a una temperatura de 360 a 450 °C. La carga de catalizador asciende a 0,3 Norm-m³ de hidrógeno/h/kg de catalizador. En las paredes del aparato se miden temperaturas de 350 a 380 °C. la presión en el reactor asciende a 1,2 bares absolutos. La mezcla gaseosa que sale del reactor, que consiste en ácido sulfhídrico, los vapores de azufre sobrantes y trazas de hidrógeno no transformado, tiene una temperatura de 358 °C. La mezcla gaseosa que abandona el reactor se condensa parcialmente en el siguiente intercambiador de calor. La corriente de ácido sulfhídrico que abandona el condensador tiene una temperatura de 137 °C. El azufre líquido condensado, que se origina a una temperatura de 150 °C, se devuelve al espacio de cubierta del reactor. Se originan 480 kg/h de H₂S con una pureza de más del 99,5% en volumen. En un funcionamiento de la instalación a lo largo de un periodo de 0,5 años no es necesaria ninguna modificación de los parámetros, para lograr una pureza del H₂S del 99,5% en volumen. El balance energético del reactor y del condensador parcial dio como resultado que simultáneamente se reciclaran 477 kg/h de azufre líquido del condensador parcial al reactor. La relación ajustada de azufre reciclado a ácido sulfhídrico generado asciende a 0,99 kg de azufre por 1 kg de ácido sulfhídrico.

25 Lista de símbolos de referencia

- 1 reactor
- 2 cuerpo del reactor
- 3 cubierta superior
- 4 cubierta inferior
- 30 5 conexión de descarga
- 6 plato
- 7 zona de producto
- 8 zona parcial inferior del reactor
- 9 masa fundida de azufre
- 35 10 zona de eductos
- 11 dispositivo de alimentación para hidrógeno
- 12 línea
- 13 tubo dispuesto perpendicularmente
- 14 espacio
- 40 15 dispositivo de distribución
- 16 placa distribuidora
- 17 borde

ES 2 628 501 T3

	18	zona del borde
	19	aberturas de paso
	20	abertura
	21	tubos
5	22	lecho fijo relleno de catalizador
	23	abertura de entrada
	24	abertura de salida
	25	forro del reactor
	26	primer brazo
10	27	segundo brazo
	28	superficie lateral externa
	29	introducción de azufre
	30	primera línea
	31	bandeja de recogida
15	32	tubo de retorno
	33	línea
	34	boquilla de entrada
	35	borde
	40	refrigerador
20	41	carbón activo
	42	recipiente
	43	acumulador
	44	segunda línea
	45	construcción de recogida y desviación
25		

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de ácido sulfhídrico H_2S mediante la reacción de una mezcla de eductos, que contenga azufre e hidrógeno gaseosos, sobre un catalizador sólido (22), donde la mezcla de eductos se transforma a una presión de 0,5 a 10 bares absolutos, a una temperatura de 300 a 450 °C y con un exceso de azufre en un reactor, donde el exceso de azufre corresponde a una relación de azufre excedente a H_2S elaborado de 0,2 a 3 kg de azufre por kg de H_2S elaborado, donde para obtener la mezcla de eductos se hace pasar hidrógeno gaseoso a través de una masa fundida de azufre (9) en una región de eductos (10) del reactor (1), donde la masa fundida de azufre (9) tiene una temperatura de 300 a 450 °C, donde una corriente de gas bruto conteniendo H_2S derivada del reactor (1) se enfría en un refrigerador (40) para la separación del azufre excedente y el azufre obtenido en el refrigerador (40) se recicla al reactor (1) para la producción de H_2S , **caracterizado porque** se dispone una línea (30) entre el refrigerador (40) y el reactor (1), a través de la cual se conduce la corriente de gas bruto en una dirección del reactor (1) al refrigerador (40) y a través de la cual se conduce el azufre reciclado en una dirección contraria del refrigerador (40) al reactor (1).
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como catalizador (22) se proporcionan partículas, que contengan por lo menos un elemento seleccionado del grupo Ni, W, Mo, Co y V en forma oxidica o sulfídica sobre un soporte de óxido de aluminio u óxido de silicio.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la reacción de la mezcla de eductos se efectúa en una reacción de una etapa.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el calor de reacción resultante durante la reacción de la mezcla de eductos se utiliza para una evaporación del azufre.
5. Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el calor de reacción se alimenta mediante por lo menos uno de los siguientes procedimientos a una masa fundida de azufre (9), que proporciona azufre para la mezcla de eductos:
- 25 A) el catalizador (22) se dispone en al menos un tubo (21), transformándose la mezcla de eductos en el tubo (21) y estando el tubo (21) parcialmente en contacto con la masa fundida de azufre (9),
- B) se calienta hidrógeno gaseoso a través de un intercambiador de calor mediante la energía térmica de una corriente de gas bruto conteniendo H_2S obtenida en el reactor (1) durante la reacción de la mezcla de eductos y se hace pasar el hidrógeno calentado a través de la masa fundida de azufre (9), y
- 30 C) la energía térmica de la corriente de gas bruto conteniendo H_2S obtenida durante la reacción de la mezcla de eductos se emplea a través de un intercambiador de calor para calentar la masa fundida de azufre (9).
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** una corriente de gas bruto conteniendo H_2S enfriada por un refrigerador se pasa a través de carbono activo (41) contenido en un recipiente (42) a una temperatura entre 114 y 165 °C y además el azufre obtenido se recoge en el acumulador (43) del recipiente (42).

FIG.1

