



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 334 323**

② Número de solicitud: 200950012

⑤ Int. Cl.:  
**B01D 53/86** (2006.01)  
**C01B 17/04** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **21.09.2007**

⑩ Prioridad: **22.09.2006 EP 06076765**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2010**

Fecha de la concesión: **20.12.2010**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **03.01.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente: **03.01.2011**

⑦ Titular/es: **JACOBS NEDERLAND B.V.**  
**Plesmanlaan 100**  
**NL-2332 CB Leiden, NL**

⑦ Inventor/es: **Borsboom, Johannes**

⑦ Agente: **Ungria López, Javier**

④ Título: **Proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con alta eficacia.**

⑦ Resumen:

Proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con alta eficacia.

La invención se refiere a un proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con una alta eficacia de recuperación de azufre de al menos el 99,8%.

De acuerdo con el proceso de la invención, se hidrogena un gas de cola de una instalación de tipo Claus con una eficacia de recuperación de azufre de al menos el 97% y que tiene una concentración de oxígeno del 0,1-0,7% en vol., y posteriormente el H<sub>2</sub>S se retira de la corriente de gas resultante, por ejemplo, por oxidación selectiva a una temperatura comprendida entre la temperatura de punto de condensación del agua y 280°C, y con refrigeración a una temperatura de 80-115°C.

El proceso de la invención permite eficacias de recuperación de azufre totales de al menos el 99,8%.

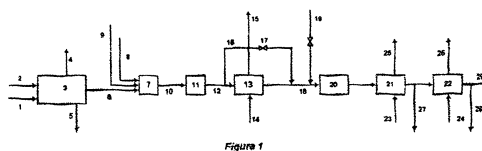


Figure 1

ES 2 334 323 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

# ES 2 334 323 B1

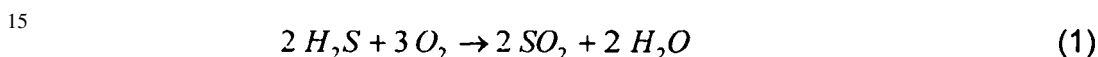
## DESCRIPCIÓN

Proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con alta eficacia.

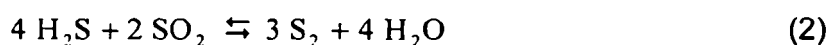
5 La invención se refiere a un proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con una alta eficacia de recuperación de azufre de al menos el 99,8%.

10 Un proceso bien conocido para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre es el denominado proceso de Claus o SRU (Unidad de Recuperación de Azufre).

10 En este proceso, el suministro de gas ácido que contiene sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ) se quema con aire de combustión. Aproximadamente un tercio (mol/mol) del  $H_2S$  se oxida para dar dióxido de azufre ( $SO_2$ ) en la denominada etapa térmica, de acuerdo con:



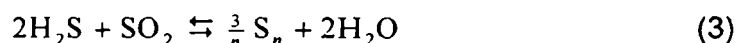
20 El  $H_2S$  restante reacciona adicionalmente con el  $SO_2$  formado hasta vapor de azufre, de acuerdo con la reacción de Claus:



25 El vapor de azufre  $S_2$  formado se condensa en forma de azufre líquido y se separa del gas de proceso en un condensador de azufre.

30 En la etapa térmica se recupera aproximadamente el 50-75% del  $H_2S$  en el suministro de gas ácido en forma de azufre elemental y se carga el 50-25% en las etapas catalíticas de Claus. La etapa térmica está seguida típicamente de dos o tres etapas catalíticas de Claus, con el fin de aumentar la Eficacia de Recuperación de Azufre (SRE).

35 Cada etapa catalítica comprende típicamente un recalentador de gas de proceso, un convertidor catalítico de Claus y un condensador de azufre. El  $H_2S$  y el  $SO_2$  reaccionan en el convertidor de Claus para dar vapor de azufre, de acuerdo con la reacción:



en la que  $n = 2-8$ . El azufre elemental formado se separa del gas producto en el condensador de azufre.

45 Típicamente, la SRE es del 90-96% para una denominada planta de dos etapas de Claus, es decir, una planta con dos etapas catalíticas, y típicamente del 95-98% para una planta Claus de tres etapas. No puede alcanzarse una SRE próxima al 100% debido a limitaciones termodinámicas de la reacción de Claus.

50 En la actualidad, para la mayor parte de los países, una SRE del 98% es insuficiente. Para capacidades de planta de más de 50 toneladas al día de producción de azufre, la TA-Luft alemana requiere una SRE de al menos el 99,8%. Otras regiones del mundo, tales como Japón, Taiwán y los Estados Unidos, requieren SRE de casi el 100%, es decir  $\geq 99,95\%$ .

55 Las presentes tecnologías para la mejora de la SRE dependen casi exclusivamente de cualquiera de tres principios básicos: operación de Claus en condiciones termodinámicamente más favorables, oxidación selectiva de  $H_2S$  en un convertidor catalítico aguas abajo y limpieza de gas de cola de Claus.

60 Pueden alcanzarse SRE de hasta el 99,5% disminuyendo la temperatura de funcionamiento de una o más etapas catalíticas de Claus. Disminuyendo la temperatura se desplaza el equilibrio termodinámico de la reacción de Claus (3) hacia el lado de azufre de la ecuación y se aumenta la SRE. Los denominados procesos sub-punto de condensación se basan en este principio. Los procesos sub-punto de condensación, tales como MCRC, CBA y Sulfreen, se conocen por los especialistas en la técnica.

65 Una desventaja de los procesos sub-punto de condensación es que son discontinuos, debido a que el azufre líquido formado se retiene en el catalizador. El convertidor sub-punto de condensación tiene que regenerarse con gas caliente con el fin de retirar el azufre recogido del catalizador. Esto requiere sistemas convertidores múltiples costosos y válvulas de conmutación. Los procesos sub-punto de condensación también son propensos a problemas de corrosión debido a los frecuentes ciclos de temperatura alta-baja.

## ES 2 334 323 B1

Los procesos SUPERCLAUS® y EUROCLAUS® se basan en la mejora de la SRE oxidando de forma selectiva el H<sub>2</sub>S que procede de la última etapa catalítica de Claus para dar azufre.

5 Los procesos SUPERCLAUS® y EUROCLAUS® abarcan típicamente un intervalo de SRE del 98,8-99,6%. La presente tecnología no puede superar este intervalo, por varias razones. Del cuatro al doce por ciento del H<sub>2</sub>S que va a la etapa de oxidación selectiva se convierte en SO<sub>2</sub> en lugar de en azufre elemental. Esta formación de SO<sub>2</sub> representa una pérdida de SRE. Otro aspecto es que el gas de cola del condensador de azufre aguas abajo del convertidor de oxidación selectiva se mantiene a una temperatura de 125°C. Dicha temperatura garantiza una retirada de las cantidades considerables de azufre que proceden de la etapa de oxidación sin problemas de taponamiento por azufre, pero la presión de vapor de azufre, en el gas residual aún es relativamente alta, lo que da como resultado una pérdida de SRE del 0,13-0,25%. Finalmente, hay cierta pérdida de SRE debida a COS y CS<sub>2</sub> que proceden de la unidad Claus.

15 Los procesos de Limpieza de Gas de Cola (TGCU) comerciales pueden cumplir las rigurosas eficacias de recuperación que se han mencionado anteriormente. Una revisión general de los procesos TGCU comerciales puede encontrarse en Gas Purification, Kohl y Nielsen, 5ª Edición, Capítulo 8, páginas 698-724 y también en Sulphur N° 227, julio-agosto 1993, páginas 39-44.

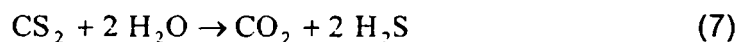
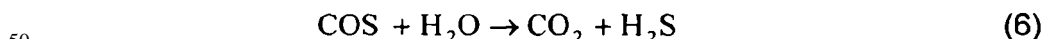
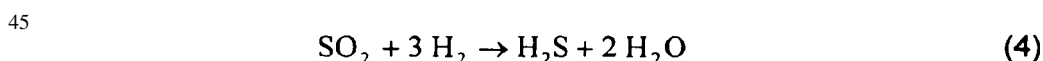
20 Los gases de cola de tipo Claus, por ejemplo, los gases de cola Claus, SUPERCLAUS® y EUROCLAUS®, o el gas de cola de procesos sub-punto de condensación, contienen H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, COS, CS<sub>2</sub>, vapor de azufre y bruma de azufre. Actualmente no existe ninguna tecnología que permita una conversión directa y simultánea de cada uno de estos componentes en, por ejemplo, azufre elemental con una alta SRE. Por lo tanto, un enfoque factible es convertir los compuestos de azufre en primer lugar en H<sub>2</sub>S, por hidrogenación e hidrólisis, y después procesar el H<sub>2</sub>S.

25 En el documento US-A-3 752 877 de D. K. Beavon, cedido a Parsons, presentado en 1969, se describe un proceso para el tratamiento de gas de cola de Claus. En un convertidor de hidrogenación/hidrólisis, todos los componentes de azufre se convierten en H<sub>2</sub>S. Después de esta etapa, la mayor parte del agua se retira por condensación. La etapa de retirada de agua está seguida de cualquier proceso de retirada de H<sub>2</sub>S, tal como el proceso BSR-Stretford.

30 En el documento NL-A-0 171 144 (correspondiente al documento GB-A-1 356 289), presentado en 1970 y cedido a Shell, se describe un proceso para el tratamiento de gas de cola de Claus. En un convertidor de hidrogenación/hidrólisis, todos los componentes de azufre se convierten en H<sub>2</sub>S. En una siguiente etapa, la mayor parte del agua se retira por condensación. Después, el gas de proceso se trata en un absorbedor de amina donde el H<sub>2</sub>S se absorbe en el disolvente amina. El disolvente amina se regenera en un regenerador de amina y el H<sub>2</sub>S extraído se recicla de nuevo a la planta Claus.

35 El documento NL-A-0 171 144 es la base para el proceso de Tratamiento de Gas residual de Claus de Shell (SCOT), con una SRE de típicamente el 99,8-99,95%, y de los últimos desarrollos, el SCOT de Bajo Contenido en Azufre (LS-SCOT, documento GB-A-1 547 590) y el Super SCOT (documento CA-A 1 339 974) con una SRE de típicamente el 99,5-99,98%.

En el proceso SCOT, los componentes de azufre en el gas de cola de Claus distintos de H<sub>2</sub>S se hidrogenan o hidrolizan para dar H<sub>2</sub>S, de acuerdo con:



55 Los catalizadores típicos para la hidrogenación e hidrólisis comprenden CoMo sulfurado (CoSMoS<sub>2</sub>) sobre un soporte de alúmina.

60 La siguiente etapa en el proceso SCOT es refrigerar el gas de proceso en un intercambiador de calor y una columna de inactivación, donde se condensa y se retira la mayor parte del vapor de agua. El contenido de vapor de agua del gas de cola de Claus es típicamente del 30-35% en volumen, el contenido de vapor de agua del gas producto de la columna de inactivación es típicamente de aproximadamente el 5% en volumen. Esta etapa de refrigeración no sólo requiere equipamiento, sino también energía para retirar el gran calor de condensación del vapor de agua por medio de potencia para los motores de ventilador de aire de los refrigeradores de aire. Otra desventaja es que se produce agua ácida, es decir, condensado que contiene H<sub>2</sub>S disuelto, que tiene que tratarse en un Purificador de Agua Ácida adicional.

65 La siguiente etapa en el proceso SCOT es separar el H<sub>2</sub>S de los demás componentes, que principalmente son nitrógeno (N<sub>2</sub>), vapor de agua (H<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Esta etapa de retirada de H<sub>2</sub>S se realiza en una

## ES 2 334 323 B1

unidad de tratamiento de amina, aplicando una amina selectiva tal como DIPA (diisopropanolamina) o MDEA (metil-dietanolamina). Habitualmente se instala una unidad de amina completa, que consiste en un absorbedor de amina, regenerador de amina y las bombas de disolvente, recipientes, filtros e intercambiadores de calor requeridos. Esto hace, junto con la etapa de inactivación, que el proceso SCOT sea costoso.

5

La siguiente etapa en el proceso SCOT es reciclar el gas residual del regenerador de amina, que contiene el H<sub>2</sub>S concentrado y también el CO<sub>2</sub> co-absorbido, de nuevo hacia la unidad Claus, donde el H<sub>2</sub>S se convierte en azufre elemental. Esta corriente de reciclado aumentará el tamaño requerido de la unidad Claus en un 5-10%.

10 El proceso SCOT y sus análogos son generalmente procesos fiables, pero son costosos. Los costes de inversión adicionales suponen hasta el 60-120% de los costes de inversión de una planta Claus de dos etapas y también los costes de utilidad (energía) son bastante elevados. Una desventaja funcional principal del proceso SCOT es su sensibilidad a una pérdida de SO<sub>2</sub> aumentada de típicamente más de 5 ppmv de SO<sub>2</sub> del reactor de hidrogenación/hidrólisis. El SO<sub>2</sub> libre se disuelve en el agua de inactivación circulante, formando ácido sulfuroso, que es muy ácido y corrosivo para el acero al carbono. Una pérdida de SO<sub>2</sub> adicional desde la columna de inactivación puede incluso destruir el disolvente de amina en el absorbedor de amina. El proceso de la presente invención, basado en hidrogenación/hidrólisis sin requerir una etapa de inactivación con agua y que incluye una etapa de oxidación selectiva, no es sensible a penetración de SO<sub>2</sub>.

15

20 En el proceso SCOT, el H<sub>2</sub>S se separa de los demás componentes por medio de absorción en un disolvente de amina selectivo. Una alternativa es el proceso BSR-Stretford, de acuerdo con el cual el H<sub>2</sub>S se separa de los demás componentes por medio de una etapa de oxidación líquida del H<sub>2</sub>S en azufre sólido, a temperaturas ambiente. Dicha etapa de oxidación líquida conlleva problemas adicionales, tales como la contaminación del producto (azufre sólido) con sustancias químicas de oxidación (para el proceso Stretford, esto es el metal pesado vanadio), un consumo químico elevado, funcionamiento discontinuo, en particular separación del azufre sólido del líquido de proceso por filtración, formación de espuma del disolvente aplicado, crecimiento bacteriano, problemas de taponamiento con azufre sólido, separación difícil del azufre sólido, etc. Por estas razones, este tipo de proceso no es la solución técnica preferida para un proceso con alta SRE.

25

30 En el proceso SUPERCLAUS<sup>®</sup>, de acuerdo con el documento US-A-4 988 494, el H<sub>2</sub>S se separa del gas de proceso Claus sobre un catalizador sólido por oxidación para dar vapor de azufre, con un catalizador que contiene óxido de hierro, que es selectivo para oxidación de H<sub>2</sub>S para dar azufre. El proceso SUPERCLAUS<sup>®</sup> y también el proceso SUPERCLAUS<sup>®</sup> mejorado conocido como EUROCLAUS<sup>®</sup> se describen en Sulphur N° 287, julio-agosto 2003, páginas 31-36. Los catalizadores adecuados para oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S con oxígeno del aire para dar azufre elemental se describen en los documentos US-A-4 818 740, US-A-5 286 697, US-A-5 814 293 y US-A-6 919 296.

35

En general, la configuración del proceso para las unidades SCOT y BSR-Stretford comprenden una SRU Claus con dos etapas catalíticas Claus y una SRE de aproximadamente el 96% aguas arriba desde la unidad de gas de cola. Por lo tanto, una unidad SCOT o BSR-Stretford común debe manejar prácticamente el 4% del H<sub>2</sub>S en el suministro de gas ácido para alcanzar una SRE del 99,9%. Dichas cantidades se suman considerablemente a, en particular, los costes operacionales de los procesos de gas de cola.

40

Una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup>, en lugar de una unidad Claus, con una SRE de, por ejemplo, el 99,2%, que comprende una etapa de oxidación selectiva y dos etapas catalíticas Claus iniciales reducirían considerablemente la carga de una unidad SCOT o BSR-Stretford del 4% al 0,7-0,8% del H<sub>2</sub>S en el gas de suministro Claus. Esto conllevaría un alivio significativo de los costes operacionales, pero apenas de los costes de inversión y los problemas de fiabilidad de procesos de tipo Stretford.

45

50 Los anteriores problemas con SCOT y Stretford se evitan con el proceso de acuerdo con el Ejemplo VI en el documento US-A-4 988 494. En este Ejemplo se describe una configuración de proceso de una unidad Claus con dos etapas catalíticas, una etapa de oxidación selectiva, una etapa de hidrogenación tal como en SCOT y una segunda etapa de oxidación selectiva. Se obtiene una SRE global del 99,8%. Surge un problema potencial a partir del hecho de que el gas que abandona el convertidor de oxidación selectiva para la hidrogenación y la hidrólisis es significativamente diferente de un gas de un convertidor Claus. En primer lugar, se espera que el gas contenga oxígeno libre que no haya reaccionado en la etapa de oxidación. Esto se debe al hecho de que se requiere un exceso de oxígeno libre en la etapa de oxidación de una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup> o EUROCLAUS<sup>®</sup> para el funcionamiento estable y compensación de fluctuaciones de gas de suministro. Habitualmente, en el proceso SUPERCLAUS<sup>®</sup> o EUROCLAUS<sup>®</sup>, el punto de referencia de control de oxígeno es tal que el 0,5-1% del oxígeno sale del convertidor de oxidación selectiva. En segundo lugar, la proporción de H<sub>2</sub>S/SO<sub>2</sub> en el gas a hidrogenar es mucho menor que 1, mientras que en un proceso SCOT común, la proporción es  $\geq 2$ . El H<sub>2</sub>S es del orden de 100 ppmv, mientras que el SO<sub>2</sub> es tan alto como 800-1600 ppmv. Además, el SO<sub>2</sub> tiene propiedades oxidantes, aunque no tan fuertes como el oxígeno libre. Como resultado, el gas que va hacia el catalizador de hidrogenación e hidrólisis es mucho más oxidativo que el gas de suministro habitual SCOT o BSR-Stretford.

55

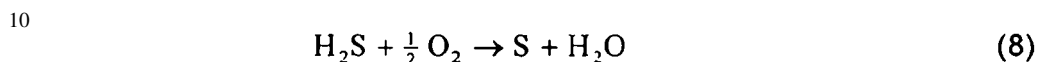
60 Como el catalizador de hidrogenación e hidrólisis es un sulfuro de, por ejemplo, cobalto-molibdeno, las mayores propiedades oxidativas pueden destruir la estructura de sulfuro y la actividad catalítica.

65

## ES 2 334 323 B1

Además, el documento US-A-4 243 647 describe que cantidades de oxígeno en los gases de cola de Claus mayores de aproximadamente 1000 ppmv provocan un empobrecimiento permanente del catalizador de hidrogenación. Por lo tanto, no es una etapa lógica situar una etapa de oxidación selectiva aguas arriba de un tipo de hidrogenación SCOT.

5 El peligro potencial de la desactivación del catalizador mediante oxígeno se reconoce al parecer por el Ejemplo VI del documento US-A-4 988 494. El gas que se suministra a la primera etapa de oxidación selectiva en este Ejemplo contiene 3,29 kmol/h de H<sub>2</sub>S y 1,97 kmol/h de O<sub>2</sub>. En la primera etapa de oxidación selectiva, el 90% del H<sub>2</sub>S se convierte en azufre elemental de acuerdo con



15 por lo que se consumen  $(\frac{1}{2} \cdot 3,29 \cdot 0,9) = 1,48$  kmol/h de O<sub>2</sub> y se convierte un 10% del H<sub>2</sub>S en SO<sub>2</sub> de acuerdo con:



20 por lo que se consume  $(\frac{3}{2} \cdot 3,29 \cdot 0,1) = 0,49$  kmol/h de O<sub>2</sub>. La cantidad total de oxígeno consumido en la primera etapa de oxidación selectiva es, por lo tanto, 1,48 + 0,49 = 1,97. Esto iguala la cantidad de oxígeno en el gas que se suministra a la primera etapa de oxidación selectiva. Por tanto, la concentración de oxígeno libre en el gas de suministro de la etapa de hidrogenación posterior es cero. La ausencia de oxígeno libre en la etapa de hidrogenación reduce el riesgo de desactivación del catalizador.

25 La aplicación práctica de este Ejemplo se hace muy difícil. Un control imperfecto del suministro de oxígeno a la primera etapa de oxidación selectiva con periodos de falta de O<sub>2</sub> provocará una pérdida de H<sub>2</sub>S que conduce a un rendimiento inferior al objetivo de una SRE muy elevada. Además, una escasez de oxígeno libre provocará que el hierro del catalizador para la oxidación selectiva reaccione con el H<sub>2</sub>S para dar sulfuro de hierro, cuyo catalizador no es selectivo para producción de azufre.

30 En comparación con los otros Ejemplos del documento US-A-4 988 494 con más exceso de O<sub>2</sub>, el Ejemplo VI enseña que el oxígeno en la etapa de hidrogenación debe evitarse por el riesgo de la pérdida de H<sub>2</sub>S por el lecho de catalizador de oxidación selectiva de la primera etapa, que hace que el proceso del Ejemplo VI no sea adecuado para una eficacia de recuperación de azufre continua muy alta. Además, este proceso también sufre aún pérdidas de vapor de azufre que alcanzan hasta el 0,13% o más.

35 Son objetivos de la presente invención proporcionar un proceso para la conversión de H<sub>2</sub>S, como en gases de suministro de Claus típicos, en azufre elemental, donde dicho proceso sea capaz de alcanzar una SRE del 99,8+% y donde dicho proceso se pueda accionar preferiblemente en una base continua, con una baja inversión, consumo de energía y costes operacionales. Mediante la aplicación del proceso de la invención, sobran características costosas tales como una etapa de retirada de agua, una corriente de reciclado para el gas de suministro Claus que conduce a un aumento de los costes de inversión para la unidad Claus y una etapa de retirada de H<sub>2</sub>S.

40 La invención se refiere a un proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen el azufre con una alta eficacia de recuperación de azufre de al menos el 99,8%, que comprende:

- 45 - tratar el suministro de gas ácido en una instalación de tipo Claus, para producir un gas de cola en el que la concentración total de los compuestos de azufre sea menor del 0,8% en vol., expresada como S<sub>1</sub> y la concentración del oxígeno libre sea del 0,1-0,7% en vol.;
- 50 - someter los compuestos de azufre del gas de cola de dicha instalación de tipo Claus a una etapa de hidrogenación/hidrólisis para producir un gas producto que comprende H<sub>2</sub>S; y
- 55 - retirar el H<sub>2</sub>S del gas producto.

De acuerdo con la presente invención, la instalación de tipo Claus comprende típicamente al menos dos etapas catalíticas de Claus y una etapa de oxidación selectiva final.

60 La retirada de H<sub>2</sub>S del gas producto se realiza preferiblemente llevando a cabo las siguientes etapas:

- 65 - oxidación selectiva del H<sub>2</sub>S en dicho gas producto con un catalizador apropiado para dar azufre elemental en un convertidor de oxidación selectiva a una temperatura entre la temperatura de punto de condensación del agua y 280°C; y
- refrigerar el gas que sale de la etapa de oxidación selectiva a una temperatura de 80-115°C.

## ES 2 334 323 B1

También es posible realizar la retirada del H<sub>2</sub>S retirando primero el agua de la corriente de gas y después sometiendo a una etapa de retirada del H<sub>2</sub>S en un proceso SCOT o un proceso BSR-Stretford.

En el proceso de acuerdo con la invención, el H<sub>2</sub>S de un suministro de gas ácido se convierte en azufre elemental en un proceso de tipo Claus para producir un gas que contiene compuestos de azufre con una concentración de menos del 0,8% en vol. de azufre total, expresada como S<sub>1</sub>. El gas contiene oxígeno libre en una concentración del 0,1-0,7% en vol., preferiblemente del 0,2-0,5% en vol. Posteriormente, los compuestos de azufre se hidrogenan o hidrolizan completamente para dar H<sub>2</sub>S. Después de esto, por ejemplo, el H<sub>2</sub>S puede oxidarse selectivamente para dar azufre elemental, después de lo cual el azufre elemental se separa del gas de proceso en un condensador de azufre, a una temperatura inferior a la temperatura de solidificación del azufre.

Para un suministro de gas ácido de Claus típico con H<sub>2</sub>S al 90% en vol., el requerimiento de menos del 0,8% en vol. de compuestos de azufre total en el gas de cola de Claus corresponde a un requerimiento de SRE de al menos el 97%. Técnicamente, son adecuados todos los tipos de tecnologías relacionadas con Claus. Por las razones mencionadas anteriormente, se prefiere un proceso Claus, SUPERCLAUS<sup>®</sup> o EUROCLAUS<sup>®</sup>, sobre un proceso sub-punto de condensación. El factor importante en esta primera etapa de la invención es reducir en contenido total de azufre del gas de proceso, después de la condensación del azufre, de tal forma que se obtenga un valor de menos del 0,8% en vol. de azufre total expresado como S<sub>1</sub>, preferiblemente menos del 0,5% en vol., más preferiblemente menos del 0,3% en vol. En general, un contenido de azufre total inferior reduce la cantidad de producción de SO<sub>2</sub> en la segunda etapa de oxidación selectiva, dando como resultado una mayor SRE. Por lo tanto, el gas de proceso para la etapa de hidrogenación se produce preferiblemente en una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup> o EUROCLAUS<sup>®</sup>.

Como se ha mencionado anteriormente, los gases de cola de tipo Claus contienen diversos componentes de azufre. De acuerdo con la presente invención, sustancialmente todos los componentes de azufre se convierten en H<sub>2</sub>S por hidrogenación o hidrólisis, antes de manipular adicionalmente el gas de proceso. No se requiere conversión del vapor de azufre elemental, pero habitualmente una conversión profunda del SO<sub>2</sub> y COS/CS<sub>2</sub> se acompaña por una conversión de vapor de azufre. En este caso, la última etapa de convertidor de tipo Claus es una etapa de oxidación selectiva tal como una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup> o EUROCLAUS<sup>®</sup>, donde el gas de proceso que sale de esta etapa contiene típicamente: oxígeno libre en el intervalo de 0,15-0,5% en vol., una cantidad de H<sub>2</sub>S en el intervalo de 100-200 ppmv, una gran cantidad de SO<sub>2</sub> en el intervalo de 800-1600 ppmv y vapor de azufre, así como COS y CS<sub>2</sub>.

Los catalizadores activos para la hidrogenación e hidrólisis de los componentes de azufre anteriores en H<sub>2</sub>S son sulfuros de metal sobre un soporte. Los metales pueden elegirse, por ejemplo, entre Co, Mo, Ni, W y Cr. Como un ejemplo, un catalizador adecuado para esta aplicación es CoSMoS<sub>2</sub> sobre alúmina. La etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza típicamente a una temperatura que está comprendida en el intervalo de aproximadamente 140°C y 350°C. La temperatura de operación depende del tipo de catalizador usado, y habitualmente se selecciona por encima del punto de condensación de azufre del gas.

Los catalizadores para la hidrogenación e hidrólisis pueden tener una alta capacidad de hidrogenación a temperaturas bajas, tal como a una temperatura de entrada de 220°C, preferiblemente 210°C. Por lo tanto, la etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza preferiblemente en presencia de un catalizador de hidrogenación a baja temperatura (200-250°C), tal como Axens TG-107. Si está disponible un catalizador de hidrogenación/hidrólisis capaz de operar a temperaturas inferiores, es decir, por debajo de 140°C, también puede usarse dicho catalizador.

Como alternativa, puede usarse un catalizador de hidrogenación/hidrólisis a alta temperatura (280-330°C).

Si está disponible un catalizador de hidrogenación/hidrólisis capaz de operar a temperaturas comprendidas entre 250°C y 280°C, también puede usarse dicho catalizador.

Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que la hidrogenación e hidrólisis completa y estable para H<sub>2</sub>S es posible incluso con un contenido relativamente alto de componentes oxidantes y en presencia de oxígeno libre al 0,1-0,7% en vol. Se han realizado ensayos de laboratorio detallados para encontrar las condiciones de proceso y tipos de catalizador adecuados para un rendimiento de hidrogenación aceptable durante un periodo de tiempo mayor.

La proporción de hidrógeno + CO con respecto a oxígeno del gas de entrada está preferiblemente entre 5 y 10, más preferiblemente entre 6 y 8.

La velocidad espacial puede ser de 500 a 5000 por hora, preferiblemente de 1000 a 2000 por hora, más preferiblemente de 1200 a 1700 por hora.

Después de la etapa de hidrogenación e hidrólisis, el gas producto, que contiene H<sub>2</sub>S como el compuesto de azufre individual a una concentración baja (típicamente menor del 0,5% en vol., preferiblemente menor del 0,4% en vol.) se mezcla con un gas que contiene oxígeno libre, por ejemplo aire. Después del mezclado, el H<sub>2</sub>S se oxida catalíticamente para dar azufre elemental en una etapa de oxidación selectiva (denominada en este documento "convertidor de oxidación selectiva"). La etapa de oxidación selectiva se realiza preferiblemente en un lecho seco.

En la disertación de R.J.A.M. Terörde, "Selectivity of the oxidation of Hydrogen sulphide to sulphur", University of Utrecht, 1996, página 149, se descubrió que el orden de reacción para la oxidación de azufre era muy bajo, casi 0,

## ES 2 334 323 B1

con respecto al azufre. Esta velocidad de oxidación de azufre casi constante sugiere que el rendimiento de azufre de la oxidación de  $H_2S$  disminuiría a concentraciones de entrada de  $H_2S$  inferiores. Sorprendentemente, se descubrió un rendimiento elevado para concentraciones de entrada de  $H_2S$  de aproximadamente el 0,3% en vol. en la segunda etapa de oxidación (convertidor de oxidación selectiva).

Para el proceso de acuerdo con la invención para conseguir una SRE global de al menos el 99,8%, preferiblemente más del 99,9%, la oxidación selectiva de  $H_2S$ , después de la hidrogenación e hidrólisis, debe producirse con un rendimiento elevado con respecto al azufre, preferiblemente en el orden del 91-96% (aunque aún puede conseguirse una SRE del 99,8% con un rendimiento del 85%).

Un objeto adicional de la invención es maximizar el rendimiento de azufre en la etapa de oxidación selectiva (convertidor de oxidación selectiva), manteniendo al mismo tiempo la ventaja de un proceso continuo, sin que sea necesaria la retirada del vapor de agua.

La oxidación selectiva de  $H_2S$  a temperaturas ambientales (30-50°C) como una opción daría como resultado un rendimiento de azufre virtual del 100% y una SRE global extremadamente alta, pero dicho proceso requiere la retirada/condensación del vapor de agua del gas de proceso, etapa que es costosa y produce una corriente sobrante de agua ácida. Además, el azufre sólido se acumularía en el catalizador y tendría que retirarse por vaporización antes o después en una etapa de retirada del azufre a alta temperatura.

Como alternativa, puede usarse un catalizador de oxidación sub-punto de condensación con el fin de oxidar el  $H_2S$  después de la hidrogenación/hidrólisis a temperaturas comprendidas entre la temperatura de condensación del agua y 180°C. Se sabe que la oxidación selectiva a estas temperaturas puede conducir a un rendimiento elevado de azufre. Como ejemplo, se hace referencia a las solicitudes de patente US-A-6 024 933 y US-A-5 607 657. La solicitud de patente US-A-6 024 933 describe un catalizador y un proceso para la oxidación selectiva de  $H_2S$  para dar azufre elemental con un rendimiento elevado, aplicando un catalizador que contiene  $CuO$ .

El documento US-A-5 607 657 describe un proceso para la oxidación selectiva de  $H_2S$  para dar azufre, con un catalizador para la oxidación selectiva de  $H_2S$ , a una temperatura comprendida entre el punto de condensación del agua y 180°C. En las patentes citadas, se dice que virtualmente todo el azufre formado se retiene en el catalizador y el azufre tiene que evaporarse del catalizador a temperaturas elevadas a intervalos regulares. Dicho proceso discontinuo no es la opción preferida.

Además, a temperaturas del convertidor de hasta 180°C, se pierde la recuperación de azufre debido a que el vapor de azufre puede suponer más del 2%. El ejemplo del documento US-A-5 607 657 menciona una temperatura de salida del convertidor de 110°C, que corresponde a una pérdida de recuperación de azufre de aproximadamente el 0,04%, que no es insignificante para un proceso con una SRE del 99,9%.

En el proceso de acuerdo con la invención, puede conseguirse una SRE de más del 99,8% refrigerando el gas de proceso a 80-115°C aguas abajo de una etapa de oxidación selectiva que se hace funcionar a temperaturas comprendidas entre la temperatura del punto de condensación del agua y 280°C. Para este propósito, pueden aplicarse los catalizadores de oxidación selectiva sub-punto de condensación anteriores, aunque preferiblemente se usan catalizadores de oxidación selectiva de tipo SUPERCLAUS®. Estos catalizadores, descritos *inter alia* en los documentos US-A-4 818 740, US-A-5 286 697, US-A-5 814 293, US-A-6 919 296, funcionan a temperaturas comprendidas entre 180 y 280°C y son capaces de convertir  $H_2S$  con un rendimiento máximo del 95%. Los catalizadores permiten un exceso estequiométrico de oxígeno libre en el suministro de oxidación selectiva, manteniendo al mismo tiempo un rendimiento elevado. La cantidad de oxígeno libre añadido se controla para dar oxígeno al 0,15-5% en vol. en el gas producto, preferiblemente del 0,15-0,3% en vol.

En el proceso de acuerdo con la invención, la cantidad de  $H_2S$  en el gas de suministro que se dirige a la etapa de oxidación selectiva (convertidor de oxidación selectiva) se controla a un valor tal que, después de una conversión del 100% en azufre, la temperatura del punto de condensación del azufre sea menor de 180°C. Puede mostrarse que dichas condiciones corresponden a una concentración de suministro máxima de  $H_2S$  del 0,8% en vol., a presiones ligeramente superiores a la presión atmosférica. Esto significa que a 180°C o más, el azufre permanece en la fase de vapor, permitiendo la oxidación selectiva continua a temperaturas relativamente bajas con un rendimiento muy elevado.

Para un proceso de acuerdo con la invención, se requiere retirar tanto azufre como sea posible en la etapa final del proceso refrigerando el gas producto a una temperatura inferior al punto de fusión del azufre, es decir, a 80-115°C, preferiblemente a 80-90°C. Con este fin, puede usarse un condensador de azufre como se describe en el documento US-A-5 897 850, sin interferir con la continuidad del proceso. La retirada por debajo del punto de fusión del vapor de azufre del gas de proceso es considerablemente más eficaz que la condensación de azufre convencional que aplica temperaturas de salida de aproximadamente 125°C. La reducción de la pérdida de vapor de azufre conseguida de esta manera potencia la SRE global en un 0,13-0,25%. Sin embargo, la formación de azufre sólido o líquido en un lecho catalítico tiene desventajas técnicas. El procedimiento normal para retirar este azufre sólido o líquido del lecho de catalizador es una vaporización discontinua típicamente a un nivel de temperatura de 300-350°C. Esto significa funcionamiento discontinuo, corrosión por esfuerzo, carga de las tuberías y de la carcasa del convertidor, deterioro del catalizador y formación de polvo, válvulas de conmutación costosas y consumo de energía para aumentar la temperatura del convertidor, las tuberías y el catalizador hasta temperaturas elevadas.

## ES 2 334 323 B1

Por estas razones, una realización muy preferida de la invención se refiere a un proceso catalítico continuo, que evita la formación de azufre sólido o líquido en el lecho de catalizador.

5 Con el fin de mantener la parte catalítica del proceso de recuperación de azufre continua, el convertidor de oxidación selectiva catalítica debe hacerse funcionar por encima de su punto de condensación de azufre plano para evitar la acumulación de azufre líquido en los poros del catalizador. Se prefiere más una temperatura de operación ligeramente superior con el fin de mantener un margen 5-15°C superior del punto de condensación del azufre plano. Estas condiciones evitarán que la mayor parte de los poros del catalizador se rellenen con azufre líquido como resultado de la condensación por capilaridad. Como resultado, solo contendrán azufre líquido los poros con un diámetro de poro  
10 típicamente de 50-150 Å. De esta manera, se mantiene la actividad del catalizador.

Como se ha mencionado anteriormente, el gas de cola de la instalación de tipo Claus, es decir, la sección Claus aguas arriba de la etapa de hidrogenación, debe tener una concentración total de compuestos de azufre de menos del 0,8% en vol., expresada como S<sub>1</sub>. Esto implica una SRE elevada de la instalación de tipo Claus, típicamente  
15 de al menos el 97%, más preferiblemente de al menos el 98% y aun más preferiblemente de al menos el 98,5%, correspondiendo este último a instalaciones con oxidación selectiva como última etapa catalítica, con el fin de alcanzar una SRE global de al menos el 99,8%. Como un ejemplo, con una SRE de sección de Claus del 98% y un rendimiento de azufre en la etapa de oxidación selectiva final del 95%, las pérdidas de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> son el 5% del 2%, siendo del 0,10%. Con ciertas pérdidas del vapor de azufre, la SRE estará muy por encima del 99,8%.

20 Ahora se ilustrarán las condiciones de proceso para un proceso catalítico continuo en la siguiente realización con algunos datos cuantitativos.

El gas de proceso con un contenido de H<sub>2</sub>S del 0,30% en vol. y a una presión de 0,1 barg, y asumiendo que el  
25 H<sub>2</sub>S se oxidará completamente para dar azufre elemental y vapor de agua, de acuerdo con la ecuación (8), muestra un punto de condensación de azufre plano de 160°C.

Por consiguiente, la temperatura del fondo del lecho de catalizador del convertidor de oxidación selectiva debe ser de 165-175°C, aplicando un margen de 5-15°C por encima del punto de condensación de azufre plano. De esta  
30 manera, el vapor de azufre producido está contenido dentro del gas de proceso y se evita la acumulación en los poros del catalizador, haciendo posible de esta manera un proceso continuo.

Como el aumento de temperatura del convertidor es de aproximadamente 20°C como resultado de la oxidación exotérmica del H<sub>2</sub>S, la temperatura de entrada del convertidor de la oxidación selectiva en esta realización ilustrativa  
35 debe ser de 145-155°C. Esto representa la temperatura de entrada mínima para un proceso continuo. Un nivel mínimo de temperatura del convertidor de 145-155°C de entrada y 165-175°C de salida es ventajosa para mantener tan baja como sea posible la concentración de radicales de azufre sobre la superficie del catalizador. Los radicales de azufre se convierten fácilmente en SO<sub>2</sub> y por consiguiente reducirán el rendimiento del azufre de la oxidación selectiva.

El vapor de azufre producido en el convertidor de oxidación selectiva representa una eficacia de recuperación de  
40 aproximadamente el 0,8-3,0% y esta pérdida de azufre debe recuperarse por condensación y/o solidificación. Preferiblemente, estas pérdidas se reducen primero hasta aproximadamente el 0,2% mediante un último condensador de azufre convencional que funciona a 125°C que está justo por encima de la temperatura de solidificación del azufre. En el documento US-A-5 897 850 se describe un aparato conveniente para la posterior recuperación del azufre por debajo  
45 de 125°C. Este intercambiador de calor se refrigera con aire ambiental, permitiendo una temperatura de salida del gas de proceso de 80-115°C. El gas de proceso no debe enfriarse por debajo de su punto de condensación del vapor de agua, que normalmente está en el intervalo de 69-77°C para el gas de cola de Claus, que contiene vapor de agua al 30-35% en vol. y a una presión de 0-0,2 barg. Se forma azufre sólido en la parte superior de los tubos en forma de agujas de azufre monoclinico sólidas. Se requiere una regeneración periódica para mantener una temperatura de salida del  
50 gas de proceso de 80-115°C. Sin embargo, la regeneración se consigue simplemente aumentando la temperatura, por ejemplo, por presurización del aire que se encuentra al lado del intercambiador con una corriente a baja presión, por encima de 115°C, que es la temperatura de fusión del azufre monoclinico. Las agujas de azufre se fundirán rápidamente y fluirán a lo largo de las paredes de los tubos. Se obtiene un proceso totalmente continuo instalando un segundo intercambiador de calor en paralelo.

55 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere al procesamiento de corrientes secundarias que contienen H<sub>2</sub>S, vapor de azufre y oxígeno libre tales como aire de ventilación de un pozo de azufre, tanque de azufre o recipiente de desgasificación de azufre. También puede usarse aire de ventilación de otro origen dentro de la planta (u opcionalmente de otra planta) que tiene una composición comparable. Dicha corriente de aire de ventilación contiene normalmente menos de 1000 ppmv de H<sub>2</sub>S, típicamente en el orden de 300-800 ppmv, vapor de azufre en el orden de 200-600 ppmv (por ejemplo, aproximadamente 400 ppmv) de S, y oxígeno libre en el orden de 10-20% en vol. La pérdida de recuperación de azufre contenida en este aire de ventilación está en el orden del 0,03% para la capacidad de diseño de la planta de azufre, pero aumentará para la zona de reglaje) de la planta de azufre (pérdidas del 0,15% para la zona de reglaje de la planta del 20%). Esta corriente de aire de ventilación se dirige normalmente por medio de  
65 un eyector de corriente con una presión de descarga de menos de 0,1 barg hacia un incinerador para la oxidación de los componentes de azufre para dar SO<sub>2</sub>. Esto puede producir el problema de que se supere el nivel de SO<sub>2</sub> en el gas acumulado para plantas de azufre con un requerimiento de eficacia de recuperación próximo al 100%.

## ES 2 334 323 B1

Como alternativa, esta corriente puede dirigirse hacia el quemador principal Claus, pero técnicamente esto es difícil debido a que la presión es muy superior a la requerida -el aire de ventilación se emite normalmente desde los recipientes ventilados a presión atmosférica, y su presión tiene que aumentarse hasta la presión del quemador, típicamente 0,5-0,7 barg - y a la presencia de vapor de azufre que puede condensarse o solidificarse.

5

Además, la presencia de oxígeno libre impide que la corriente de aire de ventilación se dirija hacia un convertidor Claus catalítico, ya que el oxígeno libre desactivará el catalizador de Claus de alúmina por sulfatación.

En una realización de la presente invención, cuando la retirada del H<sub>2</sub>S del gas producto de la etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza mediante una etapa que comprende una etapa de oxidación selectiva, se suministra a la etapa de oxidación selectiva una corriente de ventilación (u otra corriente que comprende H<sub>2</sub>S, vapor de azufre y oxígeno libre), por ejemplo, mezclándola primero con la corriente que viene de la etapa de hidrogenación/hidrólisis. La presión en la etapa de oxidación selectiva es baja, típicamente de 0,1 barg, y el H<sub>2</sub>S se oxidará para dar vapor de azufre, el oxígeno libre no constituye un problema y realmente se requiere para la oxidación, y el vapor de azufre se retirará en la etapa de refrigeración final. El aire de ventilación puede reemplazar, al menos en parte, al aire de oxidación que se suministra normalmente por un ventilador de aire hacia la etapa de oxidación selectiva.

15

Como se ha mencionado, también es posible suministrar la corriente de ventilación (u otra corriente que comprende H<sub>2</sub>S, vapor de azufre y oxígeno libre) a las etapas de proceso aguas arriba de esta etapa de oxidación selectiva (por ejemplo, a la entrada de la etapa de hidrogenación/hidrólisis o a la entrada de la última etapa de oxidación de unidad Claus), pero generalmente esto se prefiere menos, debido a que la presión será superior en estas etapas de proceso.

20

El documento WO-A-94/11105 describe una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup> modificada en la que todo el H<sub>2</sub>S del gas de cola de Claus se convierte en SO<sub>2</sub>, seguido de hidrogenación de SO<sub>2</sub> para dar azufre elemental, y un proceso SCOT regular que incluye la hidrogenación completa para dar H<sub>2</sub>S. También se describe una unidad SUPERCLAUS<sup>®</sup> en la que el H<sub>2</sub>S del gas de cola de Claus se oxida selectivamente para dar azufre elemental, seguido de una etapa de reducción extra requerida para convertir el SO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>S, y un proceso SCOT regular que incluye la hidrogenación completa para dar H<sub>2</sub>S. El documento WO-A-94/11105 no sugiere oxidar selectivamente un gas de cola de Claus y someter directamente este producto oxidado a un proceso SCOT regular incluyendo hidrogenación completa para dar H<sub>2</sub>S y la separación del H<sub>2</sub>S que se encuentra en dicho gas producto de los otros componentes.

25

30

La presente invención se aclarará ahora por medio de la Figura 1.

En la Figura 1, se proporciona un suministro de gas ácido, que contiene H<sub>2</sub>S, a la unidad de recuperación de azufre 3 a través de la línea 1. El aire de combustión correspondiente se suministra a través de la línea 2, la corriente generada se descarga a través de la línea 4 y el azufre líquido producido se descarga a través de la línea 5. La eficacia de recuperación de azufre de la unidad 3 es de al menos el 97%. El gas de cola de la unidad 3 se dirige hacia el recalentador 7 a través de la línea 6, donde el gas de cola se calienta a la temperatura requerida por medio de gas combustible (línea 8) y aire de combustión (línea 9). El gas de cola calentado se dirige al convertidor de hidrogenación 11 a través de la línea 10. En el convertidor de hidrogenación 11, los componentes de azufre se hidrogenan y se hidrolizan para dar H<sub>2</sub>S con un catalizador adecuado, tal como un catalizador de cobalto-molibdeno. El gas de proceso caliente se dirige hacia el intercambiador de calor 13 a través de la línea 12.

40

El agua de suministro de la caldera se suministra a través de la línea 14 y la corriente generada se descarga a través de la línea 15. La desviación 16 se usa para cargar el gas de proceso caliente en el convertidor 20, controlándose el flujo del gas desviado caliente por la válvula de control de temperatura 17. De esta manera, se mantiene la temperatura de entrada requerida del convertidor 20.

45

En el gas de proceso que fluye a través de la línea 18 se suministra aire de oxidación selectiva a través de la línea 19. En el convertidor 20, se produce la oxidación selectiva del H<sub>2</sub>S para dar azufre.

50

El gas de proceso caliente se enfría en dos etapas en los intercambiadores de calor 21 y 22. El medio de refrigeración se suministra a través de las líneas 23 y 24 y se descarga a través de las líneas 25 y 26. El azufre condensado en el intercambiador 21 se descarga a través de la línea 27 a aproximadamente 125°C.

55

El gas de proceso se enfría adicionalmente (90°C) en el intercambiador 22 con aire. El azufre sólido que se encuentra en el interior del intercambiador 22 se retira periódicamente aumentando la temperatura por encima de la temperatura de fusión del azufre, y se descarga a través de la línea 28.

60

### Ejemplo 1

Se alimenta una unidad de recuperación de azufre con un suministro de gas ácido que contiene 100 kmol/h de H<sub>2</sub>S.

65

En la etapa térmica de Claus, que aplica tecnología de llama desnuda, se recuperan 60 kmol/h (1920 kg/h) a partir del gas de proceso, dando como resultado una SRE del 60%.

## ES 2 334 323 B1

Después de la primera etapa catalítica de Claus, se recuperan 30 kmol/h más (960 kg/h) de azufre, llevando la SRE acumulada hasta el 90%. Después de la segunda etapa catalítica de Claus, con una producción de otros 5,0 kmol/h (160 kg/h) de azufre, la SRE acumulada es del 95%. Aplicando tecnología SUPERCLAUS<sup>®</sup>, con otros 134 kg/h de producción de azufre, la SRE acumulada es del 99,2%. El azufre líquido contiene un 0,03% en peso de H<sub>2</sub>S y se desgasifica haciendo fluir aire a través del azufre, como se indica en el documento US-A-6 149 887.

El gas de cola SUPERCLAUS<sup>®</sup> se carga en una etapa de convertidor de hidrogenación. Después de calentar en un recalentador indirecto a 220°C, los componentes de azufre se hidrogenan/hidrolizan para dar H<sub>2</sub>S aplicando un tipo de catalizador CoMo. Además, la pequeña cantidad de exceso de oxígeno del 0,2% en vol., presente en el gas de cola de la etapa de convertidor SUPERCLAUS<sup>®</sup>, se hidrogena para dar vapor de agua con el exceso de hidrógeno presente en el gas de proceso. El gas de proceso abandona el convertidor de hidrogenación a una temperatura de 261°C, siendo el contenido de H<sub>2</sub>S en el gas de proceso de 0,3% en vol.

El gas producto del convertidor de hidrogenación se enfría en un intercambiador de calor a 220°C.

Al gas de proceso enfriado, con un flujo de 300 kmol/h, se le añaden 6,5 kmol/h de aire, aplicando una proporción molar de O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>S de 1,5:1. El aire es aire de ventilación de la unidad de desgasificación de azufre, que contiene 0,03 kmol/h de H<sub>2</sub>S y 0,004 kmol/h de vapor de azufre como S<sub>1</sub>.

Esta mezcla de gas se dirige al convertidor de oxidación selectiva, que contiene un catalizador de oxidación apropiado, donde el H<sub>2</sub>S se oxida para dar vapor de azufre elemental con un rendimiento del 95% con respecto al azufre. El gas de proceso abandona el convertidor de oxidación selectiva a 240°C.

El vapor de azufre se retira del gas de proceso en forma de azufre líquido en un condensador de azufre y en forma de azufre sólido en un intercambiador de calor 1, que se enfría con aire. En caso de que la temperatura de salida del gas de proceso aumente por encima de 90°C, se hace funcionar un intercambiador de calor paralelo 2 y el intercambiador de calor 1 se regenera aumentando la temperatura de la carcasa y la tubería por encima de la temperatura de fusión del azufre. El azufre sólido recogido se retira en forma de azufre líquido y se dirige hacia la cámara de azufre especializada. Una pérdida de SRE típica del vapor de azufre en un gas de proceso de 90°C supone el 0,01%.

Teniendo en cuenta ciertas pérdidas de vapor de azufre, la SRE global acumulada es del 99,95%.

### Ejemplo 2

Un convertidor de oxidación selectiva (el convertidor SUPERCLAUS<sup>®</sup> aguas abajo del segundo convertidor Claus) recibe gas de cola del convertidor Claus anterior. El contenido de H<sub>2</sub>S en el suministro de gas de proceso alcanza el 1,0% en vol., el contenido de SO<sub>2</sub> es del 0,08% en vol., el contenido de vapor de agua es del 30% en vol., el contenido de oxígeno es del 0,7% en vol. y el resto es nitrógeno. En el convertidor de oxidación selectiva, el H<sub>2</sub>S entrante se oxida para dar vapor de azufre. El contenido de oxígeno libre en el gas producto es del 0,2% en vol., que es significativamente inferior al aplicado normalmente, 0,5-1,0% en vol. A pesar de este bajo contenido en oxígeno, la conversión en azufre es del 94,5%.

### Ejemplo 3

Un convertidor de hidrogenación recibe gas de cola del convertidor de oxidación selectiva anterior. El contenido de H<sub>2</sub>S en el suministro de gas de proceso alcanza el 0,02% en vol., el contenido de SO<sub>2</sub> es del 0,12% en vol., el contenido de vapor de agua es del 30% en vol., el contenido de hidrógeno es del 3,0% en vol., el contenido de CO es del 0,5% en vol., el contenido de oxígeno es del 0,2% en vol. y el resto de nitrógeno. A una temperatura de entrada del convertidor de 220°C, no se detecta SO<sub>2</sub> en el gas producto.

### Ejemplo 4

Un convertidor de oxidación selectiva recibe gas de cola del convertidor de hidrogenación anterior. El contenido de H<sub>2</sub>S en el suministro de gas de proceso alcanza el 0,3% en vol. Se añade una cantidad de aire de tal forma que la concentración de oxígeno en el suministro de gas de proceso es del 0,5%. A pesar del bajo contenido de H<sub>2</sub>S del 0,3% en vol., la conversión en azufre es del 92,5%.

# ES 2 334 323 B1

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la recuperación de azufre a partir de gases que contienen azufre con una alta eficacia de recuperación de azufre de al menos el 99,8%, que comprende:
- tratar el suministro de gas ácido en una instalación de tipo Claus, para producir un gas de cola en el que la concentración total de compuestos de azufre es menor del 0,8% en vol., expresada como  $S_1$ , y la concentración del oxígeno libre es del 0,1-0,7% en vol.;
  - 10 - someter los compuestos de azufre del gas de cola de dicha instalación de tipo Claus a una etapa de hidrogenación/hidrólisis para producir un gas producto que comprende  $H_2S$ ; y
  - retirar el  $H_2S$  del gas producto.
- 15 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de retirada del  $H_2S$  de dicho gas producto comprende:
- oxidación selectiva del  $H_2S$  de dicho gas producto con un catalizador apropiado para dar azufre elemental en un convertidor de oxidación selectiva a una temperatura comprendida entre al temperatura de punto de condensación del agua y  $280^{\circ}C$ ; y
  - 20 - refrigerar el gas que sale de la etapa de oxidación selectiva a una temperatura de  $80-115^{\circ}C$ .
- 25 3. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas de cola de la instalación de tipo Claus tiene una concentración de oxígeno libre del 0,2-0,5% en vol.
4. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la última etapa catalítica de la instalación de tipo Claus es oxidación selectiva de  $H_2S$ .
- 30 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que está ausente la retirada de agua después de la etapa de hidrogenación/hidrólisis.
6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la proporción de  $H_2S/SO_2$  en el gas que abandona la instalación de tipo Claus es inferior a 1.
- 35 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2-6, en el que el convertidor de oxidación selectiva se hace funcionar por encima del punto de condensación de azufre plano.
- 40 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2-7, en el que el convertidor de oxidación selectiva se hace funcionar al menos  $5-15^{\circ}C$  por encima del punto de condensación de azufre plano.
9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de compuestos de azufre en el gas de cola de la instalación de tipo Claus, expresada como  $S_1$ , es menor del 0,5% en vol., preferiblemente menor del 0,3% en vol.
- 45 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de oxidación selectiva se realiza en un convertidor de lecho seco.
- 50 11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación/hidrólisis a una baja temperatura ( $200-250^{\circ}C$ ).
- 55 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza en presencia de un catalizador de hidrogenación/hidrólisis a una alta temperatura ( $280-330^{\circ}C$ ).
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2-12, en el que el gas producto del convertidor de oxidación selectiva se enfría en un intercambiador de calor.
- 60 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el intercambiador de calor se regenera periódicamente.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2-14, en el que el gas producto del convertidor de oxidación selectiva se enfría a  $80-90^{\circ}C$ .
- 65 16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2-15, en el que al menos una corriente que comprende  $H_2S$ , vapor de azufre y oxígeno libre se mezcla con el gas producto de la etapa de hidrogenación/hidrólisis.

## ES 2 334 323 B1

17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la corriente que comprende  $H_2S$ , vapor de azufre y oxígeno libre es una corriente de ventilación, tal como una corriente de ventilación de un pozo de azufre, tanque de azufre o recipiente de desgasificación de azufre.

5 18. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de hidrogenación/hidrólisis se realiza en presencia de un catalizador de cobalto-molibdeno.

19. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el gas producto de la etapa de hidrogenación se enfría a una temperatura de 180-210°C.

10 20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de retirada del  $H_2S$  de dicho gas producto se realiza de acuerdo con la etapa de retirada de  $H_2S$  en un proceso SCOT o BSR-Stretford, después de una etapa de retirada del agua.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

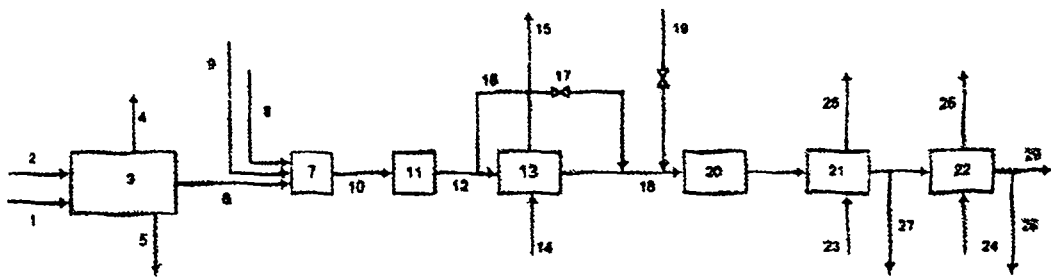


Figure 1



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 334 323

② Nº de solicitud: 200950012

③ Fecha de presentación de la solicitud: **21.09.2007**

④ Fecha de prioridad: **22.09.2006**

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D 53/86** (2006.01)  
**C01B 17/04** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2033800 T3 (VEG-GASINSTITUUT N.V.) 01.04.1993, columna 1, líneas 12-59; columna 3, líneas 23-36; ejemplo III.	1-20
X	US 5676921 A (HEISEL et al.) 14.10.1997, columna 3, líneas 64-67; columna 5, líneas 24-43; columna 6, línea 35 - columna 7, línea 56.	1-20
A	US 5352422 A (BRINK et al.) 04.10.1994, columna 8, líneas 25-54; reivindicación 1.	1-20
A	US 5607657 A (PHILIPPE et al.) 04.03.1997, columna 1, líneas 10-18; columna 8, línea 65 - columna 10, línea 4.	1-20
A	US 5897850 A (BORSBOOM et al.) 27.04.1999, columna 2, línea 41 - columna 3, línea 11; columna 10, línea 30 - columna 13, línea 64.	1-20
A	US 5185140 A (KVASNIKOFF et al.) 09.02.1993, columna 1, líneas 9-21; columna 9, línea 65- columna 11, línea 18.	1-20
A	US 3752877 A (BEAVON et al.) 14.08.1973, columna 2, líneas 25-37; figura 1.	1-20

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
28.01.2010

Examinador  
A. Urrecha Espluga

Página  
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01D, C01B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 28.01.2010

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-20	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SÍ</b>
	Reivindicaciones 1-20	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión:**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

**1. Documentos considerados:**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2033800 T3	01-04-1993
D02	US 5676921 A	14-10-1997

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento para recuperar azufre a partir de gases que contienen azufre con alta eficacia de recuperación.

El documento D01 divulga un proceso para recuperar azufre a partir de gases que lo contienen con una eficacia de recuperación del 99,8%, que comprende: tratar el suministro de gas ácido en una instalación tipo Claus en el que la última etapa de es una oxidación selectiva de H<sub>2</sub>S, someter los compuestos de azufre del gas de cola a una etapa de hidrogenación/hidrólisis a 280°C para producir un gas producto que comprende H<sub>2</sub>S sin retirar el agua posteriormente. Retirar el H<sub>2</sub>S del gas producto en un convertidor de oxidación selectiva de lecho seco a una temperatura de 230°C y refrigerar el gas que sale de la etapa de oxidación selectiva (columna 1, líneas 12-59; columna 3, líneas 23-36; ejemplo III).

El documento D02 divulga un proceso para recuperar azufre a partir de gases que lo contienen que comprende: tratar el suministro de gas ácido en una instalación tipo Claus, someter los compuestos de azufre del gas de cola a una etapa de hidrogenación/hidrólisis para producir un gas producto que comprende H<sub>2</sub>S en presencia de un catalizador Co-Mo, retirar el H<sub>2</sub>S del gas producto mediante una oxidación selectiva en un convertidor de oxidación selectiva a una temperatura entre 250-300°C (por encima del punto de condensación del azufre) y refrigerar el gas que sale de la etapa de oxidación selectiva (columna 3, líneas 64-67; columna 5, líneas 24-43; columna 6, línea 35-columna 7, línea 56).

El objeto técnico de la reivindicación 1 de la solicitud difiere de lo divulgado en los documentos D01 o D02 (considerados por separado) en que el gas a la salida de la instalación tipo Claus tiene una concentración de oxígeno libre de 0.1-0.7% vol.

La ventaja alegada de que con esta concentración de oxígeno libre se consigue la hidrogenación/hidrólisis completa y estable del H<sub>2</sub>S, sin desactivación del catalizador, no está adecuadamente avalada por datos en la descripción. En el estado de la técnica se utilizan los mismos catalizadores de Co-Mo para la hidrogenación/hidrólisis aunque no exista oxígeno libre en la corriente de alimentación y se alcanza el mismo efecto técnico en el proceso, esto es, una eficacia en la recuperación de azufre del 99,8%. Por tanto, no se puede reconocer actividad inventiva a las reivindicaciones 1 y 3 de la solicitud (Art.8 LP).

Las reivindicaciones dependientes 2 y 4-20, relativas a las condiciones de proceso, no contienen ninguna característica que, en combinación con las características de las reivindicaciones de las que dependen, cumplan la exigencia establecida respecto a actividad inventiva ya que solo reflejan ligeras variantes del proceso que se consideran dentro del alcance de la práctica habitual del experto en la materia (ver documentos D01-D07 citados en el IET, en particular, las partes señaladas de los mismos.) (Art 8LP).