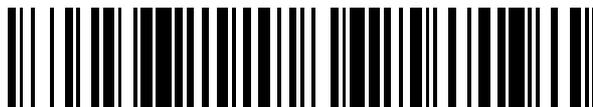


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 664**

21 Número de solicitud: 201330587

51 Int. Cl.:

B01J 23/75 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01)

C01B 17/04 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

B01D 53/48 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.04.2013

30 Prioridad:

23.04.2012 ES 12070270 ES

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.10.2013

71 Solicitantes:

**REPSOL, S.A. (100.0%)
C/ Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**MALANGO, Tomás M.;
ZAFRA, María Dolores y
ROLDÁN, Rafael**

74 Agente/Representante:

ZEA CHECA, Bernabé

54 Título: **Catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre**

57 Resumen:

Catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre.

La presente invención se refiere a un catalizador soportado para la oxidación selectiva de compuestos de azufre del gas de cola del proceso Claus o corrientes de composición equivalente a azufre elemental o a dióxido de azufre (SO₂). Es también objeto de la presente invención, un procedimiento de preparación de un catalizador de este tipo, así como el proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental que emplea el catalizador de la invención, así como el procedimiento de incineración catalítica del gas de cola del proceso Claus que emplea el catalizador de la presente invención.

ES 2 426 664 A1

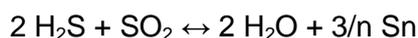
DESCRIPCIÓN

Catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre.

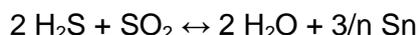
La presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental y/o a SO₂ que comprende un material catalíticamente activo soportado sobre un material de soporte; un procedimiento de preparación de dicho catalizador, así como su uso en un proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental y en un proceso de incineración catalítica a SO₂.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Uno de los métodos mejor conocidos para convertir sulfuro de hidrógeno en azufre elemental no perjudicial es el denominado proceso Claus. En dicho proceso, primero se hace entrar en combustión aproximadamente un tercio del H₂S alimentado, en virtud de lo cual se forma SO₂. Gracias a las condiciones de combustión, se queman también la mayoría de las sustancias contaminantes orgánicas de la corriente gaseosa. El H₂S residual reacciona con el SO₂ formado, primero térmicamente y, después, en presencia de un catalizador para formar agua y azufre elemental, de acuerdo con la siguiente reacción:



No obstante, en el proceso Claus, el H₂S no se convierte cuantitativamente en azufre elemental, principalmente como resultado del carácter de equilibrio de la reacción de Claus:



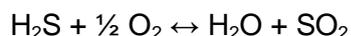
Es conocida la necesidad de reducir las emisiones a la atmósfera de compuestos de azufre procedentes de las plantas de recuperación de azufre. Para ello, se han desarrollado diversos procesos de tratamiento del gas de cola de los procesos de recuperación de azufre. Estos procesos se engloban fundamentalmente en tres: hidrogenación de compuestos de azufre y absorción con amina del sulfuro de hidrógeno (H₂S), procesos Claus en fase líquida y procesos de oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental.

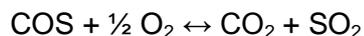
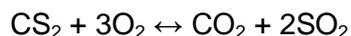
Los procesos de oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental transcurren de acuerdo con la siguiente reacción



en presencia de un contenido residual de H₂O y SO₂.

Es también conocida la incineración catalítica de los compuestos de azufre a SO₂, particularmente del H₂S remanente en el gas de cola del proceso Claus. Las cuatro reacciones principales que tienen lugar en la incineración catalítica del gas de cola del proceso Claus son:





En el proceso SuperClaus, de acuerdo con la patente de Comprimo B.V. EP242006, el H₂S se separa del gas de proceso Claus sobre un catalizador sólido por oxidación para obtener vapor de azufre. El catalizador comercial generalmente utilizado contiene óxido de hierro como fase activa. El catalizador es altamente selectivo a la oxidación directa de H₂S y convierte más del 80% a azufre elemental. Se forma poco SO₂, aún en presencia de exceso de aire, ocurriendo una ligera reacción Claus en sentido inverso debido a la baja sensibilidad del catalizador al agua, así mismo no hay oxidación de CO y H₂, tampoco hay formación de COS y CS₂.

Por otro lado, se han descrito catalizadores para llevar a cabo la incineración catalítica del gas de cola o conversión residual de los compuestos de azufre en SO₂ antes de su salida por la chimenea. Estos catalizadores están basados en óxidos de vanadio o con un contenido de 3% Bi y 1% Cu en forma de sulfatos soportados sobre alúmina.

En el artículo DAVYDOV, A., et al. "Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides". *Applied Catalysis A: General*. 2003, vol.244, no.1, p.93-100, se estudia la actividad catalítica de diversos óxidos metálicos en la reacción de Claus y en la oxidación de H₂S. Los catalizadores estudiados consisten en óxidos metálicos no soportados.

Además, son conocidos catalizadores para diferentes aplicaciones donde la fase catalíticamente activa es un óxido de cobalto. Así, en el artículo HIDEAKI, HAMADA, et al. "Role of supported metals in the selective reduction of nitrogen monoxide with hydrocarbons over metal/alumina catalysts". *Catalysis Today*. 1996, vol.29, no.1-4, p.53-57., se describe el efecto de un catalizador para la reducción de monóxido de nitrógeno, donde dicho catalizador consta de CoO/Al₂O₃ o FeO/Al₂O₃. Se indica que la alúmina empleada es una alúmina de área superficial de 189 m²/g, pero sin embargo no se aportan detalles acerca de otras características fundamentales que caracterizan al catalizador como el diámetro medio de poro, volumen de poros o la presión de rotura. En el artículo JANSSON, J. "Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃." *Journal of Catalysis*. 2000, vol.194, no.1, p.55-60. , se describe el empleo de un catalizador de Co₃O₄/γ-Al₂O₃ para la oxidación catalítica de CO a temperatura ambiente. En el artículo GARBOWSKI, E., et al. "Catalytic properties and surface states of cobalt-containing oxidation catalysts". *Applied Catalysis*. 1990, vol.64, no.1-2, p.209-24. , se describe la oxidación catalítica de CH₄ sobre varios catalizadores consistentes en Co₃O₄ depositados sobre varios soportes del tipo Al₂O₃.

Así, sigue existiendo la necesidad de disponer de un catalizador que presente una actividad y selectividad mejoradas respecto a los datos reportados por los catalizadores disponibles, que permitan alcanzar rendimientos adecuados, reduciendo las condiciones de temperatura de operación con el consiguiente beneficio industrial, en términos principalmente de eficiencia energética, que dicha reducción supone.

EXPLICACIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre, que comprende un material catalíticamente activo soportado sobre un material de soporte, donde el material de soporte comprende un óxido de aluminio (alúmina), un óxido de silicio (sílice), un óxido mixto de aluminio y silicio (aluminosilicato) o mezclas de los

mismos; y donde el material catalíticamente activo consiste en óxido de cobalto, el cual está soportado sobre dicho material de soporte.

5 El catalizador de acuerdo con la presente invención, presenta una superficie específica, medida por porosimetría de nitrógeno según la norma ASTM D-3663 (año 2003) y consistente en determinar la superficie específica de un catalizador o soporte midiendo la presión necesaria para adsorber un volumen de nitrógeno establecido, comprendida desde 10 a 150 m²/g, preferiblemente desde 20 a 140 m²/g; un volumen de poros, medido con porosimetría de intrusión de mercurio, según la norma ASTM D-4284 (año 2003) y consistente en determinar la distribución de volúmenes de poro de catalizadores en relación con los diámetros aparentes de la entrada de dichos poros mediante la medición del volumen de mercurio introducido en los mismos a distintos niveles de presión exterior, comprendido desde 0,05 a 10 cc/g, preferiblemente 0,1 a 5 cc/g; el diámetro medio de poro, medido igualmente con porosimetría de intrusión de mercurio, según la norma ASTM D-4284 (año 2003) está comprendido desde 2 a 50 nm, preferentemente desde 5 a 40 nm; y presenta una presión de rotura, medida según la norma ASTM D-4179 (año 2002) consistente en situar una partícula de una muestra representativa entre dos superficies planas y medir la fuerza de compresión aplicada para su rotura, superior a 3 Kp, preferentemente superior a 5 Kp.

20 El volumen de poros refleja la cantidad de espacio hueco que existe en el catalizador. La superficie específica de un soporte refleja el área activa o disponible para la deposición de una fase activa que presenta dicho soporte. La determinación de ambos se realiza mediante porosimetría y dependiendo del fluido que se utilice se incluirán poros de mayor o menor tamaño. Para muestras con poros en el rango de microporos (diámetro <2nm), este volumen (y su correspondiente distribución de tamaños) se obtiene mediante isothermas de adsorción de nitrógeno. Para determinar la distribución de tamaños de poros y su volumen en el rango de la meso y macroporosidad (diámetro 2-50 nm y >50nm respectivamente) se recurre a la porosimetría de mercurio. Con la porosimetría de mercurio también se determina el diámetro de poros. El método empleado en la porosimetría de mercurio para determinar el volumen y diámetro de poros sigue la norma ASTM D-4284. La superficie específica se obtiene mediante porosimetría de nitrógeno aplicando el método BET. El método empleado en la porosimetría de nitrógeno para determinar la superficie específica sigue la norma ASTM D-3663.

35 La presión de rotura determina la presión que hay que ejercer (por unidad de longitud) para romper una partícula de catalizador sin aplastarla. Se utiliza básicamente para catalizadores con formas de bolas, briquetas, extruidos, monolitos, etc. Se determina mediante un método basado en la norma ASTM D-4179.

40 Entre los compuestos de azufre que son susceptibles de ser oxidados de manera selectiva en presencia del catalizador de la presente invención se pueden mencionar de modo preferido a aquellos que están presentes en el gas natural, un gas proveniente de refinería, un gas de síntesis, un gas de cola de un proceso de recuperación de azufre, como por ejemplo el gas de cola del proceso Claus, o un gas proveniente de una oxidación parcial anterior de un gas relativamente rico en H₂S en el que se oxidó una porción sustancial de H₂S a azufre elemental seguido de la separación de la misma de dicho azufre elemental.

45 Así, entre los compuestos de azufre cuya oxidación selectiva es llevada a cabo en presencia del catalizador de la presente invención se encuentran el sulfuro de hidrógeno (H₂S), el sulfuro de carbonilo (COS) y el disulfuro de carbono (CS₂).

Además del óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido mixto de aluminio y silicio o mezcla de los mismos, el material de soporte del catalizador puede comprender un aglutinante o aglomerante. Si bien su presencia no es esencial para la preparación de los catalizadores de acuerdo con la presente invención, de acuerdo con una realización dicho aglutinante o aglomerante puede estar presente en una cantidad comprendida desde 0% a 99%, preferentemente en una cantidad desde 0% a 20%, siendo particularmente preferida una cantidad desde 0% a 10% en peso, respecto al peso total del material de soporte. En una realización particular, el material de soporte comprende un aglutinante o aglomerante en una cantidad comprendida desde 1% a 10% en peso, respecto al peso total del material de soporte. Entre los aglutinantes que pueden ser empleados en el conformado del material de soporte, de acuerdo con la presente invención, se pueden mencionar materiales como alúmina, sílice, o arcilla natural, como el caolín o la bentonita.

El empleo de aglutinantes en el conformado del material de soporte de acuerdo con la presente invención resulta especialmente útil en el caso de materiales de soporte del tipo óxido de silicio.

Tal como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el único material catalíticamente activo soportado en el material de soporte presente en el catalizador, es óxido de cobalto, el cual puede existir como diferentes fases, en forma de óxido de cobalto (II) (CoO), óxido de cobalto (III) (Co₂O₃), óxido de cobalto (II, III) (Co₃O₄), y otras fases menos estables como el oxihidróxido de cobalto (CoO(OH)) u otro óxido de cobalto (CoO₂). También puede existir mezcla de los mismos en un mismo material. En una realización particular, el material catalíticamente activo es una mezcla de CoO y Co₃O₄ en una relación de entre 10 : 1 a 1 : 10 en peso.

La cantidad de óxido de cobalto (material catalíticamente activo) soportado en el material de soporte del catalizador de acuerdo con la presente invención, está comprendida desde 0,05% a 5% en peso, preferiblemente desde 0,1% a 2%. Dicho porcentaje indica la cantidad de metal (Co) en base al peso total del material de soporte.

Las ventajas fundamentales de soportar la fase activa (óxido de cobalto) sobre un soporte son la dispersión de la fase activa, que permite mejorar la selectividad del catalizador, y la resistencia mecánica.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el material de soporte comprende un óxido de aluminio (alúmina), un óxido de silicio (sílice), un óxido mixto de aluminio y silicio (aluminosilicato) o mezclas de los mismos, y opcionalmente puede contener otros materiales que permitan conformar adecuadamente dicho material de soporte para la preparación del catalizador.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de soporte se selecciona entre el grupo formado por al menos un aluminosilicato natural, al menos una alúmina y mezclas de los mismos. Según una realización particular, el material de soporte es un óxido mixto de aluminio y silicio (aluminosilicato), siendo preferentemente dicho aluminosilicato una zeolita natural. Según otra realización particular, el material de soporte es un óxido de aluminio (alúmina).

Según otra realización particular, el material de soporte es una mezcla de al menos una zeolita natural y al menos una alúmina. Siendo particularmente preferido, cuando el material de soporte es una zeolita natural o una alúmina.

Así, de acuerdo con una realización particular de la presente invención, el material de soporte es una zeolita natural. Por lo tanto, según dicha realización, el material de soporte consiste únicamente en una zeolita natural, opcionalmente en presencia de un adyuvante,

preferentemente un aglutinante, no conteniendo ninguna alúmina como material de soporte adicional.

De acuerdo con una realización preferida, cuando el material de soporte es una zeolita natural, ésta es seleccionada entre analcita, cabasita, ferrierita, laumontita, gismondita, epistilbita, erionita, clinoptilolita, heulandita, natrolita, phillipsita, hormatoma, mordenita, morolenita, thomsonita y estilbita; siendo particularmente preferida la clinoptilolita.

El término clinoptilolita tal como se entiende en el contexto de la presente invención se refiere a tres especies distintas, o mezcla de ellas:



De acuerdo con una realización más preferida, el material de soporte comprende una mezcla de las tres especies antes citadas.

Una realización particular de la presente invención se refiere a un catalizador para la oxidación selectiva de compuestos que contienen azufre que comprende:

- un material de soporte que comprende una zeolita natural, la cual de modo preferido es seleccionada entre analcita, cabasita, ferrierita, laumontita, gismondita, epistilbita, erionita, clinoptilolita, heulandita, natrolita, phillipsita, hormatoma, mordenita, morolenita, thomsonita y estilbita; siendo particularmente preferida la clinoptilolita; donde dicho material de soporte no contiene ninguna alúmina;

- un material catalíticamente activo que consiste en óxido de cobalto, el cual está soportado sobre dicho material de soporte; siendo el óxido de cobalto seleccionado entre CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO_2 , $\text{CoO}(\text{OH})$, o mezcla de los mismos, preferentemente es una mezcla de CoO y Co_3O_4 , más preferentemente una mezcla de CoO y Co_3O_4 en una relación en peso entre 10:1 a 1:10; y

donde el catalizador presenta las siguientes propiedades:

- una superficie específica medida con porosimetría de nitrógeno, según la norma ASTM D-3663, comprendida desde 10 a 150 m^2/g , preferiblemente desde 20 a 140 m^2/g ;

- un volumen de poros, medido con porosimetría de intrusión de mercurio, según la norma ASTM D-4284, comprendido desde 0,05 a 10 cc/g , preferiblemente 0,1 a 5 cc/g ;

- un diámetro medio de poro, determinado mediante porosimetría de nitrógeno, según la norma ASTM D-4284, comprendido desde 2 a 50 nm, preferentemente desde 5 a 40 nm y

- una presión de rotura, determinada según la norma ASTM D-4179, superior a 3 Kp, preferentemente superior a 5 Kp.

De acuerdo con otra realización preferida, el material de soporte es una alúmina. Preferentemente, dicho material de soporte comprende al menos una alúmina seleccionada entre las formas α -, χ -, η -, δ -, κ -, θ -, γ -, ψ -, y ρ -alúmina. Siendo particularmente preferida la forma θ -alúmina (theta-alúmina).

Una realización particular de la presente invención se refiere a un catalizador que comprende alúmina como material de soporte y un material catalíticamente activo que consiste en óxido de cobalto, el cual está soportado sobre dicho material de soporte; siendo el óxido de cobalto seleccionado entre CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , CoO_2 , $\text{CoO}(\text{OH})$, o mezcla de los mismos, preferentemente es una mezcla de CoO y Co_3O_4 , más preferentemente una mezcla de CoO y Co_3O_4 en una relación en peso de entre 10:1 a 1:10; donde el catalizador presenta las siguientes propiedades:

- 5 - una superficie específica medida con porosimetría de nitrógeno, según la norma ASTM D-3663, comprendida desde 10 a 150 m^2/g , preferiblemente desde 20 a 140 m^2/g ;
- 10 - un volumen de poros, medido con porosimetría de intrusión de mercurio, según la norma ASTM D-4284, comprendido desde 0,05 a 10 cc/g , preferiblemente 0,1 a 5 cc/g ;
- 15 - un diámetro medio de poro, determinado mediante porosimetría de nitrógeno, según la norma ASTM D-4284, comprendido desde 2 a 50 nm, preferentemente desde 5 a 40 nm y
- una presión de rotura, determinada según la norma ASTM D-4179, superior a 3 Kp, preferentemente superior a 5 Kp.

Los catalizadores de la presente invención presentan una actividad (conversión de compuestos de azufre, principalmente H_2S) superior y una selectividad similar a los alcanzados por los catalizadores descritos en la bibliografía, tanto para la reacción de oxidación de compuestos de azufre (principalmente H_2S) a azufre elemental (presentando una elevada conversión a azufre elemental y baja actividad en la reacción Claus inversa), como para la reacción de incineración catalítica de compuestos de azufre (principalmente H_2S , COS y CS_2) a SO_2 .

El empleo de los catalizadores de la presente invención permite lograr rendimientos a azufre superiores a los de los catalizadores existentes, que consisten en compuestos de hierro y cromo con un metal alcalino como promotor y soportado sobre α -alúmina o sílice, según se describe en la patente US5814293, operando a temperaturas por debajo del catalizador comercial descrito en dicha patente. Esto supone una mejora de la eficiencia energética del proceso al reducir la necesidad de calentamiento del gas de cola antes de su ingreso en el reactor.

Por otro lado, los catalizadores de la presente invención presentan una resistencia mecánica adecuada, así como una resistencia a las desactivaciones más frecuentes en estos procesos (térmica, hidrotérmica y sulfuración).

El empleo del catalizador de acuerdo con la presente invención en la oxidación selectiva de compuestos de azufre presentes en una corriente gaseosa, permite llevar a cabo de forma ventajosa la oxidación selectiva de gases de cola del proceso Claus que contienen sulfuro de hidrógeno.

Además de una selectividad elevada, el proceso se puede llevar a cabo sin la reducción o eliminación del agua presente en la corriente gaseosa antes de la oxidación; pudiéndose llevar a cabo el proceso de oxidación con contenidos de agua de hasta 30%.

En principio, los catalizadores según la presente invención se pueden preparar aplicando métodos conocidos para la preparación de catalizadores sobre soporte. Preferiblemente, el material catalíticamente activo, óxido de cobalto, es soportado mediante impregnación sobre el material de soporte.

5 Un método de preparación del catalizador de la presente invención comprende la impregnación de una solución de una sal precursora de cobalto sobre la superficie de una material de soporte que comprende óxido de aluminio y/o silicio, seguido del secado y calcinación del material de soporte.

10 De acuerdo con una realización preferida, se emplea una sal precursora de cobalto seleccionada entre acetato de cobalto, nitrato de cobalto y citrato de cobalto. Según otra realización de la presente invención, la calcinación del material de soporte tras su impregnación con la solución de una sal de cobalto se lleva a cabo a una temperatura comprendida desde 250 a 450 °C.

La calcinación se lleva a cabo preferentemente desde 250 a 400°C y más preferentemente desde 280 a 350°C

15 De acuerdo con una realización particular de la presente invención, los catalizadores se preparan por impregnación durante al menos 30 minutos con solución de una sal precursora de cobalto, sobre un soporte conformado, de tamaño desde 1 a 7 mm.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, ésta proporciona un procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos que contienen azufre, en particular sulfuro de hidrógeno, en azufre elemental, con el uso del catalizador según la invención.

20 De acuerdo con este método se oxida sulfuro de hidrógeno, directamente en azufre elemental, pasando una corriente gaseosa que contiene compuestos de azufre, junto con una corriente gaseosa que contiene oxígeno, sobre el catalizador de acuerdo con la presente invención, a temperatura elevada; tras el proceso de oxidación catalítica se recupera un efluente gaseoso con un contenido reducido en H₂S.

25 En el proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre a azufre elemental de acuerdo una realización particular de la presente invención, la corriente gaseosa que contiene dichos compuestos de azufre es un gas natural, un gas proveniente de refinería, un gas de síntesis, un gas de cola de un proceso de recuperación de azufre, como por ejemplo el proceso Claus, o un gas proveniente de una oxidación parcial anterior de un gas relativamente rico en H₂S en el que se oxidó una porción sustancial de H₂S a azufre elemental seguido de la separación de la misma de dicho azufre elemental.

De acuerdo con una realización particular, del proceso de oxidación de compuestos de azufre a azufre elemental, dicha corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre comprende desde 0,01 a 4 % en peso de H₂S, preferiblemente desde 0,1 a 2% en peso de H₂S, siendo más preferido desde 0,5 a 1,5% en peso.

35 El proceso de oxidación de compuestos de azufre en azufre elemental, se lleva a cabo por combustión catalítica del gas que contiene sulfuro de hidrógeno con oxígeno o un gas conteniendo una cantidad adecuada de oxígeno para que la relación molar del oxígeno a sulfuro de hidrógeno está comprendida desde 1 a 5, preferiblemente desde 1 a 3.

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, en dicho proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en azufre elemental, la temperatura de entrada al lecho del catalizador está comprendida desde 150 a 240 °C, preferiblemente desde 155 a 200 °C, siendo particularmente preferida una temperatura comprendida desde 170 a 195 °C. En cuanto a la temperatura de salida, ésta será desde 35 a 90°C superior a la de entrada.

En dicho proceso, el reactor operará con una velocidad espacial, GHSV (gas hourly space velocity), comprendida desde 500 a 2000 l/h. Dicha velocidad espacial, GHSV, se define como el cociente entre el volumen de gas de alimentación en Nm³/h y el volumen de catalizador en m³. Además, el reactor operará a una presión comprendida desde 0,01 a 10 bar·g, preferentemente desde 0,05 a 1 bar g, más preferentemente desde 0,05 a 0,25 bar g.

Según una realización particular del proceso de oxidación de compuestos de azufre en azufre elemental según la presente invención, la calidad de la carga presentará los siguientes valores:

- desde 0,01 a 4% de H₂S; preferentemente desde 0,5 a 1,5 %;
- 10 desde 0,01 a 5% O₂, preferentemente desde 1 a 3 %
- desde 0,01 a 1% SO₂, preferentemente desde 0,2 a 0,5 %
- desde 0,01 a 5% CO₂, preferentemente desde 0,5 a 2 %
- desde 0,01 a 3% CO, preferentemente desde 0,1 a 1 %
- desde 0,01 a 10% H₂, preferentemente desde 2,5 a 5 %
- 15 desde 10 a 50% H₂O, preferentemente desde 25 a 35 %
- resto N₂.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en azufre elemental se lleva a cabo con una corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre que comprende desde 0,01 a 4% de H₂S; y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa al lecho del catalizador conteniendo los compuestos de azufre, está comprendida desde 150 a 240 °C con el fin de convertir al menos una parte del H₂S presente en dicha corriente gaseosa a azufre elemental.

El proceso presenta de modo preferido un rendimiento superior al 50 %, más preferiblemente superior al 60 %, superior al 75%, superior al 80 %, siendo particularmente preferido un rendimiento superior al 90 %.

En una realización preferida del proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en azufre elemental de acuerdo con la presente invención, la corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre es un gas de cola del proceso Claus.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, ésta proporciona un método para la oxidación (incineración) catalítica de compuestos de azufre, preferentemente H₂S, COS y CS₂, a SO₂ (incineración a SO₂), con el uso del catalizador según la invención.

De acuerdo con una realización particular, del proceso de oxidación de compuestos de compuestos de azufre a SO₂, dicha corriente gaseosa que contiene compuestos de azufre comprende desde 0,01 a 4 % de H₂S, preferiblemente desde 0,05 a 3% de H₂S, siendo más preferido desde 0,05 a 1,5%.

De acuerdo con dicho método de incineración catalítica de compuestos de azufre a SO₂, el proceso puede llevarse a cabo a una temperatura de entrada comprendida desde 210 a 400 °C, preferiblemente desde 240 a 350 °C.

En dicho proceso de incineración catalítica de compuestos de azufre a SO₂, el reactor operará con GHSV comprendido desde 500 a 10000 l/h, preferentemente desde 1000 y 5000 l/h; una presión de desde 0,01 a 10 bar·g, preferentemente desde 0,01 a 1 bar g. Según una realización particular del proceso de incineración catalítica de compuestos de

azufre a SO₂ según la presente invención, la calidad de la carga presentará los siguientes valores:

- desde 0,01 a 4% de H₂S; preferentemente desde 0,05 a 1,5 %;
- desde 0,01 a 5% O₂, preferentemente desde 1 a 3 %
- 5 desde 0,01 a 2% SO₂, preferentemente desde 0,3 a 0,8 %
- desde 0,01 a 5% CO₂, preferentemente desde 0,5 a 2 %
- desde 0,01 a 3% CO, preferentemente desde 0,1 a 1 %
- desde 0,01 a 10% H₂, preferentemente desde 2,5 a 5 %
- desde 10 a 50% H₂O, preferentemente desde 25 a 35 %
- 10 resto N₂.

De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho proceso de incineración catalítica tiene lugar de manera selectiva, donde la formación de SO₃ tiene lugar en una cantidad inferior al 0,05 %, preferiblemente menor al 0,01 %.

- 15 De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho proceso de incineración catalítica de compuestos de azufre a SO₂ se lleva a cabo con una corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre que comprende desde 0,01 a 4 % de H₂S; y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa conteniendo los compuestos de azufre está comprendida desde 210 a 400 °C con el fin de convertir al menos una parte del compuestos de azufre presente en dicha corriente gaseosa a SO₂. Preferentemente, la corriente gaseosa
- 20 conteniendo compuestos de azufre que comprende desde 0,05 a 1,5% de H₂S; y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa conteniendo los compuestos de azufre está comprendida desde 240 a 350 °C El proceso presenta de modo preferido un rendimiento a SO₂ superior al 70 %, más preferiblemente superior al 80%, superior al 90%, siendo particularmente preferido un rendimiento superior al 95%.

- 25 En una realización preferida del proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en azufre elemental de acuerdo con la presente invención, la corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre proviene de un gas resultante de una oxidación parcial anterior de un gas relativamente rico en H₂S en el que se oxidó una porción sustancial de H₂S en azufre elemental seguido de la separación de la misma de dicho azufre elemental. Preferiblemente,
- 30 dicha oxidación parcial anterior se lleva a cabo poniendo en contacto una corriente gaseosa que contiene los compuestos de azufre con una corriente gaseosa que contiene oxígeno en presencia de un catalizador de acuerdo con la presente invención.

- 35 Según una realización del proceso de incineración catalítica de compuestos de azufre a SO₂, dicho gas relativamente rico en H₂S es un gas natural, un gas proveniente de refinería, un gas de síntesis, un gas de cola de un proceso de recuperación de azufre, como por ejemplo el proceso Claus.

- 40 De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, ésta proporciona un proceso para la reducción de sulfuro de hidrógeno de una corriente gaseosa, caracterizado porque comprende someter dicha corriente gaseosa a un proceso Claus y posteriormente someter el gas de cola de dicho proceso Claus a un proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre, tal como se han descrito anteriormente, en presencia del catalizador de la presente invención.

Definiciones

5 Dentro del marco de la invención se entiende como área superficial específica (BET), el área superficial tal como define en S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309. Se ha determinado mediante porosimetría de nitrógeno según la norma ASTM D-3663.

El volumen de poro indica el espacio hueco existente en los poros de catalizador. El volumen de poro se determinó aplicando porosimetría de mercurio según la norma ASTM D-4284.

10 El diámetro medio de poro es el promedio del diámetro de los poros del catalizador. Se ha determinado mediante porosimetría de mercurio según la norma ASTM D-4284.

La presión de rotura indica la presión que hay que ejercer (por unidad de longitud) para fragmentar una partícula de catalizador sin aplastarla. Se determina siguiendo el procedimiento indicado en la norma ASTM D-4179.

El término conversión hace referencia a:

$$15 \quad \text{Conversión} = \frac{[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{entrada}} - (\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{salida}}]}{(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{entrada}}}$$

El término selectividad a azufre se refiere a:

$$\text{Selectividad a S} = 1 - \frac{[(\text{SO}_2)_{\text{salida}} - (\text{SO}_2)_{\text{entrada}}]}{[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{entrada}} - (\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{salida}}]}$$

20 El término selectividad a SO₂ se refiere a:

$$\text{Selectividad a SO}_2 = \frac{[(\text{SO}_2)_{\text{salida}} - (\text{SO}_2)_{\text{entrada}}]}{[(\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{entrada}} - (\text{H}_2\text{S} + \text{COS} + \text{CS}_2)_{\text{salida}}]}$$

Mientras que el término rendimiento a azufre se refiere a:

$$25 \quad \text{Rendimiento a S} = \text{Conversión} \times \text{Selectividad a S}; \quad \text{Rendimiento a SO}_2 = \text{Conversión} \times \text{Selectividad a SO}_2$$

30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

EJEMPLOS

Ejemplo 1. Preparación del catalizador

35 a. Se tomaron 650 Kg de alúmina, los cuales fueron impregnados durante 30 minutos con una solución acuosa de acetato de cobalto, de una concentración suficiente como para obtener la riqueza final deseada. Posteriormente se procedió al escurrido y secado con paso de aire, a una temperatura de 170°C durante cuatro horas. Tras el proceso de secado se sometió de nuevo a un tratamiento térmico en horno de calcinación, de 300°C durante cuatro
40 horas más, quedando así preparado el catalizador para su uso.

5 b. Se tomaron 800 Kg de una zeolita natural, clinoptilolita o mordenita, previamente calcinadas a 300°C durante 4 horas, las cuales fueron impregnadas durante 30 minutos con una solución acuosa de acetato de cobalto, de una concentración suficiente como para obtener la riqueza final deseada. Posteriormente se procedió al escurrido y secado con paso de aire, a una temperatura de 170°C durante cuatro horas. Tras el proceso de secado se sometió de nuevo a un tratamiento térmico en horno de calcinación, de 300°C durante cuatro horas más, quedando así preparado el catalizador para su uso.

Ejemplo 2. Proceso H₂S a S

10 En todos los casos se alimentó un gas que contenía 1% de H₂S, 2% de O₂, 0,35% de SO₂ y resto N₂ en base seca y un 25% adicional de agua.

Se sometió a una corriente que contenía H₂S a un proceso de oxidación catalítica para su conversión en azufre elemental en presencia del catalizador previamente obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados.

a. Con óxido de cobalto soportado en theta-Alúmina

15

Ejemplo 2.a				
GHSV (h ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
T (°C)	225	230	235	240
Conversión (%)	88,2	85,5	91,6	93,2
20 Selectividad (%)	77,2	83,8	86,9	67,5
Rendimiento S (%)	68,1	71,6	79,6	62,9

b. Con óxido de cobalto soportado en Clinoptilolita

25

Ejemplo 2.b					
GHSV (h ⁻¹)	1000	1000	1000	1000	2000
T (°C)	220	225	230	235	225
Conversión (%)	77,3	71,0	94,1	94,7	64,6
30 Selectividad (%)	91,7	94,7	98,9	90,7	89,9
Rendimiento S (%)	70,9	94,2	93,1	85,9	58,1

Ejemplo 3. Ejemplo comparativo del proceso H₂S a S

35 a. Catalizador comercial de óxido de hierro sobre alúmina (Catalysis Today, 16 (1993), 263-271)

5

Ejemplo 3.a	
GHSV (h ⁻¹)	1000
T (°C)	225 - 275
Rendimiento S (%)	80 – 90%

b. Sólo Clinoptilolita

10

Ejemplo 3.b			
GHSV (h ⁻¹)	1000	1000	1000
T (°C)	245	255	265
Conversión (%)	82,5	86,5	88,6
Selectividad (%)	52,1	81,3	92,2
Rendimiento S (%)	48,2	78,5	90,9

15

Ejemplo 4. Proceso de incineración a SO₂

20 Se alimentó un gas que contenía 1% de H₂S, 2% de O₂, 0,35% de SO₂ y resto N₂ en base seca y un 25% adicional de agua.

Se sometió dicha corriente a un proceso de incineración catalítica para su conversión en azufre elemental en presencia del catalizador previamente obtenido de acuerdo con el ejemplo 1, obteniéndose los siguientes resultados.

25

a. Con óxido de cobalto soportado en theta-Alúmina

30

Ejemplo 4.a				
GHSV (h ⁻¹)	1000	1000	1000	1000
T (°C)	270	275	280	285
Conversión (%)	98,6	99,5	99,5	99,5
Selectividad (%)	90,9	95,7	91,2	86,9
Rendimiento a SO ₂ (%)	89,6	95,2	90,7	86,5

35

Ejemplo 5. Ejemplo comparativo del proceso de incineración a SO₂

a. Catalizador comercial de Cu-Bi sobre alúmina (Catalizador C-099 de Criterion Catalysts Co. Ltd., referencia C-099 Operating Guide).

5

Según se describe en el documento mencionado, se alimentó un gas que contenía 0,2% de H₂S, 2% de O₂, 0,1% de SO₂, 0,2% de CO, 1,3% H₂ y resto N₂ en base seca y un 15% adicional de agua. Se sometió dicha corriente a un proceso de incineración catalítica para su conversión en azufre elemental en presencia del catalizador comercial C-099 de Criterion

10 Catalysts Co., Ltd., obteniéndose los siguientes resultados.

Ejemplo 5.a		
GHSV (h-1)	5000	5000
T (°C)	300	400
Conversión (%)	99,8	99,8
Selectividad (%)	99,9	100
Rendimiento a SO ₂ (%)	99,7	99,8

15

20 De los resultados de los ejemplos descritos se puede concluir que el catalizador objeto de la invención es más activo que los existentes, pues consigue rendimientos similares con temperaturas entre 25 y 40°C inferiores, lo que supone una mejora sustancial de la eficiencia energética del proceso.

25 REFERENCIAS CITADAS EN LA SOLICITUD

EP242006

US5814293

DAVYDOV, A., et al. Metal oxides in hydrogen sulfide oxidation by oxygen and sulfur dioxide
 30 I. The comparison study of the catalytic activity. Mechanism of the interactions between H₂S and SO₂ on some oxides. Applied Catalysis A: General. 2003, vol.244, no.1, p.93-100.

HIDEAKI, HAMADA, et al. Role of supported metals in the selective reduction of nitrogen
 monoxide with hydrocarbons over metal/alumina catalysts. Catalysis Today. 1996, vol.29,
 no.1-4, p.53-57

35 JANSSON, J. Low-Temperature CO Oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃. Journal of Catalysis. 2000, vol.194, no.1, p.55-60.

GARBOWSKI, E., et al. Catalytic properties and surface states of cobalt-containing oxidation catalysts. Applied Catalysis. 1990, vol.64, no.1-2, p.209-24.

ASTM-D-4284

ASTM-D-3663

5 ASTM-D-4179

US5814293

BRUNAUER S. et al., J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309

Catalysis Today, 16 (1993), 263-271

Criterion Catalysts Co. Ltd., C-099 Operating Guide

10

REIVINDICACIONES

1. Catalizador para la oxidación selectiva de compuestos que contienen azufre que comprende
- 5 - un material de soporte que comprende óxido de aluminio, un óxido de silicio, un óxido mixto de aluminio y silicio o mezclas de los mismos; y
- un material catalíticamente activo que consiste en óxido de cobalto, el cual está soportado sobre dicho material de soporte;
- donde el catalizador presenta las siguientes propiedades:
- 10 - una superficie específica, medida con porosimetría de nitrógeno y empleando el método BET, comprendida desde 10 a 150 m²/g;
- un volumen de poros, medido con porosimetría de intrusión de mercurio, comprendido desde 0,05 a 10 cc/g;
- un diámetro medio de poro, medido con porosimetría de intrusión de mercurio, comprendido desde 2 a 50 nm; y
- 15 - una presión de rotura superior a 3 Kp.
2. Catalizador según la reivindicación 1, donde el material de soporte comprende un óxido mixto de aluminio y silicio.
- 20 3. Catalizador según la reivindicación 2, donde el óxido mixto de aluminio y silicio es una zeolita natural.
4. Catalizador según la reivindicación 3, donde la zeolita es clinoptilolita.
- 25 5. Catalizador según la reivindicación 1, donde el material de soporte comprende un óxido de aluminio.
6. Catalizador según la reivindicación 5, donde el óxido de aluminio es theta alúmina.
- 30 7. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el contenido en cobalto en el catalizador está comprendido desde 0,05 a 5% expresado en peso de cobalto respecto al total del peso del catalizador.
8. Catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el material catalíticamente activo es una mezcla de CoO y Co₃O₄ en una relación en peso de entre 10 : 1 y 1 : 10.
- 35

9. Procedimiento de preparación del catalizador definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende la impregnación de una solución de una sal de cobalto sobre la superficie de un material de soporte que comprende un óxido de aluminio, un óxido de silicio, un óxido mixto de aluminio y silicio o mezclas de los mismos, seguido del secado y calcinación del catalizador.
10. Procedimiento de oxidación selectiva de compuestos que contienen azufre, que comprende poner en contacto una corriente gaseosa que contiene los compuestos de azufre con una corriente gaseosa que contiene oxígeno en presencia de un catalizador definido en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 8; y se recupera un efluente gaseoso con un contenido reducido en H_2S .
11. Procedimiento según la reivindicación 10, donde la corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre es un gas natural, un gas proveniente de refinería, un gas de síntesis, un gas de cola de un proceso de recuperación de azufre, o un gas proveniente de una oxidación parcial anterior de un gas relativamente rico en H_2S en el que se oxidó una porción sustancial de H_2S en azufre elemental seguido de la separación de la misma de dicho azufre elemental.
12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, donde dicha corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre comprende desde 0,01 a 4% de H_2S ; y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa conteniendo los compuestos de azufre está comprendida desde 150 a 240 °C con el fin de convertir al menos una parte del H_2S presente en dicha corriente gaseosa a azufre elemental.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, donde la corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre es un gas de cola del proceso Claus.
14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 11, donde dicha corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre comprende desde 0,01 a 4 % de H_2S ; y la temperatura de entrada de la corriente gaseosa conteniendo los compuestos de azufre está comprendida desde 210 a 400 °C con el fin de convertir al menos una parte del H_2S presente en dicha corriente gaseosa a SO_2 .
15. Procedimiento según la reivindicación 14, donde la corriente gaseosa conteniendo compuestos de azufre proviene de un gas resultante de una oxidación parcial anterior de un

gas relativamente rico en H_2S en el que se oxidó una porción sustancial de H_2S en azufre elemental seguido de la separación de la misma de dicho azufre elemental.

- 5 16. Procedimiento según la reivindicación 15, donde dicha oxidación parcial anterior se lleva a cabo de acuerdo con el proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 10 a 13.



②① N.º solicitud: 201330587

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.04.2013

③② Fecha de prioridad: **23-04-2012**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J. T. SAMPANTHAR et al., "A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel", Applied Catalysis B: Environmental, 2005, vol. 63, páginas 85-93, ver Tabla 1.	1,5-9
X	SU 1153978 A1 (AS AZERB. INORG. PHYS.) 07.05.1985, (resumen), World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications Ltd. [recuperado el 26.09.2013]. Recuperado de: EPODOC, EPO, DW 198546, N° de acceso: 1985-288146.	1-4
A	ES 2108981 T3 (ELF AQUITAINE PROD.) 01.01.1998, columna 3, línea 38 – columna 6, línea 20, columna 12, líneas 26-37; reivindicaciones 1,5-8.	1-16
A	WO 0010693 A1 (GASTEC N.V.) 02.03.2000, página 13, línea 32 – página 15, línea 2, página 19, líneas 8-22; ejemplos; reivindicaciones 1-4,10,11.	1-16
A	US 6024933 A1 (O. LEGRENDE et al.) 15.02.2000, columna 2, líneas 10-17,52-67; columna 3, líneas 1-2; columna 5, líneas 34-43; columna 7, líneas 35-55; columna 8, líneas 45-50; reivindicaciones 1-5.	1-16
A	EP 1902769 A1 (JACOBS NEDERLAND N. V.) 26.03.2008, párrafos [0036]-[0041],[0047]-[0054]; ejemplo 1; reivindicaciones 1,11-19.	1-16
A	T. H. KO et al., "The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports", Chemosphere, 2005, vol. 58, páginas 467-474, ver Tabla 1.	1-16

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
07.10.2013

Examinador
E. Davila Muro

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/75 (2006.01)

B01D53/86 (2006.01)

C01B17/04 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

B01D53/48 (2006.01)

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

C01B, B01J, B01D

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, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS, BIOSIS, MEDLINE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 07.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 10-16	SI
	Reivindicaciones 1-9	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 10-16	SI
	Reivindicaciones 1-9	NO

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 se publica.

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	J. T. SAMPANTHAR et al., Appl. Catal. B: Environmental, 2005, vol. 63, páginas 85-93	
D02	SU 1153978 A1 (AS AZERB. INORG. PHYS.)	07.05.1985
D03	ES 2108981 T3 (ELF AQUITAINE PROD.)	01.01.1998
D04	WO 00/10693 A1 (GASTEC N.V.)	02.03.2000
D05	US 6024933 A1 (O. LEGRENDE et al.)	15.02.2000

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

La invención se refiere a un catalizador para la oxidación selectiva de compuestos de azufre que comprende un soporte de óxido de silicio, óxido de aluminio u óxido mixto de aluminio y silicio, y un material catalíticamente activo que consiste en óxido de cobalto (reivindicaciones 1-8). La invención también se refiere al procedimiento de obtención del catalizador mediante impregnación de la superficie del material de soporte con una sal de cobalto, seguido de secado y calcinación del catalizador (reivindicación 9). Por último, la invención se refiere al procedimiento de oxidación selectiva de compuestos de azufre con una corriente de oxígeno en presencia de dicho catalizador (reivindicaciones 10-16).

El documento D01 divulga un proceso de eliminación de compuestos de azufre en combustibles diesel mediante oxidación con un catalizador heterogéneo de óxido de cobalto y/o manganeso sobre un soporte de γ -alúmina utilizando una corriente gaseosa que contiene oxígeno a 130-200°C y presión atmosférica (ver páginas 87-88). El catalizador tiene un contenido total de óxido metálico de 2-13% y se prepara mediante impregnación del soporte de alúmina con una solución acuosa de nitrato de cobalto o acetato de manganeso, secado a 120°C y calcinado a 550°C (ver página 86, Apartado 2.2). En la Tabla 1 se divulgan catalizadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma$ -alúmina con un contenido de 2%, 5% y 8% en cobalto.

El documento D02 divulga un catalizador que contiene un 4,5-6% de óxido de cobalto y 94-95,5% de clinoptilolita como soporte. El catalizador se prepara mediante impregnación del soporte zeolítico con una solución acuosa de nitrato de cobalto, secado a 110°C durante 4 horas y calcinado a 450°C durante 5 horas. Este catalizador se utiliza para la reducción de SO_2 con una corriente de gas natural reformado a temperatura de 300-400°C y se obtienen rendimientos del 91,4-97,4% (ver resumen).

Las características de las reivindicaciones independientes 1 y 9 y dependientes 2-8 ya son conocidas a partir de lo que divulgan los documentos D01 y D02. Por lo tanto, estas reivindicaciones no se consideran nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

El documento D03 divulga un procedimiento de eliminación de compuestos de azufre contenidos en gases residuales de un proceso Claus con recuperación de azufre. En este procedimiento se somete el gas residual a un tratamiento combinado de hidrogenación e hidrólisis a temperatura 200^o-400^oC en presencia de un catalizador de Co-Mo para convertir todos los compuestos azufrados (SO_2 , CS_2 , COS, azufre vapor y/o vesicular) en SH_2 . El efluente gaseoso, una vez enfriado, se somete a un proceso de oxidación selectiva utilizando un catalizador que consta de uno o varios óxidos de metales de transición (Ni, Co, Fe, Cu, Mn, Mo, Cr, etc.) sobre un soporte (bauxita, alúmina, óxido de titanio, óxido de zirconio, zeolitas, mezclas de sílice/alúmina, etc.). En el ejemplo divulgado en D03 se utiliza en esta etapa de oxidación un catalizador de Ni sobre alúmina.

El documento D04 divulga un proceso para la recuperación de azufre elemental de un gas que contiene SH_2 y que consiste en sucesivas etapas de i) oxidación de parte del SH_2 a SO_2 con una corriente de oxígeno, ii) al menos dos etapas catalíticas según el proceso Claus con recuperación de azufre, y iii) reducción catalítica del SO_2 mediante hidrogenación con un catalizador de Co-Mo. El gas residual procedente de la etapa de hidrogenación se somete a oxidación selectiva utilizando un catalizador de óxido de hierro sobre un soporte de sílice. Se obtiene un porcentaje total de recuperación de azufre de más del 99%.

El documento D05 se refiere a un proceso de oxidación directa de compuestos de azufre para la obtención de azufre elemental y/o sulfatos. En el proceso se utiliza un catalizador heterogéneo cuya fase activa está compuesta por cobre y al menos otro metal de transición (Fe, Co, Ni, Mo, V, Ru, etc.), preferentemente Cu-Co, soportados sobre dióxido de titanio, óxido de silicio, alúmina, óxido mixto de aluminio y silicio, etc., y la reacción se lleva a cabo a temperaturas inferiores a 200°C.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos que recojan procesos de oxidación de compuestos de azufre contenidos en una corriente gaseosa (gas natural, gas de síntesis, gas de refinera, gas de cola procedente de un proceso Claus de recuperación de azufre o de una oxidación parcial anterior) y que la oxidación se lleve a cabo con oxígeno en presencia de un catalizador formado por óxido de cobalto como única especie catalíticamente activa sobre un soporte de zeolita o alúmina. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de un catalizador heterogéneo de óxido de cobalto soportado para procesos de oxidación de efluentes gaseosos que contienen SH₂ y su conversión a SO₂ para la recuperación de azufre.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 10-16 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.