



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 179 753**

② Número de solicitud: 200002520

⑤ Int. Cl.7: **C10G 27/04**

C10G 27/12

B01J 29/18

B01J 29/83

B01J 29/85

B01J 29/035

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.10.2000**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.01.2003**

Fecha de la concesión: **29.12.2004**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.02.2005**

⑯ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.02.2005**

⑰ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia  
Universidad Politécnica de Valencia -CTT-  
Camino de Vera s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑱ Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;  
Domine, Marcelo Eduardo y  
Martínez Sánchez, Cristina**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Proceso y catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción gasolina.**

㉒ Resumen:

Proceso y catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción gasolina.

En la presente invención se describe un proceso para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción gasolina, mediante su oxidación utilizando hidroperóxidos y un catalizador o mezclas de catalizadores, los cuales están basados en tamices moleculares conteniendo poros con anillos de 12 o más miembros, como por ejemplo zeolitas Beta, ITQ-7, UTD-1, Modernita, y materiales mesoporosos como por ejemplo MCM-41 y otros amorfos, todos ellos conteniendo Ti en su composición.

ES 2 179 753 B1

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

## DESCRIPCION

Proceso y catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción gasolina.

5 **Campo de la técnica**

Catálisis heterogénea, Refino.

**Antecedentes**

10 Aunque los procesos de hidrodesulfurización (HDS) han dominado la desulfurización de combustibles líquidos en el pasado, su costo y la necesidad de disminuir los niveles de Azufre en la composición de las gasolinas, hasta un rango de 10-100 ppm. se han combinado para motivar el desarrollo de tecnologías alternativas. Se han explorado diversos procesos alternativos para desulfurización de gasolina y diesel, como adsorción directa (Nagi et al. *US Pat.* 4,830,733, 1983), oxidación selectiva (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 44[2], 199, 1998; E. D. Guth et al. *US Pat.* 3,919,405. 1975; J. F. Ford et al. *US Pat.* 3,341,448, 1967) y bio-procesado (M. J. Grossman et al. *US Pat.* 5,910,440, 1999; A. P. Borole et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 45, 2000).

20 En el caso de los procesos de desulfurización oxidativa (ODS), se busca un sistema económico que sea suficientemente selectivo para oxidar los compuestos con Azufre, incrementando así su polaridad y peso molecular para facilitar su posterior separación por extracción o destilación. Hasta el momento no ha sido desarrollado ningún proceso comercial de desulfuración oxidativa debido fundamentalmente a la combinación de requerimientos regulatorios y económicos a escala industrial, si bien existe una gran variedad de ellos en desarrollo (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 45, 375, 2000).

25 La eliminación del Azufre presente en los combustibles líquidos como sulfuros, disulfuros y mercaptanos, se puede llevar a cabo mediante la utilización de peroxiácidos orgánicos, como el ácido peroxiacético que permite disminuciones en el contenido de azufre de algunas gasolinas cercanas al 95 % trabajando a temperaturas entre 2 y 100°C (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 44 [2], 199, 1998), aunque también se han utilizado los ácidos peroxisulfúrico y peroxibórico (F. Zannikos et al. *Fuel Proc. Tech.*, 42, 33, 1995) e incluso otros oxidantes inorgánicos tales como O<sub>3</sub> y especies oxidantes del tipo O<sub>3</sub><sup>-2</sup> generadas a partir del mismo (A. G. Lyapin et al. *US Pat.* 5,824,207 1998) y óxido de Nitrógeno (E. D. Guth et al. *US Pat.* 3,847,800, 1974 y 3,919,405, 1975); además de experiencias con la presencia de catalizadores. Entre estas últimas destacan: la utilización de heteropoliácidos del tipo peroxotungstosfosfatos en sistemas bifásicos, con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y agentes de transferencia de fase, que obtienen excelentes conversiones de mercaptanos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos (superiores al 90 %), pero escasa disminución en compuestos tiofénicos y benzotiofénicos (F. M. Collins et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117, 397, 1997); el empleo de catalizadores sólidos, entre ellos los titanosilicatos microporosos del tipo TS-1 y TS-2, con exceso de diversos oxidantes orgánicos e inorgánicos, en líquidos que contienen compuestos de Azufre que logran bajos niveles de conversión a las correspondientes sulfonas (T. Kabe *JP* 11140462 A2, 1999).

30 En general, la oxidación selectiva de compuestos de la familia de los benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus respectivos homólogos alquil, di-alquil y tri-alquil sustituidos es problemática y no ha sido llevada con total éxito hasta el momento. Los catalizadores del tipo TS-1 y TS-2, basados en titanosilicatos microporosos con estructura zeolítica (M. Taramasso et al. *US Pat.* 4,410,501, 1983), permiten la oxidación selectiva de distintos sulfuros con agua oxigenada (R. S. Reddy et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 84, 1992; V. Hulea et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 111, 325, 1996); pero su pequeña apertura de poro imposibilitaba su uso en procesos en los que están involucradas moléculas más grandes como es el caso de los benzotiofenos y alquil-benzotiofenos, componentes principales dentro del grupo de los compuestos con Azufre presentes en cortes de gasolina pesada y diesel.

35 En esta invención se reivindican catalizadores y proceso para la eliminación de compuestos de azufre de la gasolina, mediante una oxidación selectiva utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes y catalizadores sólidos micro y mesoporosos como por ejemplo zeolitas Beta, ITQ-7, Mordenita, UTD-1 y en general sólidos microporosos que contienen canales con anillos de 12 o más miembros, así como materiales mesoporosos ordenados, como por ejemplo MCM-41, MCM-48, SBH-15, HMS, o desordenados (TUD-1), así como sílice amorfa, todos ellos conteniendo titanio en su composición, que se introduce en la etapa de síntesis, o en un tratamiento posterior a la síntesis. Mediante esta oxidación selectiva, los compuestos de azufre presentes en la fracción gasolina se transforman en otros productos con diferente punto de ebullición y diferente polaridad que tienen un punto de ebullición por encima del corte de las gasolinas y/o que pueden ser más fácilmente extraídos por destilación o extracción siguiendo

técnicas convencionales.

### Descripción de la invención

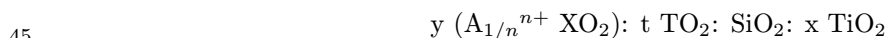
5 En esta invención se reivindica un proceso de eliminación de compuestos de azufre basado en la oxidación de estos compuestos, utilizando como catalizadores tamices moleculares conteniendo poros con anillos de 12 o más miembros, como por ejemplo zeolitas Beta, ITQ-7, UTD-1, Mordenita, y materiales mesoporosos como por ejemplo MCM-41 y otros amorfos, conteniendo Ti en su composición, y/o sílice amorfa con Ti anclado en la superficie que pueden o no presentar grupos orgánicos anclados en su superficie, con hidroperóxidos orgánicos como por ejemplo hidroperóxido de t-butilo o hidroperóxido de cumeno, u oxidantes inorgánicos como peróxido de hidrógeno o hipoclorito sódico, sin ser estos ejemplos limitantes.

15 La oxidación de los compuestos de azufre de la gasolina se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene la fracción gasolina y el hidroperóxido orgánico o inorgánico con el catalizador sólido micro o mesoporoso, la sílice con Ti anclado o una mezcla de ellos a una temperatura comprendida entre 10 y 120°C durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 24 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas. La relación en peso de la fracción gasolina a catalizador está comprendida entre 5 y 200, y preferentemente entre 10 y 100, estando la relación en peso entre la fracción gasolina y agente oxidante comprendida entre 200 y 10, y preferentemente entre 100 y 30. Las propiedades de hidrofiliidad -hidrofobicidad del catalizador pueden ser modificadas mediante las condiciones de síntesis por las cuales se obtienen los tamices moleculares o mediante el anclaje de compuestos organosilíceos en la superficie del sólido micro o mesoporoso o de la sílice amorfa, y adecuar estas a las características específicas de los reactivos. La incorporación de titanio en los tamices 25 moleculares conteniendo poros con anillos de 12 o más miembros, o en materiales mesoporosos, puede realizarse mediante síntesis directa, en el que un precursor de titanio es adicionado al gel de síntesis, o bien, mediante el anclaje posterior de compuestos de titanio sobre la superficie de los materiales micro y mesoporosos, dando lugar a especies de Ti aisladas tras un proceso de calcinación.

30 En la presente invención se describen los catalizadores y proceso mediante el cual se oxidan los compuestos de azufre presentes en fracciones ligeras y pesadas de gasolina, con elevadas conversiones y selectividades. Este método se fundamenta en el empleo de catalizadores sólidos micro y mesoporosos como por ejemplo zeolitas Beta, ITQ-7, Mordenita, UTD-1 y en general sólidos microporosos que contienen canales con anillos de 12 o más miembros, así como materiales mesoporosos ordenados, como por ejemplo MCM-41, MCM-48, SBH-15, HMS, o desordenados (TUD-1), así como sílice amorfa, todos ellos 35 conteniendo titanio en su composición, que se introduce en la etapa de síntesis, o en un tratamiento posterior a la síntesis.

40 Como ejemplos no limitantes de catalizadores utilizados, se describen a continuación los formados por Ti-Beta, Ti-MCM-41 y Ti-aerosil.

Los catalizadores basados en el material microporoso se reivindican con la siguiente composición química en su estado anhidro y calcinado:



50 en donde X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2. A corresponde a cationes mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos, siendo n = 1, 2 o 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2, y x está comprendido entre 0.005 y 1000, y preferentemente entre 0.01 y 100.

Como ejemplo general de microporoso se describe la preparación de una zeolita Beta conteniendo Ti. El procedimiento consiste en el calentamiento a temperaturas comprendidas entre 90 y 200°C, de una mezcla de reacción que contiene una fuente de silicio (sílice amorfa, sílice coloidal, gel de sílice, tetraalquilortosilicato, etc., preferiblemente sílice amorfa o tetraalquilortosilicato), una fuente de titanio (alcóxido o haluro, preferentemente tetraetóxido, tetrapropóxido o tetrabutóxido de Ti), un catión director de estructura (preferiblemente tatraetilamonio, TEA), agua, opcionalmente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y opcionalmente una fuente de aniones fluoruro (ácido fluorhídrico, fluoruro amónico, etc.), evitándose la presencia de cationes alcalinos. En el caso de utilizar aniones fluoruro, la fuente de éstos y de los cationes orgánicos se elige de tal forma que el pH final, después de producirse la cristalización, esté en el rango 6 a 12, preferiblemente en el rango 8-9.5. En el caso de no utilizar aniones fluoruro el pH final es superior a 10.5. La composición de la mezcla de síntesis se caracteriza por los siguientes rangos de relaciones molares:

## ES 2 179 753 B1

H<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>= 4-50, preferiblemente 4-20, más preferiblemente 4-10

TEAOH/SiO<sub>2</sub>= 0.125-0.80, preferiblemente 0.15-0.72

5 HF/SiO<sub>2</sub>=0-2

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=2-10000

10 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>=0-50, preferiblemente 0-20,

Con el objeto de favorecer la cristalización puede ser conveniente la adición a la mezcla de reacción de cristales de zeolita Beta para que actúen como semillas. Estos cristales pueden ser añadidos como un sólido seco, como una suspensión de los cristales en un líquido adecuado o como un gel preorganizado.

15 En el caso de utilizar aniones F<sup>-</sup> en la síntesis, la recuperación de la zeolita puede efectuarse mediante separación de sus aguas madres por filtrado, mientras que en el caso de no utilizarlos es necesario la centrifugación para la separación del sólido. Como resultado se obtienen materiales de alta cristalinidad que poseen un patrón de difracción de rayos X coincidente con el de la zeolita Beta (*US Pat 28,341*) y que  
20 pueden ser calcinados para eliminar el material orgánico ocluido. Un método adecuado de calcinación consiste en el calentamiento en atmósfera de aire, vacío, N<sub>2</sub> u otro gas inerte a temperaturas superiores a 400°C, preferiblemente superiores a 500°C.

Los materiales obtenidos en presencia de aniones F<sup>-</sup> poseen, en general, una mayor cristalinidad  
25 que los sintetizados en medio OH<sup>-</sup>, debido a la ausencia de defectos de conectividad del tipo Si-O<sup>-</sup> o Si-OH. Así mismo, las zeolitas preparadas en presencia de F<sup>-</sup> poseen un marcado carácter hidrófobo debido también a la ausencia de defectos de conectividad, mientras que las obtenidas en ausencia de F<sup>-</sup> presentan propiedades hidrófilas (T. Blasco et al, *J. Phys. Chem., B*, 1998, 102, 75).

30 Los catalizadores basados en zeolita Beta presentan una banda intensa en el espectro UV-Vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos y son activos y selectivos en reacciones de oxidación de sulfuros en general, y de alquil o aril-sulfuros, tiofeno, alquil-tiofenos, benzotiofeno, alquil-benzotiofenos, sin ser limitantes en particular.

35 El catalizador basado en zeolita Ti-Beta puede ser también preparado en medio OH<sup>-</sup> siguiendo, por ejemplo, los métodos descritos en la literatura (véanse como ejemplos no limitantes de la síntesis de zeolita Ti-Beta en medio OH<sup>-</sup>: D. R. C. Huybretchts et al, (Exxon Chem. Pat., Inc., USA) WO 9402245 A1, 1994; J. C. van der Waal et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 124, 137, 1998; *Microp. and Mesop. Mat.*, 25, 43, 1998; A. Corma et al. *J. Catal.*, 145, 151, 1994 y 161, 11, 1996; T. Blasco et al. *J. Phys. Chem.*  
40 *B*, 102, 75, 1998).

El catalizador basado en el material mesoporoso del tipo MCM-41 tiene la siguiente composición molar:

45 y (A<sub>1/n</sub><sup>+</sup> XO<sub>2</sub>): t TO<sub>2</sub>: SiO<sub>2</sub>: x TiO<sub>2</sub>: n S

donde x puede variar entre 0.005 y 0.1; X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2 y preferentemente entre 0 y 0.1. A corresponde a uno o más cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,  
50 siendo n = 1, 2 o 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2. S puede ser compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>Q<sup>+</sup> donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36,  
55 y cada uno de los restantes grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>QR<sub>4</sub>QR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> o R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Q(R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>QR<sub>6</sub>QR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>)Q<sub>n</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los  
60 restantes grupos R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub> son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> o R<sub>4</sub> pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de

síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

5 S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula  $R_1R_2R_3Q$  donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ , o  $R_3$  es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1$ ,  $R_2$  o  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros  
10 compuestos que responden a la fórmula nR-EO que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan, También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenidos por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o co-  
15 polímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatildilaurildietanolamina, diglicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula  $RQ^-$  donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no  
20 limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. Y n puede variar entre 0 y 0.5.

La síntesis de estos catalizadores mesoporosos tipo MCM-41 se lleva cabo preparando un gel de composición molar:

25 y  $(A_{1/n}^{n+}XO_2)$ : t  $TO_2$ : SiO<sub>2</sub>: x TiO<sub>2</sub>: n S: m TAAOH

donde x puede variar entre 0.005 y 0.1; X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2 y preferentemente entre 0 y 0.1. A  
30 corresponde a uno o más cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos, siendo n = 1, 2 o 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2 S puede ser un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula  $R_1R_2R_3R_4Q$  donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es un grupo arilo o alquilo conteniendo  
35 más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales,  $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$  o  $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)_n QR_1R_2R_3$  donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ - $R_6$  es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1$ - $R_6$  son hidrógenos o grupos alquilo o  
40 arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  o  $R_4$  pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son el cetiltrimetilamonio, el dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.  
45

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula  $R_1R_2R_3Q$  donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ , o  $R_3$  es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1$ ,  $R_2$  o  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros  
50 compuestos que responden a la fórmula nR-EO que consiste en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15 S 9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenidos por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatilo de dilaurildietanolamina, di-  
55 glicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula  $RQ^-$  donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina. n puede variarse entre 0 y 5. TAAOH se refiere a un hidróxido de tetraalqui-

## ES 2 179 753 B1

lamonio, tetraarilamonio o arilaquilamonio, amonio, metal alcalino, alcalinotérreos o mezclas de ellos. m puede variarse entre 0 y 10.

5 La síntesis de estos materiales se lleva a cabo preparando un disolución acuosa, alcohólica o mezcla agua/alcohol conteniendo el TAAOH. Sobre esta se adiciona con agitación constante y a temperaturas comprendidas entre 0 y 90°C una fuente de silicio pura o en disolución. Finalmente, se añade a la mezcla reactiva una fuente de titanio pura o en disolución. Como fuentes de Ti y/o Si se pueden emplear óxido, oxihidróxidos, alcóxidos, haluros o cualquiera de sus sales, y en general cualquier compuesto de Ti y/o Si susceptible de ser hidrolizado en las condiciones de reacción. Esta disolución contiene además el surfactante.

10 La mezcla resultante se agita hasta completa homogeneidad durante tiempos comprendidos entre 0.1 minutos y 60 horas con el fin de eliminar parte o la totalidad de los alcoholes que se pudieran haber introducido en el gel de síntesis.

15 La mezcla resultante se introduce en un autoclave y se calienta entre 20 y 200°C durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 60 horas. Los sólidos finales se separan de las aguas madres, se lavan con agua, alcohol o mezclas agua-alcohol y se secan.

20 El orgánico ocluido en los poros de los materiales puede ser eliminado mediante calcinación a temperaturas comprendidas entre 300 y 1100°C, o bien mediante tratamiento con una mezcla de uno o varios ácidos minerales u orgánicos en un disolvente que puede ser agua, alcohol, hidrocarburos o mezclas de ellos. Como ácidos se prefieren ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, ácido acético, ácido mono, di o tricloroacético, ácido mono, di o trifluoroacético, siendo estos ejemplos no limitantes. Este tratamiento tiene por objeto extraer el surfactante u otro residuo orgánico que pueda quedar ocluido dentro de los poros del catalizador. Este tratamiento se lleva cabo a temperaturas comprendidas entre 0 y 250°C en una o más etapas sucesivas de extracción, aunque generalmente dos o tres etapas suelen ser suficientes para extraer la totalidad del orgánico del interior de los poros. La duración de este tratamiento esta comprendida entre 10 minutos y 40 horas dependiendo del ácido o mezcla de ácidos empleado, la temperatura de extracción, el disolvente y la relación líquido/sólido, siendo el rango preferido para esta última entre 5 y 100 g.g<sup>-1</sup>.

30 Estos materiales poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> y presentan una banda intensa en el espectro UV-Vis centrada alrededor de 220 nm, lo que indica la presencia de Ti en entornos tetraédricos. Estos catalizadores son activos y selectivos en reacciones de oxidación de sulfuros en general, y de alquil o aril-sulfuros, tiofeno, alquil-tiofenos, benzotiofeno, alquil-benzotiofenos, sin ser limitantes en particular.

40 Un procedimiento preferido, pero no limitante, para preparar catalizadores de Ti-SiO<sub>2</sub> aptos para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción gasolina, consiste en tratar una sílice amorfa, por ejemplo del tipo aerosil con un compuesto de Ti, óxidos, oxihidroxidos, alcóxidos, haluros o cualquiera de sus sales, y preferentemente tetraetóxido, tetrapropóxido o tetrabutóxido de Ti.

45 El proceso para la eliminación de azufre de la fracción está caracterizado porque la etapa de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, un reactor CSTR, en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebulente, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción gasolina a catalizador está comprendida entre 5 y 200, y preferentemente entre 10 y 100, estando la relación en peso entre la fracción gasolina y agente oxidante comprendida entre 200 y 10, y preferentemente entre 100 y 30. La temperatura del proceso está comprendida entre 10 y 120°C, y preferentemente entre 20 y 80°C; y el tiempo de reacción oscila entre 2 minutos y 24 horas. Los productos de la reacción de oxidación se separan por destilación y/o extracción con disolvente adecuado, pudiendo el resto no reaccionado ser reciclado total o parcialmente al reactor.

55 Los próximos ejemplos ilustran la preparación de estos materiales y la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre contenidos en fracciones de gasolina ligera y pesada, cuyas composiciones son las siguientes:

60

## ES 2 179 753 B1

Corte de Gasolina Ligera >>>>>> LCN (de CEPSA) - Composición  
Tb Inicial (°C) 41.0 - Tb Final (°C) 198.1

5	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
10	Aromáticos	16.78	-
	iso-Parafinas	33.86	-
15	Naftenos	9.80	-
	Olefinas	34.64	-
20	Parafinas	4.92	-
	Mercaptanos		6
25	Tiofeno		60
	2-Metil-Tiofeno		63
30	3-Metil-Tiofeno		71
	C2-Tiofeno		60
35	Tetrahidro Tiofeno	X	7
40	C3-Tiofeno		20
	C4-Tiofeno		5
45	Benzo-Tiofeno		0
	C1-Benzotiofeno		2
50	C2-Benzotiofeno		1
55	C3-Benzotiofeno		2

S en Gasolina (ppm) = 291

S Total (ppm) = 296

60

## ES 2 179 753 B1

Corte de Gasolina Pesada >>>>> HCN (de CEPESA) - Composición  
Tb Inicial (°C) = 80.6 - Tb Final (°C) 226.5

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
	Aromáticos	81.52	-
	iso-Parafinas	10.88	-
	Naftenos	4.43	-
	Olefinas	1.95	-
	Parafinas	1.22	-
	Hidrocarburos		
	Mercaptanos		8
	Tiofeno		2
	2-Metil-Tiofeno		13
	3-Metil-Tiofeno		20
	C2-Tiofeno		94
	C3-Tiofeno	X	294
	C4-Tiofeno		204
	Benzo-Tiofeno		947
	C1-Benzotiofeno		7
	C2-Benzotiofeno		3
	C3-Benzotiofeno		5
	Compuestos con S		

55

S en Gasolina (ppm) = 1583  
S Total (ppm) = 1598

60

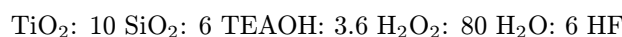


**Ejemplos**

## Ejemplo 1

- 5 *Preparación de un material microporoso tipo Beta conteniendo Ti en su composición, en presencia de aniones F<sup>-</sup>*

35 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 41.98 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, solución acuosa al 35 %) y 5.96 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %). A continuación se adicionan 3.83 g de tetraetóxido de Ti y se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Se añaden a 10 continuación 4.15 g de HF (aq., 48 %) y una suspensión de semillas de zeolita Beta (0.4 g de zeolita Beta desaluminizada en 2 g de agua). La composición molar del gel es la siguiente:



15 Se calienta la mezcla resultante en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 140°C y durante el calentamiento los autoclaves se mantienen bajo rotación (60 rpm), Tras 20 días de calentamiento se filtra la mezcla (pH=8.7) y se obtienen 23 g de zeolita Beta de alta cristalinidad (superior al 90 % por comparación con un estándar) por cada 100 g de gel. El contenido en Ti de la zeolita en su forma calcinada y anhídrica determinado por análisis químico es del 7.3 %, expresado como TiO<sub>2</sub>. 20

## Ejemplo 2

*Activación de un catalizador como el descrito en el ejemplo 1 por calcinación*

25 Este ejemplo ilustra la calcinación de la zeolita Beta descrita en el ejemplo anterior para dar lugar al catalizador que se empleará en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre.

30 Se calcina el sólido obtenido en el ejemplo anterior en atmósfera de aire a 580°C durante 3 horas. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido indica que se ha mantenido la cristalinidad del material.

## Ejemplo 3

- 35 *Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 5000 mg de gasolina ligera y 200 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35 %). La mezcla de 40 reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 30 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 30.1 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

45	S en Gasolina (ppm)	
	Inicial	312
	Final	218
	-----	
50	Conv. (%)	30.1

## Ejemplo 4

- 55 *Preparación de un material microporoso tipo Beta conteniendo Ti en su composición, en ausencia de aniones F<sup>-</sup>*

30 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 34.9 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, solución acuosa al 35 %) y 4.93 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (35 %). A continuación se adicionan 2.19 g de tetraetóxido de Ti y se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Se añade a 60 continuación una suspensión de semillas de zeolita Beta (0.34 g de zeolita Beta desaluminizada en 1.5 g de agua). La composición molar del gel es la siguiente:



## ES 2 179 753 B1

Se calienta la mezcla resultante en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 140°C y durante el calentamiento los autoclaves se mantienen bajo rotación (60 rpm). Tras 20 días de calentamiento se centrifuga la mezcla (pH=11.8) y se obtienen 26.7 g de zeolita Beta de alta cristalinidad (superior al 90 % por comparación con un estándar) por cada 100 g de gel. El contenido en Ti de la zeolita en su forma calcinada y anhidra determinado por análisis químico es del 8.5 %, expresado como TiO<sub>2</sub>.

### Ejemplo 5

*Activación de un catalizador como el descrito en el ejemplo 4 por calcinación*

Este ejemplo ilustra la calcinación de la zeolita Beta descrita en el ejemplo anterior para dar lugar al catalizador que se empleará en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre.

Se calcina el sólido obtenido en el ejemplo anterior en atmósfera de aire a 580°C durante 3 horas. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido indica que se ha producido una pérdida de cristalinidad del material de alrededor de un 25 %.

### Ejemplo 6

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 5 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 5 se introducen en un reactor de vidrio a 60°C que contiene 5000 mg de gasolina ligera y 200 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35 %). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 40 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 44.9 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

S en Gasolina (ppm)	
Inicial	312
Final	172
-----	
Conv. (%)	44.9

### Ejemplo 7

*Preparación de un material mesoporoso tipo MCM-41 conteniendo Ti en su composición*

3.11 g de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) se disuelven en 20.88 g de agua. A esta disolución se le añaden 5.39 g de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y 0.21 g de tetraetóxido de titanio (TEOT) y se agita hasta completa disolución del titanio. Posteriormente se adicionan 3.43 g de sílice dando lugar a un gel que se agita a temperatura ambiente durante 1 hora a 250 r.p.m. La mezcla resultante se introduce en autoclaves y se calienta a 100°C a la presión autógena del sistema durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se recupera un sólido por filtración, lavado exhaustivo con agua destilada y secado a 60°C durante 12 horas.

### Ejemplo 8

*Activación de un catalizador como el descrito en el ejemplo 7 por calcinación*

3.00 g de material descrito en el ejemplo 7 se disponen en un reactor tubular de cuarzo y se hace pasar una corriente de nitrógeno seco de 50 ml·min<sup>-1</sup> mientras se eleva la temperatura hasta 540°C a 3°C·min<sup>-1</sup>. Una vez alcanzada la temperatura se pasa nitrógeno durante 60 minutos, transcurridos los cuales, el flujo de nitrógeno se cambia por un flujo de aire seco de 50 ml·min<sup>-1</sup>. La calcinación se prolonga durante 360 minutos más y el sólido se enfría a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico permite eliminar completamente todo el orgánico ocluido en los poros del material.

Este sólido presenta una superficie específica de 950 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm.

## Ejemplo 9

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 8 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

5 200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 8 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de gasolina pesada y 200 mg de hidroperóxido de t-butilo. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 28% es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del  
10 22.6%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

	S en Gasolina (ppm)	
	Inicial	1449
15	Final	1124
	-----	
	Conv. (%)	22.6

## Ejemplo 10

*Metilación de un material como el descrito en el ejemplo 8*

2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 8 se deshidratan a 100°C y 10<sup>-3</sup> Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88 g de hexametildisilazano  
25 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si-NH-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluxe a 120°C durante 90 minutos y se lava con olueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 935 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm. Además el espectro de <sup>29</sup>Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10  
30 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

## Ejemplo 11

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 10 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de gasolina pesada y 200 de hidroperóxido de t-butilo. La mezcla de reacción se  
40 agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 72% es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 55.7%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

	S en Gasolina (ppm)	
	Inicial	1360
45	Final	602
	-----	
	Conv. (%)	55.7

## Ejemplo 12

*Activación de un material como el descrito en el ejemplo 7 por extracción química*

5.5 g de muestra como la descrita en el ejemplo 1 son tratados con 276.4 g de una disolución de 0.05 M de ácido sulfúrico en etanol. Esta suspensión se agita a refluxo durante una hora. El sólido se recupera por  
55 filtración y se lava con etanol hasta pH neutro. El sólido resultante se seca a 100°C durante 30 minutos. Obteniéndose 3.51 g de producto. El sólido resultante se somete a una segunda etapa de extracción en la 3.5 g de sólido se adicionan a una disolución de ácido clorhídrico 0.15 M en Etanol/heptano (48:52), empleándose una relación líquido/sólido de 50. Esta suspensión se refluxe con agitación constante durante  
60 24 horas, filtrándose y lavándose con etanol. El sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas.

## ES 2 179 753 B1

Este sólido presenta una superficie específica de  $983 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm.

### Ejemplo 13

5

*Metilación de un material como el descrito en el ejemplo 12*

2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 7 se deshidratan a  $100^\circ\text{C}$  y  $10^{-3}$  Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88 g de hexametildisilazano  
10  $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$  en 30 g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a  $120^\circ\text{C}$  durante 90 minutos y se lava con olueno. El producto final se seca a  $60^\circ\text{C}$ .

Este sólido presenta una superficie específica de  $965 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm. Además el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10  
15 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

### Ejemplo 14

20 *Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 13 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 13 se introducen en un reactor de vidrio a  $80^\circ\text{C}$  que contiene 5000 mg de gasolina pesada y 200 mg de hidroperóxido de t-butilo. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 87 %  
25 es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 96.0 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

S en Gasolina (ppm)	
30 Inicial	1383
Final	57
-----	
Conv. (%)	96.0

### 35 Ejemplo 15

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 5 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre, con agregado lento de oxidante*

40 200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 5 se introducen en un reactor de vidrio a  $60^\circ\text{C}$  que contiene 5000 mg de gasolina (mezcla 50/50 en Peso de gasolina ligera y pesada) y 200 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35 %) que se añaden continuamente durante 3.5 horas. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción, Del total de oxidante convertido, el 53 %  
45 es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 51.9 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

S en Gasolina (ppm)	
50 Inicial	946
Final	455
-----	
Conv. (%)	51.9

### 55 Ejemplo 16

*Empleo de una mezcla mecánica de los materiales descritos en los ejemplos 5 y 13 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

60 200 mg de una mezcla mecánica (50/50 en Peso) de los materiales descritos en los ejemplos 5 y 14 se introducen en un reactor de vidrio a  $60^\circ\text{C}$  que contiene 5000 mg de gasolina (mezcla 50/50 en Peso de gasolina ligera y pesada) y 200 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35 %) que se añaden lentamente

## ES 2 179 753 B1

durante 3.5 horas. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 75 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 82.2 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

5	S en Gasolina (ppm)	
	Inicial	921
	Final	164
	-----	
10	Conv. (%)	82.2

### Ejemplo 17

15 *Preparación de un material del tipo SiO<sub>2</sub> amorfa conteniendo Ti en su composición*

A una sílice amorfa (Aerosil) de superficie específica de aproximadamente 400 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (60-200 mesh) se le ancla un compuesto de Titanio sobre la superficie, según el siguiente procedimiento: 5 g de SiO<sub>2</sub> se deshidratan a 300°C y 10<sup>-3</sup> mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante 1 hora, El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina por lavado exhaustivo con diclorometano y secado a 60°C durante 12 horas.

### Ejemplo 18

30 *Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 17 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 17 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de gasolina y 200 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35 %). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Del total de oxidante convertido, el 20 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 12.9 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

40	S en Gasolina (ppm)	
	Inicial	1476
	Final	1286
	-----	
	Conv. (%)	12.9

45

50

55

60

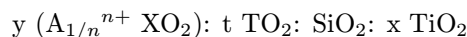
## REIVINDICACIONES

1. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina **caracterizado** por la utilización de materiales sólidos conteniendo Ti como catalizadores de oxidación de dichos compuestos de azufre e hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes, en fase líquida o en una mezcla de fases líquido-vapor.

2. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicación 1, y **caracterizado** porque los catalizadores de oxidación son tamices moleculares mesoporosos conteniendo Ti, como por ejemplo Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-SB-15, Ti-TUD-1, como catalizadores de oxidación de dichos compuestos de azufre, e hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes.

3. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicación 1, y **caracterizado** porque el catalizador de oxidación son tamices moleculares microporosos del tipo zeolita, ALPO o SAPO con poros formados por anillos con 12 o más miembros, como por ejemplo Ti-Beta, Ti-ITQ-7, Ti-UTD-1, Ti-Mordenita, Ti-ALPO-5, Ti-SAPO-5.

4. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicación 1, y **caracterizado** porque el catalizador de oxidación corresponde a materiales microporosos **caracterizados** por la siguiente fórmula química una vez calcinados:



en donde X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2. A corresponde a cationes mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos, siendo n = 1, 2 o 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2, y x está comprendido entre 0.005 y 1000, y preferentemente entre 0.01 y 100.

5. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1 y 2. y **caracterizado** porque el material mesoporoso conteniendo Ti corresponde a la fórmula química:



donde x puede variar entre 0,005 y 0.1; X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2 y preferentemente entre 0 y 0.1, A corresponde a uno o más cationes de compensación mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos siendo n = 1, 2 o 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2 S puede ser compuesto orgánico, como por ejemplo un surfactante catiónico, aniónico o neutro. Los surfactantes catiónicos responden a la fórmula  $R_1R_2R_3R_4Q^+$  donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$  es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$  es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos. También se incluyen dentro de los surfactantes catiónicos que pueden incorporarse a la composición del gel los llamados surfactantes geminales,  $R_1R_2R_3QR_4QR_5R_6$  o  $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)Q_n$   $R_1R_2R_3$  donde Q es un nitrógeno o fósforo y al menos uno de los sustituyentes  $R_1-R_6$  es un grupo alquilo o arilo con más de seis átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1-R_6$  son hidrógenos o grupos alquilo o arilo con menos de cinco átomos de carbono o mezclas de ellos. En estos casos dos de los grupos  $R_1, R_2, R_3$  o  $R_4$  pueden estar interconectados dando lugar a compuestos ciclados. Los surfactantes catiónicos se introducen en la composición del gel de síntesis en forma de hidróxido, haluro, nitrato, sulfato, carbonato o silicato o mezclas de ellos. Ejemplos no limitantes de ellos son cetiltrimetilamonio, dodeciltrimetilamonio, cetilpiridinio, cetiltrimetilfosfonio, etc.

S podrá referirse también a un surfactante neutro, en cuyo caso responden a la fórmula  $R_1R_2R_3Q$  donde Q es nitrógeno o fósforo y donde al menos uno de los sustituyentes  $R_1, R_2,$  o  $R_3$  es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y cada uno de los restantes grupos  $R_1, R_2$  o  $R_3$  es un hidrógeno o un grupo alquilo o arilo con menos de cinco carbonos, siendo ejemplos no limitantes dodecilamina, cetilamina y cetilpiridina. También podrán actuar como surfactantes neutros compuestos que responden a la fórmula nR-EO que consisten en un óxidos de alquilpolietileno, óxidos de alquil-aril-polietileno y copolímeros de alquilpolipropileno y alquiletileno, siendo ejemplos no limitantes los surfactantes comerciales denominados Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic y Sorbitan. También podrán ser incluidos en la formulación ésteres derivados de ácidos grasos obtenido por reacción con alcoholes de cadena corta, azúcares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliácilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no

limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaóxietileno, fosfatildilaurildietanolamina, diglicérido de digalactosa y diglicérido de monogalactosa. El surfactante también puede ser un surfactante aniónico que responden a la fórmula  $RQ^-$  donde R es un grupo arilo o alquilo conteniendo más de 6 átomos de carbono y menos de 36, y Q es un grupo sulfato, carboxílico, fosfato o sulfato, siendo ejemplos no limitantes el dodecilsulfato, ácido esteárico, Aerosol OT y fosfolípidos tales como fosfatil-colina y fosfatilo de dietanolamina, y n puede variar entre 0 y 0.5.

En el que el material orgánico correspondiente al grupo S se extrae por vía química.

6. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicación 5, y **caracterizada** porque el material orgánico correspondiente al grupo S se extrae por calcinación en aire,  $N_2$  u otro gas inerte a temperaturas entre  $300^\circ$  y  $700^\circ C$ .

7. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicación 5, y **caracterizada** porque el orgánico S se extrae mediante un tratamiento con una disolución de un ácido mineral u orgánico en un disolvente que puede ser agua, alcoholes, hidrocarburos, o mezcla de ellos.

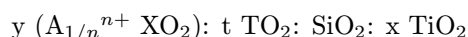
8. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 2 y 5-7, y **caracterizado** porque los catalizadores se someten en una etapa postsíntesis a un proceso de silanización dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C.

9. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 2 y 5-7, y **caracterizado** porque grupos conteniendo enlaces Si-C se introducen durante la etapa de síntesis del material.

10. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 2 y 5-9, y **caracterizado** porque el material mesoporoso puede contener además de Si y Ti, Ge, V, Sn o mezclas de éstos.

11. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 2 y 5-10, y **caracterizado** porque el material mesoporoso puede contener además Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de éstos.

12. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1 y 3, y **caracterizado** porque el tamiz molecular microporoso del tipo zeolita con poros formados por anillos con 12 o más miembros tiene una fórmula química en su estado anhidro y calcinado:



en donde X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando y comprendido entre 0 y 0.2.  $A$  corresponde a cationes mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos, siendo  $n = 1, 2$  o  $3$ . T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 1, y preferentemente entre 0 y 0.2, y x está comprendido entre 0.005 y 1000, y preferentemente entre 0.01 y 100; y pueden ser sintetizadas en medio  $F^-$  o en medio  $OH^-$ .

13. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 3 y 12, y **caracterizado** porque el tamiz molecular puede tener, además de Si y Ti, Ge, V, Sn, o mezclas de éstos.

14. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 3, 12 y 13, y **caracterizado** porque el tamiz molecular puede tener, además, Al, B, Ga, Fe, Cr, o mezclas de éstos.

15. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 3, 12-14, y **caracterizado** porque el tamiz molecular microporoso corresponde a la zeolita Beta, o cualquiera de sus polimorfos o una mezclas de éstos.

16. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 3, 12-15, y **caracterizado** porque el tamiz molecular microporoso se silaniza en una etapa postsíntesis, dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C.

17. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1 y 4, y **caracterizado** porque el catalizador está formado por sólidos silíceos inorgánicos amorfos químicamente combinados con Ti en proporciones entre 0.2 y 8% en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total.

## ES 2 179 753 B1

18. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 4, 17, y **caracterizado** porque las sílices amorfas, conteniendo al menos 90 % de sílice, preferidas son sílices pirogénicas, como por ejemplo cab-o-sil, Aerosil con superficies específicas entre 40 y 450 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y tamaño de partícula entre aproximadamente 0.007 y 0.05 micrones. Otros tipos de sílices preferidas son óxidos inorgánicos sintéticos de sílice como por ejemplo gel de sílice.

19. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 4, 17 y 18, y **caracterizado** porque el catalizador puede contener además de Si y Ti otros elementos tales como V, B, Zr, Mo o mezclas de ellos en un porcentaje en peso total y en forma de óxidos inferior al 8%.

20. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 4, 17-19, y **caracterizado** porque el catalizador puede contener cantidades entre 0.01 y 4 % en peso en forma de óxidos, de promotores del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o mezclas de ellos en forma de óxidos.

21. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1, 4, 17-20, y **caracterizado** porque el catalizador se silaniza.

22. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1-21, y **caracterizado** porque la etapa de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, un reactor CSTR, en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebulente, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes.

23. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1-22 por el que la temperatura del proceso está comprendida entre 10 y 120°C, y preferentemente entre 20 y 80°C.

24. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1-23 por el que el tiempo de reacción oscila entre 2 minutos y 24 horas.

25. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1-24 por el que en el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción gasolina a catalizador está comprendida entre 5 y 200, y preferentemente entre 10 y 100, estando la relación en peso entre la fracción gasolina y agente oxidante comprendida entre 200 y 10, y preferentemente entre 100 y 30.

26. Proceso para la eliminación de azufre de la fracción gasolina según reivindicaciones 1-25 por el que los productos de la reacción de oxidación se separan por destilación y/o extracción con disolvente adecuado, pudiendo el resto no reaccionado ser reciclado total o parcialmente al reactor.





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 179 753

② Nº de solicitud: 200002520

③ Fecha de presentación de la solicitud: 11.10.2000

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: C10G 27/04, 27/12, B01J 29/18, 29/83, 29/85, 29/035

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 0044670 A (CSIC, UPV) 03.08.2000, reivindicaciones; página 1.	1-44
Y	WO 0047696 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 17.08.2000, reivindicación 1.	1-44
Y	WO 0034181 A (CSIC, UPV) 15.06.2000, reivindicaciones 1,3,5,18,19.	1-44
A	EP 271264 A (MOBIL OIL CORP.) 15.06.1988, reivindicaciones.	1-21,36-52
A	EP 482841 A (THE BRITISH PETROLEUM COMPANY) 29.04.1992, reivindicaciones.	1-21,36-52
A	WO 0009630 A (EXXON RESEARCH) 24.02.2000, reivindicaciones.	1-21,36-52
A	FR 2688223 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 10.09.1993, reivindicaciones 1-10.	1-21,36-52

#### 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

30.01.2002

Examinador

P. Fernández Fernández

Página

1/1