



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 192 969**

② Número de solicitud: 200102754

⑤ Int. Cl.7: **C10G 27/04**

C10G 53/14

B01J 29/89

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

② Fecha de presentación: **30.11.2001**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2003**

Fecha de la concesión: **16.07.2004**

④ Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2004**

④ Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.12.2004

⑦ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia.
Universidad Politécnica de Valencia-CTT-camino
de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas**

⑦ Inventor/es: **Corma Canos, Avelino;
Domine, Marcelo E. y
Martínez Sánchez, Cristina**

⑦ Agente: **No consta**

⑤ Título: **Proceso y catalizadores para la oxidación selectiva de compuestos de azufre presentes en gasolina, queroseno y diesel.**

⑤ Resumen:

Proceso y catalizadores para la oxidación selectiva de compuestos de azufre presentes en gasolina, queroseno y diesel.

La presente invención tiene por objeto un proceso para la oxidación de compuestos de azufre presentes en las fracciones gasolina, queroseno y diesel, caracterizado porque comprende realizar una oxidación de dichos compuestos de azufre utilizando peróxidos o hidroperóxidos como agentes oxidantes, y un catalizador o mezclas de catalizadores, los cuales están basados en tamices moleculares microporosos que contienen canales con anillos de 12 o más miembros y conteniendo en su composición Ti conjuntamente en posiciones de red y no reticulares. Estos catalizadores pueden también contener Si unido a C.

ES 2 192 969 B1

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

DESCRIPCION

Proceso y catalizadores para la oxidación selectiva de compuestos de azufre presentes en gasolina, queroseno y diesel.

5 **Campo de la técnica**

Catálisis heterogénea, Refino.

10 **Antecedentes**

Uno de los objetivos más importantes en el área de la química del petróleo y del refino es la producción de combustibles líquidos con menores contenidos de Azufre, siendo de consenso general en la legislación de la mayoría de los países el llevar los niveles de reducción por debajo de las 10 ppm en todos los combustibles comerciales en los próximos 10 años. Menores contenidos de Azufre en los combustibles de 15 de transportación redundan en beneficios para la calidad del aire reduciendo las emisiones de SO_x e indirectamente también la cantidad de NO_x por mejora en el comportamiento de los convertidores catalíticos que en ausencia de compuestos de Azufre funcionan mejor.

Actualmente, entre los compuestos de azufre más comunes presentes en cortes de gasolina se pueden 20 citar sulfuros, disulfuros, mercaptanos, tiofeno y sus derivados alquilados, y benzotiofeno entre otros. En el caso de los cortes del destilado de petróleo cuya temperatura inicial de destilación es superior a 160°C , los compuestos de azufre predominantes son benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus respectivos derivados alquilados. Todos ellos son causantes de corrosión en los equipos de refino y en los motores de 25 combustión, de envenenamiento de catalizadores utilizados en refinerías o en convertidores catalíticos de efluentes gaseosos. Además, estos compuestos son una de las mayores causas de polución, debido a que sometidos a combustión se convierten en óxidos de azufre, los cuales liberados en la atmósfera dan lugar a la formación de oxi-ácidos que contribuyen al fenómeno conocido como lluvia ácida.

Aunque los procesos de hidrodesulfurización (HDS) han dominado ampliamente la desulfurización de 30 combustibles líquidos en el pasado, su costo prohibitivo para la mayoría de las pequeñas y medianas refinerías, y la necesidad de mayores disminuciones en los niveles de Azufre en la composición de las fracciones gasolina, queroseno y diesel, se han combinado para motivar el desarrollo de tecnologías alternativas.

Se han explorado diversos procesos alternativos o complementarios para desulfurización de gasolina y 35 diesel, como adsorción directa (Nagi et al. *US Pat.* 4,830,733, 1983), 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) y 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); además de la aplicación de tecnologías 40 alternativas a procesos ya conocidos, como es el caso del nuevo proceso OATS (proceso de alquilación de BP, *Hydrocarbon Processing*, Feb. 2001).

Una de las alternativas que se están estudiando últimamente son los denominados procesos de desul- 45 furización oxidativa (ODS), en los cuales se trata de oxidar a los compuestos de Azufre presentes en los combustibles líquidos de manera económica y suficientemente selectiva, 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 50 variedad de ellos en desarrollo (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 45, 375, 2000).

Se ha reportado la utilización de peroxiácidos orgánicos, como el ácido peroxiacético, para la elimi- nación de sulfuros, disulfuros y mercaptanos presentes en combustibles líquidos consiguiendo disminucio- nes del 95 % en el contenido de azufre de algunas gasolinas trabajando a temperaturas entre 2 y 100°C (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 44[2], 199, 1998). Los heteropoliácidos del tipo 55 peroxotungstofosfatos en sistemas bifásicos, con H_2O_2 como oxidante y agentes de transferencia de fase, son capaces de oxidar mercaptanos, dibenzotiofenos y alquil-dibenzotiofenos aunque son menos efectivos con los compuestos tiofénicos y benzotiofénicos (F. M. Collins et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117, 397, 1997).

Los catalizadores del tipo TS-1 y TS-2, basados en titanosilicatos microporosos con estructura zeolítica 60 (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), su pequeña apertura de poro imposibilita su uso en procesos en los que están involucradas moléculas más grandes como es el caso de los benzotiofenos, dibenzotiofenos, y sus respectivos homólogos alquil, di-alquil y tri-alquil sustituidos, principales componentes de la fracción diesel, alquilados, y cuya oxidación es la más problemática.

5 La oxidación de compuestos de azufre presentes en queroseno se ha llevado a cabo recientemente utilizando un sistema bifásico, que comprende una fase hidrocarbonada y una fase acuosa, en presencia de un agente oxidante soluble en la fase acuosa (H_2O_2 acuoso), añadiendo acetonitrilo como codisolvente y utilizando la zeolita Ti-Beta y el material mesoporoso TiHMS como catalizadores (A. Rabion et al.,
10 *French Pat. Appl.* 99 16559, 1999; V. Hulea et al., *J. Catal.*, 198, 179, 2001). La misma patente, *French Pat. Appl.* 99 16559 (1999), indica específicamente en la reivindicación número 7 que los catalizadores utilizados en el proceso, y más específicamente la zeolita TiBeta, debe contener el componente activo del catalizador (Ti) solamente en posiciones de red. Esto estaría de acuerdo con trabajos previos en los que este material se ha utilizado para reacciones de epoxidación de olefinas, y en los que se insiste en que
15 el Ti activo se encuentra localizado en la red, siendo el Ti extrarred o Ti en posiciones no reticulares perjudicial para este proceso (J. C. van der Wall et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 124, 137, 1997).

Sorprendentemente, hemos encontrado que catalizadores zeolíticos, conteniendo al mismo tiempo Ti en posiciones de red y en posiciones no reticulares, permiten la oxidación de compuestos tiofénicos con
20 mayores conversiones por peso de zeolita que las mismas zeolitas en las que sólo existe Ti en red tal y como se reivindica en la patente, *French Pat. Appl.* 99 16559 (1999), y en el correspondiente trabajo publicado en *J. Catal.*, 198, 179 (2001). Más aún, hemos encontrado que existe una zona de composiciones óptimas en referencia a la relación Ti extrarred/Ti en red en los catalizadores zeolíticos, siendo estos catalizadores capaces de funcionar en un sistema monofásico o en un sistema bifásico, en este último caso
25 utilizando un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo.

Así mismo, se ha observado que un catalizador basado en un material tipo “composite” formado por un componente orgánico unido al componente inorgánico formado por los tamices moleculares microporosos, es activo y más selectivo que el material inorgánico puro. El “composite” resultante es un material
30 híbrido orgánico-inorgánico conteniendo Ti en posiciones de red y en posiciones no reticulares, que no solamente produce excelentes resultados cuando se trabaja con peróxidos o hidroperóxidos como agentes oxidantes y sin disolvente alguno, o con H_2O_2 y un codisolvente, sino que además produce excelentes niveles de oxidación de los compuestos de azufre cuando se trabaja en una sola fase y se utiliza un hidroperóxido orgánico, como por ejemplo hidroperóxido de tert-butilo (TBHP), como agente oxidante.
35

De esta manera, tamices moleculares microporosos y sus “composites” orgánico-inorgánico, todos ellos conteniendo Si y Ti, son activos y selectivos para la oxidación de compuestos de azufre presentes en combustibles líquidos trabajando con peróxidos o hidroperóxidos inorgánicos como agentes oxidantes, como por ejemplo H_2O_2 , perboratos, o complejos H_2O_2 -Urea entre otros, en ausencia de disolvente, o
40 añadiendo un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo; así como cuando se trabaja en una sola fase y sin disolvente y utilizando peróxidos orgánicos, como por ejemplo hidroperóxido de tert-butilo (TBHP). Nuestro proceso, aún cuando también es aplicable para desulfurar fracciones de gasolina, queroseno y diesel no pretratadas, es especialmente adecuado para la oxidación de los compuestos de Azufre remanentes en fracciones hidrotratadas del tipo gasolina, queroseno y diesel, y con contenidos de Azufre menores de
45 500 ppm.

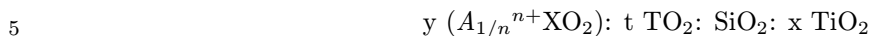
Descripción de la invención

En esta invención se reivindica un proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre contenidos
50 en fracciones gasolina, queroseno o diesel, o las correspondientes fracciones hidrotratadas, caracterizado porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre, en una fase o en dos fases, usando como agentes oxidantes peróxidos o hidroperóxidos inorgánicos, como por ejemplo H_2O_2 , perboratos o complejos H_2O_2 -Urea, sin ser estos ejemplos limitantes, y utilizando como catalizadores tamices moleculares microporosos, los cuales contienen canales con anillos de 12 ó más miembros
55 con diámetro de al menos uno de sus poros superior a 0.6 nm; y caracterizados porque dichos sólidos microporosos contienen al menos Si y Ti, pudiendo contener en su composición enlaces Si-C, y estando el Ti en posiciones de red y en posiciones no reticulares o de extrarred, en contraposición a lo reportado en la *French Pat. Appl.* 99 16559 (1999) en la que se insiste y especifica que los catalizadores de Ti reivindicados deben contener el Ti únicamente en posiciones de red.

60 Dichos “composites” orgánico-inorgánicos pueden ser un tamiz molecular microporoso que comprende al menos Si, Ti y puede también contener silicio unido a carbono.

ES 2 192 969 B1

Un tamiz molecular microporoso conveniente tiene la siguiente fórmula química en su estado calcinado y anhidro:



en la que:

- X representa al menos un elemento trivalente,
- 10 - y está comprendido entre 0 y 0.2,
- A representa cationes mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,
- n = 1, 2 ó 3,
- 15 - T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Ti,
- t está comprendido entre 0 y 0.2, y
- 20 - x está comprendido entre 0.02 y 0.12 (entre 3 y 12% en peso como TiO_2)

Dicho tamiz molecular microporoso puede ser sintetizado en presencia de compuestos que contienen grupos Si-C, o bien se somete a una etapa de sililación postsíntesis creándose enlaces Si-C, y por consiguiente un material "composite" orgánico-inorgánico.

25 Entre dichos materiales sólidos microporosos, se pueden citar por ejemplo, "composites" de zeolitas Beta, ITQ-7, Mordenita, UTD-1, ITQ-16 y en general sólidos microporosos que contienen canales con anillos de 12 o más miembros con diámetro de al menos uno de sus poros superior a 0.6 nm. El titanio se introduce en la etapa de síntesis, o en un tratamiento posterior a la síntesis. Los agentes oxidantes son peróxidos o hidroperóxidos inorgánicos como por ejemplo, H_2O_2 , perboratos o complejos H_2O_2 -Urea, sin ser estos ejemplos limitantes. En nuestro proceso, el catalizador puede funcionar en un sistema donde se mezclan el combustible líquido y el agente oxidante sin la necesidad de utilizar un disolvente. Mediante esta oxidación selectiva, los compuestos de azufre presentes en fracciones de gasolina (tanto en las fracciones ligeras como pesadas), queroseno y diesel se transforman en otros productos oxidados con diferente punto de ebullición y diferente polaridad que tienen un punto de ebullición por encima del corte de las fracciones en cuestión y/o que pueden ser más fácilmente extraídos por destilación o extracción siguiendo técnicas convencionales, o pueden ser adsorbidos selectivamente. Mediante el procedimiento de la presente invención se consiguen altas conversiones y selectividades en la oxidación de dichos compuestos de azufre. Los catalizadores reivindicados y que contienen Ti en la red y extrarred son también activos y selectivos, y en cualquier caso más activos que los catalizadores de Ti utilizados en el proceso descrito en la patente *French Pat. Appl. 99 16559 (1999)* en la que se especifica que el Ti debe estar únicamente en posiciones de red, cuando se desee trabajar en presencia de disolvente.

45 En nuestro caso, la oxidación de los compuestos de azufre presentes en los combustibles líquidos se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene la fracción de combustible y el peróxido o hidroperóxido inorgánico, en ausencia de disolvente o con el agregado de una pequeña cantidad de un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo, con el catalizador sólido inorgánico microporoso, o el material sólido híbrido orgánico-inorgánico conteniendo especies Si-C, 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 de combustible a catalizador está comprendida entre 5 y 600, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante comprendida entre 300 y 10, y preferentemente entre 200 y 20. Las propiedades de hidrofobicidad-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 microporoso, siendo el resultado de dicho anclaje un "composite" orgánico-inorgánico que contiene al menos Si y Ti, y estando el Ti en posiciones de red y extrarred, y que además puede contener silicio unido a carbono. La incorporación de titanio en los tamices moleculares conteniendo poros con anillos de 12 o más miembros, puede realizarse mediante síntesis directa, en el que un precursor de titanio es adicionado al gel de síntesis, de tal manera que el material final contenga Ti tanto en posiciones de red como de extrarred; o bien, mediante el anclaje posterior de compuestos de titanio sobre la superficie de los materiales microporosos, dando lugar a especies de Ti tras un proceso de calcinación.

Como ejemplos no limitantes de catalizadores microporosos utilizados, se describen a continuación los formados por Ti-Beta con Ti en posiciones de red y extra-red. Estos catalizadores muestran, mediante la utilización de espectroscopía UV-Visible y Raman, la presencia de Ti tetrahédricamente coordinado (Ti de red), así como Ti octahédrico en posiciones extrarred, o incluso Ti en forma de TiO_2 .

5 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 tetrahédricos y una banda adicional ancha a 270-280 nm que indica la presencia de Ti en entornos octahédricos, que corresponden a Ti situado fuera de la red zeolítica (Figura 1) (J. C. van der Wall et al., *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **124**, 137, 1997).
10 Así mismo, estos catalizadores presentan un espectro de Raman caracterizado por la presencia de una banda centrada a 150 cm^{-1} atribuida a la presencia de Ti situado fuera de la red zeolítica (Figura 2) (C. B. Dartt et al., *Appl. Catal.*, A143, 53, 1996).

15 La presencia de ambos tipos de centros de Ti en estos materiales produce catalizadores, reivindicados en la presente invención, que son más activos y selectivos que los correspondientes catalizadores que sólo contienen Ti en red, tal y como se reivindica en la patente *French Pat. Appl. 99 16559* (1999), para reacciones de oxidación de sulfuros en general, y de alquil o aril-sulfuros, tiofeno, alquil-tiofenos, benzo-

20 tiofeno, alquil-benzotiofenos, sin ser limitantes en particular. En estos catalizadores se pueden introducir, en una etapa durante la síntesis, o bien en una etapa postsíntesis, especies que contienen enlaces Si-C, dando lugar al "composite" orgánico-inorgánico también reivindicado como catalizador en la presente invención y que se usa en el procedimiento de oxidación de compuestos de azufre, tal y como se reivindica en la presente invención.

25 Los catalizadores microporosos descritos en la presente memoria pueden también ser utilizados para oxidar compuestos de azufre, en un sistema que contiene o no un codisolvente, y H_2O_2 como oxidante. La actividad de nuestro catalizador conteniendo Ti en posiciones de red y y extrarred, en el caso de los materiales microporosos, es superior a lo que se reivindica anteriormente en la patente *French Pat. Appl. 99 16559* (1999) con catalizadores que sólo contienen Ti en posiciones de red.

30 Con nuestros catalizadores se puede llevar a cabo la oxidación de compuestos de azufre, y más específicamente compuestos tiofénicos presentes en derivados del petróleo, en un proceso en una sola fase líquida y en ausencia de disolvente, utilizando como agentes oxidantes peróxidos inorgánicos, tales como el complejo $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{N-NH}_2$ (peróxido de hidrógeno-urea), o un perborato.

35 Para su mejor operabilidad, al catalizador formado por el sólido microporoso se le puede adicionar un aglomerante, o una matriz que puede estar formada por sílice, alúmina, caolín, mezcla de éstos, o cualquier otro componente conocido en el arte. La finalidad del aglomerante y/o matriz es la de proporcionar, entre otras, una mayor resistencia física al catalizador. Usualmente el contenido en aglomerante
40 y/o matriz está comprendido entre 1 y 80 % en peso.

El proceso para la oxidación de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel está caracterizado porque la etapa de oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de
45 lecho ebullente, utilizando peróxidos o hidroperóxidos como agentes oxidantes en una única fase orgánica y en ausencia de disolvente, o en dos fases mediante el agregado de un codisolvente. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción de combustible a catalizador está comprendida entre 5 y 600, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante comprendida entre 300 y 10, y preferentemente entre 200 y 20; mientras que la relación
50 en peso entre el codisolvente y la fracción de combustible está comprendida entre 0 y 8, y preferentemente entre 0 y 4. 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, extracción con disolvente adecuado, o por adsorción por ejemplo
55 formados durante la etapa de oxidación de los compuestos de azufre; pudiendo el resto no reaccionado ser reciclado total o parcialmente al reactor.

ES 2 192 969 B1

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 liviana, y gasolina y/o diesel simulados, cuyas composiciones son las siguientes:

5 *Corte de Gasolina Liviana >>>>> LCN (de CEPSA) Composición*
 Tb Inicial (°C) = 41.0 - Tb Final (°C) = 198.1

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

50 S en Gasolina (ppm) = 291
 S Total (ppm) = 296

55

60

ES 2 192 969 B1

Gasolina sintética (A) >>>>> Composición

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
5 10	Aromáticos	20.0	-
	Olefinas	12.0	-
	Parafinas	68.0	-
15 20	2-Metil-Tiofeno	x	80
	Di-Metil-Tiofeno		60
	Benzo-Tiofeno		80

S en Mezcla (ppm) = 220

Gasolina sintética (B) >>>>> Composición

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
30 35	Aromáticos	20.0	-
	Olefinas	12.0	-
	Parafinas	68.0	-
40 45	Tiofeno	x	60
	2-Metil-Tiofeno		60
	Di-Metil-Tiofeno		40
	Benzo-Tiofeno		60

S en Mezcla (ppm) = 220

ES 2 192 969 B1

Diesel simulado >>>>> Composición

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
5	Hidrocarburos	Aromáticos	-
10		iso-Parafinas	-
		Parafinas	99.9
15	Compuestos con S	Tiofénicos	0
		Alquil-Tiofénicos	0
20		Benzo-Tiofeno	100
		Alquil-Benzotiofenos	100
		Dibenzotiofeno	100
25		Alquil-Dibenzotiofenos	0

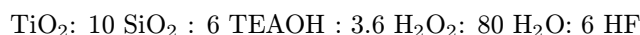
S en Mezcla (ppm) = 300

30 Ejemplos

Ejemplo 1

35 *Preparación de un material microporoso (tipo Beta) conteniendo Ti en posiciones de red y extrarred en su composición*

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 H₂O₂ (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 40 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:



45 Se calienta la mezcla resultante en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 140°C y durante el calentamiento los autoclaves se mantienen bajo rotación (60rpm). 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 100g de gel. El sólido obtenido se calienta en atmósfera de aire a 580°C durante 3 horas. El patrón de difracción de rayos X del sólido indica que se ha mantenido la 50 cristalinidad del material. El contenido en Ti de la zeolita en su forma calcinada y anhidra determinado por análisis químico es del 7.5% en peso, expresado como TiO₂, mostrándose sus espectros de UV-Visible y Raman en las Figuras 1 y 2.

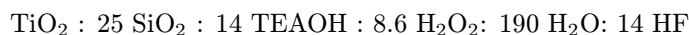
55

60

Ejemplo 2

Preparación de un material microporoso (tipo Beta) conteniendo Ti sólo en posiciones de red en su composición

5 55 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 62.40 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, solución acuosa al 35 %) y 8.80 g de H₂O₂ (35 %). A continuación se adicionan 2.41 g de tetraetóxido de Ti y se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Se añaden a continuación 6.22 g de HF (aq., 48 %) y una suspensión de semillas de zeolita Beta (0.64 g de zeolita
10 Beta desaluminizada en 3 g de agua). La composición molar del gel es la siguiente:

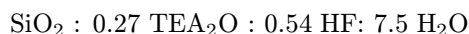


Se calienta la mezcla resultante en autoclaves recubiertos internamente de PTFE a 140°C y durante
15 el calentamiento los autoclaves se mantienen bajo rotación (60rpm). Tras 6 días de calentamiento se filtra la mezcla (pH=8.0) y se obtienen 24 g de zeolita Beta de alta cristalinidad (superior al 95 % por comparación con un estándar) por cada 100g de gel. El sólido obtenido se calcina en atmósfera de aire a 580°C durante 3 horas. El patrón de difracción de rayos X del sólido indica que se ha mantenido la cristalinidad del material. El contenido en Ti de la zeolita en su forma calcinada y anhidra determinado
20 por análisis químico es del 2.3 % en peso, expresado como TiO₂, mostrándose sus espectros de UV-Visible y Raman en las Figuras 1 y 2.

Ejemplo 3

25 *Preparación de un material microporoso (tipo Beta) conteniendo prácticamente todo el Ti situado en posiciones extrarred en su composición*

30 30 g de tetraetilortosilicato (TEOS) y 32.99 g de hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH, solución acuosa al 35 %) se mezclan en un recipiente y se deja la mezcla agitando y evaporando el etanol formado en la hidrólisis del TEOS. Para clarificar la solución se añaden 3.2 g de ácido fluorhídrico (HF, al 48 % en agua) y un gel es obtenido. Se añade a continuación una suspensión de semillas de zeolita Beta (0.36 g de zeolita Beta desaluminizada en 1.5 g de agua). La composición molar del gel es la siguiente:



35 El gel resultante se dispone en autoclave recubierto de PTFE calentando a 140°C y bajo rotación (60rpm) durante 24 horas. Finalmente, el producto es recuperado por filtración y se obtiene una zeolita Beta cuyo patrón de difracción de Rayos muestra una cristalinidad del 100 %. El sólido se calcina a 580°C durante 3 horas manteniendo una alta cristalinidad.

40 Al sólido así obtenido (zeolita Beta) se le impregna un compuesto de Titanio sobre la superficie, según el siguiente procedimiento: 5 g de la zeolita Beta obtenida se impregnan con 50 g de una disolución de tetra-iso-propóxido de Titanio $\{[(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O}]_4\text{Ti}\}$ en iso-propanol (al 0.5 %P/P), con agitación durante 2 horas. La mezcla resultante se calienta a vacío con agitación continua hasta evaporación del alcohol. El sólido resultante se lava con diclorometano y luego se calcina en atmósfera de aire a 580°C durante 3
45 horas. El patrón de difracción de rayos X del sólido obtenido indica que se ha mantenido la cristalinidad del material.

En la figura 3 se muestra el espectro UV-Vis de este material.

50 Ejemplo 4

En este ejemplo se compara la actividad para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Gasolina sintética (A) con H₂O₂ y en ausencia de disolvente, utilizando un catalizador de Ti-Beta conteniendo Ti en posiciones de red y extrarred (Ejemplo 1), un catalizador de Ti-Beta conteniendo Ti sólo en posiciones de red (Ejemplo 2), y un catalizador con Ti sólo en posiciones extrarred (Ejemplo 3).

55 50 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1, 2 y 3 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de Gasolina sintética (A) y 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35 % en peso), sin introducir ningún codisolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas las siguientes:

ES 2 192 969 B1

S en Mezcla (ppm) - Detector Especial S

5	Ti-Beta con Ti en red	Ti-Beta con Ti en red y extrarred	Ti-Beta con Ti extrarred
Inicial	240	240	240
Final	47	4	140
10 Conv. (%)=	80.5	98.3	41.7

Ejemplo 5

15 *En este ejemplo se muestra la influencia del contenido de Ti de red y extrarred sobre la actividad de los catalizadores para la oxidación selectiva de compuestos de azufre presentes en una mezcla de Gasolina sintética (B) con H₂O₂ como agente oxidante y en ausencia de disolvente.*

20 30 mg del catalizador se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de Gasolina sintética (B) y 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35 % en peso), sin introducir ningún codisolvente. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, y las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados se ilustran en la figura 4.

25 Ejemplo 6

En este ejemplo se muestra la ventaja del catalizador conteniendo Ti en red y extrarred en comparación con el que contiene Ti sólo en la red, utilizando H₂O₂ al 35 % en peso como agente oxidante y sin utilizar codisolvente.

30 30 mg de uno de los materiales microporosos descritos (ejemplos 1 y 2) se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35 % en peso) y 15000 mg de Gasolina sintética (B). No se introduce ningún codisolvente. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a diferentes tiempos de reacción a los fines de seguir la cinética de la misma hasta las 7 horas de reacción. Los catalizadores utilizados se describen a continuación:

- Ti-Beta (7.5 %TiO₂) - Ti incorporado en posiciones de red y extrarred, (Ejemplo 1),
- Ti-Beta (2.3 %TiO₂) - Ti incorporado sólo en posiciones de red, (Ejemplo 2),

40 Los resultados de la oxidación de los compuestos de azufre, expresados como conversiones en función del tiempo, obtenidos para cada muestra se observan en la figura 5.

Ejemplo 7

45 *En este ejemplo se muestra la ventaja del catalizador conteniendo Ti en red y extrarred en comparación con el que contiene Ti sólo en la red, utilizando H₂O₂ al 35 % en peso como agente oxidante y acetonitrilo como disolvente en diferentes proporciones.*

50 30 mg de uno de los materiales microporosos descritos (ejemplos 1 y 2) se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35 % en peso) y 15000 mg de una mezcla compuesta por acetonitrilo (codisolvente) y Gasolina sintética (B) en diferentes relaciones en peso. La mezcla de reacción se agita y se toman muestras a diferentes tiempos de reacción a los fines de seguir la cinética de la misma hasta las 7 horas de reacción. Los catalizadores utilizados se describen a continuación:

- Ti-Beta (7.5 %TiO₂) - Ti incorporado en posiciones de red y extrarred, (Ejemplo 1),
- Ti-Beta (2.3 %TiO₂) - Ti incorporado sólo en posiciones de red, (Ejemplo 2),

60

ES 2 192 969 B1

Los resultados de la oxidación de los compuestos de azufre, expresados como conversiones en función del tiempo, obtenidos para las mencionados materiales microporosos a diferentes relaciones acetonitrilo/hidrocarburos se observan en las figuras 6 y 7.

5 En la gráfica representada en la figura 6 las condiciones experimentales son:

Relación acetonitrilo/hidrocarburos = 0.15/1

(2 gr. de acetonitrilo/13 gr de hidrocarburos)

10 En la gráfica representada en la figura 7 las condiciones experimentales son:

Relación acetonitrilo/hidrocarburos = 0.3/1

15 (3.5 gr. de acetonitrilo/11.5 gr de hidrocarburos)

Ejemplo 8

20 *En este ejemplo se compara la actividad para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Diesel sintético con H₂O₂ y en ausencia de disolvente, utilizando un catalizador de Ti-Beta conteniendo Ti en posiciones de red y extrarred (Ejemplo 1), un catalizador de Ti-Beta conteniendo Ti sólo en posiciones de red (Ejemplo 2).*

25 30 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 y 2, se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de Diesel sintético y 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35% en peso). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas las siguientes:

30 *S en Mezcla (ppm) - Detector Especial S*

	Ti-Beta con Ti en red y extrarred	Ti-Beta con Ti en red (Ej. 2)
Inicial	300	300
Final	119	199
Conv.(%)=	60.1	33.5

Ejemplo 9

45 *Sililación de un material como el descrito en el ejemplo 1*

50 2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 1 se deshidratan a 100°C y 10⁻³ Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88g de hexametildisilazano (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ en 30g de tolueno. La mezcla resultante se refluxa a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

55 El sólido presenta bandas en el espectro UV-Vis centradas a 220 y 270 nm, que indican la presencia de Ti en posiciones de red y extrarred respectivamente. Además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

60

ES 2 192 969 B1

Ejemplo 10

En este ejemplo se compara la actividad para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Gasolina LCN con TBHP como agente oxidante y en una sola fase líquida, en ausencia de disolvente, utilizando como catalizadores materiales microporosos conteniendo Ti sin sililación (Ejemplo 1) y sililado (Ejemplo 8).

200 mg del catalizador se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de Gasolina Liviana (LCN) y 200 mg de hidroperóxido de t-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, y las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados son las siguientes:

S en Gasolina (ppm) - (Detector de S)

	Ti-Beta (Ej. 1)	Ti-Beta-Sililada (Ej. 8)
Inicial	291	291
Final	177	123
Conv. (%)	39.2	57.7

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre usando peróxidos o hidroperóxidos como agentes oxidantes, en una o en dos fases líquidas, en presencia o ausencia de disolvente, utilizando como catalizadores tamices moleculares microporosos con un diámetro de canal superior a 0.6 nm y que comprenden al menos:

- Si y
- Ti, incorporado en la red y en posiciones no reticulares de los tamices moleculares microporosos.

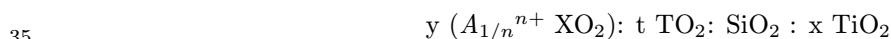
2. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se usan peróxidos inorgánicos como agentes oxidantes.

3. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende el uso de H₂O₂ acuoso como agente oxidante y sin utilizar codisolvente.

4. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre usando H₂O₂ acuoso como agente oxidante, y utilizando un codisolvente en una relación en peso de la fracción de codisolvente/combustible comprendida entre 0 y 8.

5. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el contenido de Ti en red más Ti extrarred está comprendido entre 3 y 12 % en peso en forma de TiO₂ con respecto al peso total de material microporoso.

6. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la composición química del catalizador microporoso en su estado calcinado y anhidro es:



en la que:

- X representa al menos un elemento trivalente,
- y está comprendido entre 0 y 0.2,
- A representa cationes mono, di o trivalentes, o mezclas de éstos,
- n = 1, 2 ó 3,
- T representa al menos un elemento tetravalente distinto de Si y Ti,
- t está comprendido entre 0 y 0.2, y
- x está comprendido entre 0.02 y 0.12, (entre 3 y 12 % en peso en forma de TiO₂)

7. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dicho elemento trivalente X está seleccionado entre Fe, Al, B, Ga, Cr y mezclas de ellos.

8. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 6, **caracterizado** porque dicho elemento tetravalente T está seleccionado entre V y Sn.

9. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque t está comprendido entre 0 y 0.2.

ES 2 192 969 B1

10. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y **caracterizado** porque el catalizador microporoso tiene la estructura correspondiente a las zeolitas Beta, ITQ-7, UTD-1, Mordenita y ITQ-16.
- 5 11. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque el catalizador microporoso tiene la estructura cristalina de la zeolita Beta, uno cualquiera de sus polimorfos, o combinación de éstos.
- 10 12. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, y **caracterizado** porque durante la etapa de síntesis de los catalizadores microporosos o en una etapa postsíntesis se introducen en el catalizador enlaces Si-C, como por ejemplo en una etapa de sililación postsíntesis.
- 15 13. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque el catalizador microporoso se puede combinar con un aglomerante y/o una matriz inorgánica como por ejemplo sílice, alúmina, caolín o combinaciones de éstas.
- 20 14. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 13, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre en una fase líquida y sin utilizar disolvente, utilizando peróxidos o hidroperóxidos inorgánicos como agentes oxidantes, como por ejemplo perboratos o complejo H_2O_2 -Urea.
- 25 15. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de reivindicaciones 1 a 13, y **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre en una fase líquida y sin utilizar disolvente, utilizando hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes, como por ejemplo hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de etil-benceno o hidroperóxido de cumeno, sin ser estos ejemplos limitantes.
- 30 16. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 13, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre en dos fases líquidas y sin utilizar disolvente, utilizando H_2O_2 acuoso como agente oxidante.
- 35 17. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, y **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre en dos fases líquidas y utilizando un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo, y utilizando H_2O_2 acuoso como agente oxidante.
- 40 18. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 13, **caracterizado** porque comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre con peróxidos o hidroperóxidos como agentes oxidantes, y utilizando como codisolvente, acetonitrilo, metil-tert-butil-eter, nitrometano, dimetilsulfóxido, o mezclas de ellos, y en una relación en peso de la fracción codisolvente/combustible comprendida entre 0 y 8.
- 45 19. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque dicha reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor CSTR, un reactor continuo de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebullente.
- 50 20. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 19, **caracterizado** porque dicha oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso de la fracción de combustible a catalizador comprendida entre 5 y 600, una relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante comprendida entre 300 y 10, y una relación en peso entre codisolvente y la fracción combustible comprendida entre 0 y 8.
- 55 21. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicha relación en peso de la fracción de combustible a catalizador está comprendida entre 10 y 300.
- 60

22. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicha relación en peso de la fracción de combustible y agente oxidante está comprendida entre 200 y 20.

5 23. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según la reivindicación 20, **caracterizado** porque dicha relación en peso entre el co-disolvente y la fracción de combustible está comprendida entre 0 y 4.

10 24. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado** porque dicha reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 120°C.

15 25. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizado** porque dicha reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C.

20 26. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizado** porque dicha reacción de oxidación se produce en un tiempo de reacción entre 2 minutos y 24 horas.

25 27. Procedimiento para la oxidación selectiva de compuestos de azufre de las fracciones gasolina, queroseno y diesel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizado** porque los productos de reacción oxidados se separan del resto mediante una etapa seleccionada entre adsorción, destilación, extracción con un disolvente, o combinaciones de ellas, y opcionalmente un reciclado total o parcial de productos que no han reaccionado al reactor.

30

35

40

45

50

55

60

Figura 1:

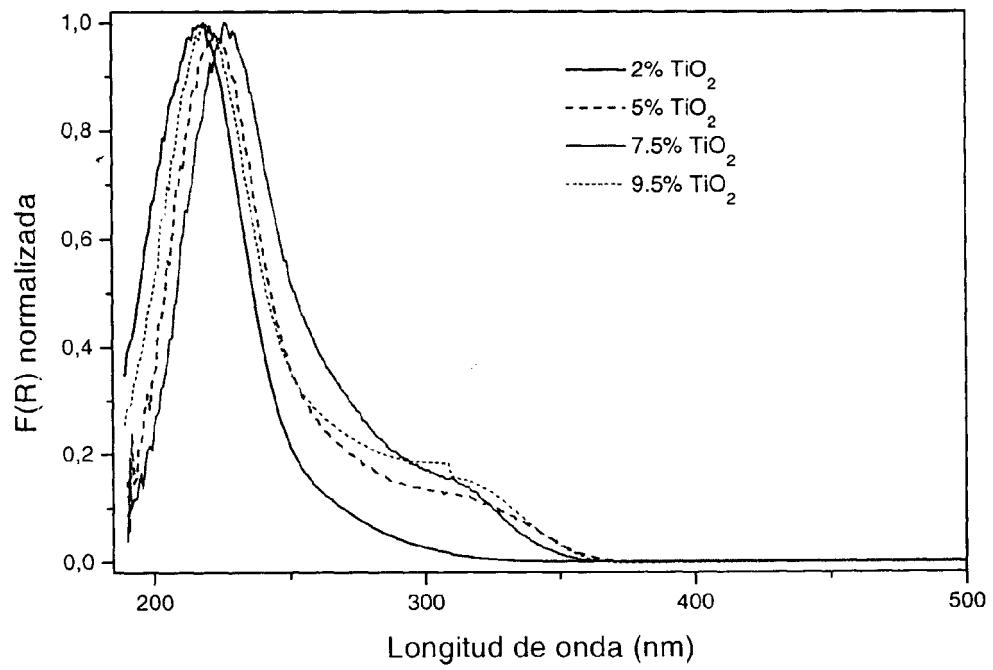


Figura 2:

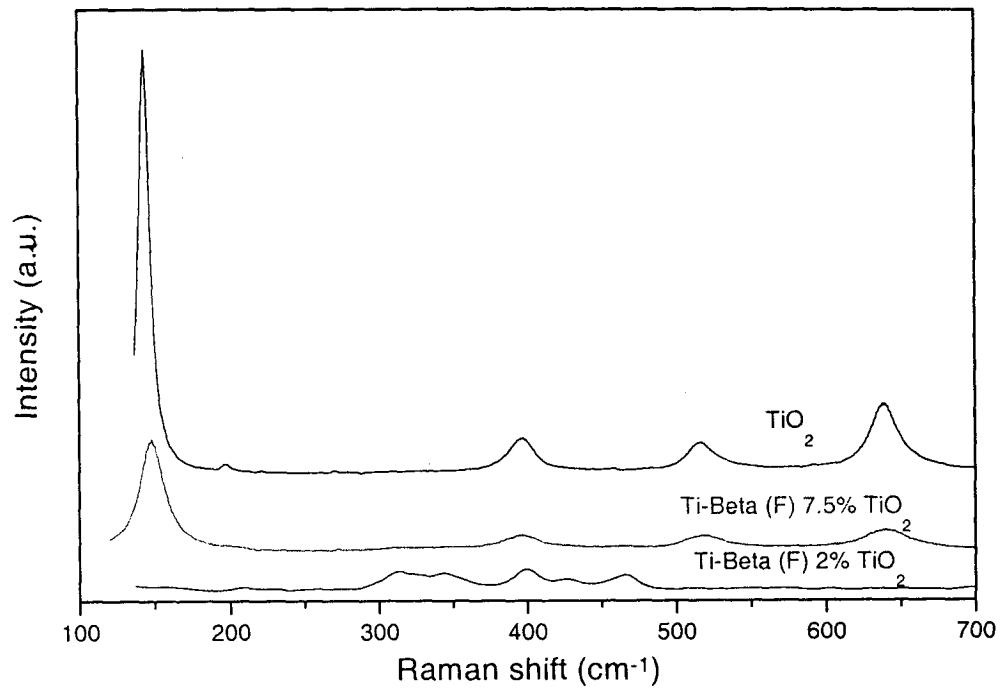


Figura 3

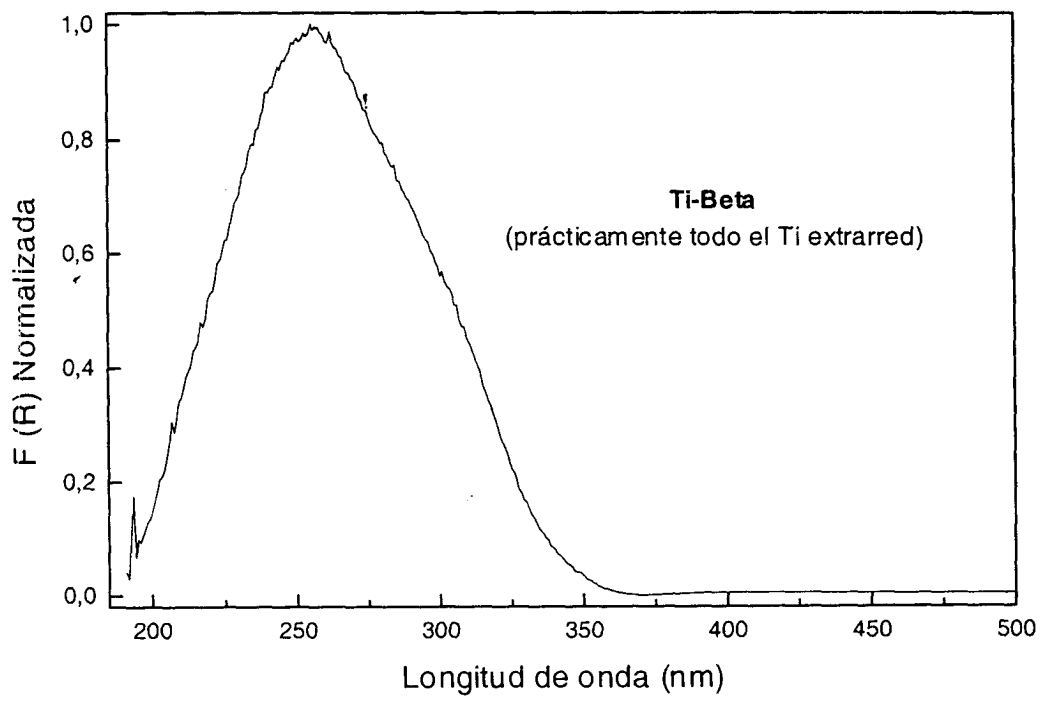


Figura 4

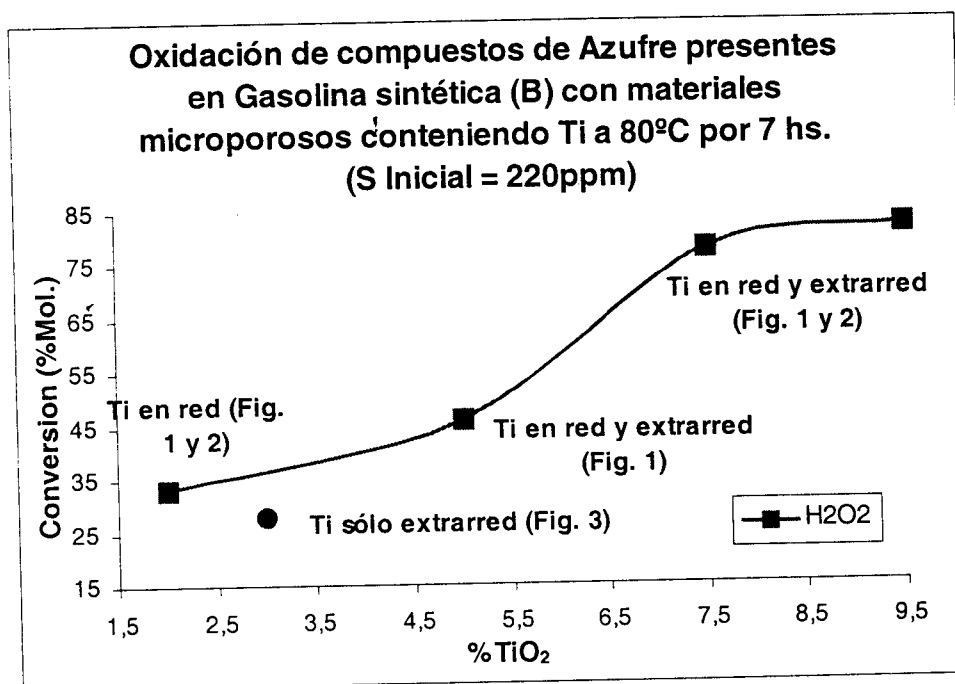


Figura 5

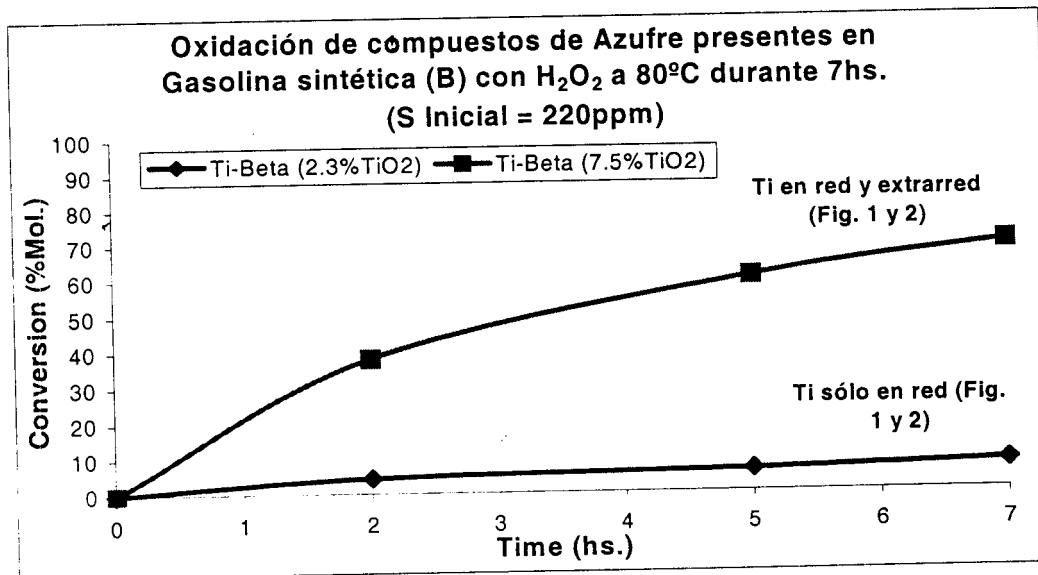


Figura 6

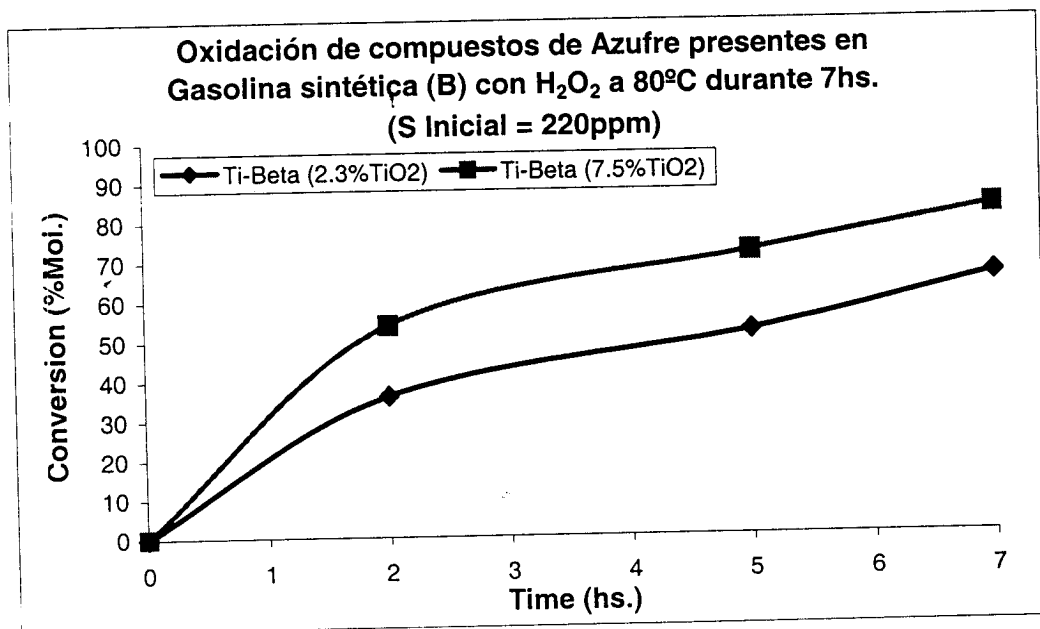
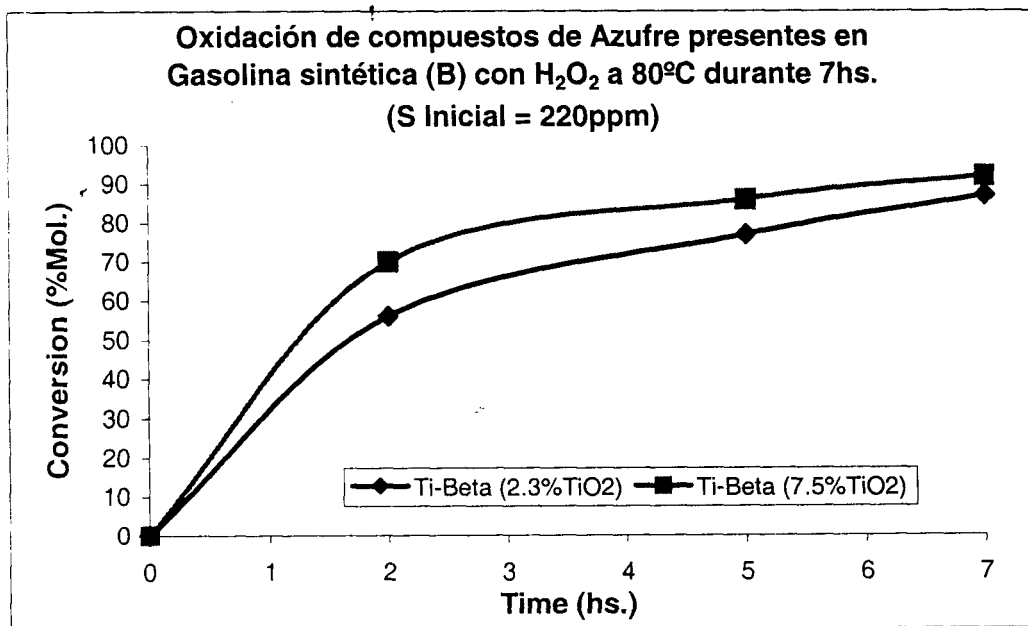


Figura 7





OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 192 969

② Nº de solicitud: 200102754

③ Fecha de presentación de la solicitud: 30.11.2001

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C10G 27/04, 53/14, B01J 29/89

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	WO 0231086 A (CSIC-UPV) 18.04.2002, página 3, líneas 6-33; página 4, línea 34 - página 5, línea 35; reivindicaciones 1-8,10-13,45-52.	1-27
E	WO 02083819 A (CSIC-UPV) 24.10.2002, página 3, línea 28 - página 5, línea 10; página 6, líneas 25-31; página 17, línea 20 - página 18, línea 5; reivindicaciones 1-11,13-16,48-54.	1-27
E	WO 0230821 A (CSIC, UPV) 18.04.2002, página 11, líneas 20-24; reivindicaciones 33,39.	1-3,6-10, 15
A	WO 0148119 A (ELF ANTAR FRANCE) 05.07.2001, página 5, líneas 6-22; página 6, líneas 18-21; reivindicaciones 1,2,7,15; ejemplos 3,6.	1-27

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

14.07.2003

Examinador

E. Dávila Muro

Página

1/1