



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 183 710**

②① Número de solicitud: 200100960

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>: C10G 27/04

C10G 27/12

B01J 29/18

B01J 29/83

B01J 29/85

B01J 29/035

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

②② Fecha de presentación: **12.04.2001**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2003**

Fecha de concesión: **16.12.2003**

④⑤ Fecha de anuncio de la concesión: **16.01.2004**

④⑤ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.01.2004**

⑦③ Titular/es: **UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA**  
**Univ. Politéc. de Valencia -CTT-**  
**Camino de Vera s/n**  
**46022 Valencia, ES**  
**CONSEJO SUPERIOR DE**  
**INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

⑦② Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**  
**Domine, Marcelo E. y**  
**Martínez Martínez, Cristina**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Proceso y catalizadores para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel.**

⑤⑦ Resumen:

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

En la presente invención se describe un proceso para la eliminación de compuestos de azufre presentes en la fracción diesel, 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, Mordenita, y materiales mesoporosos como por ejemplo MCM-41 y otros amorfos, todos ellos conteniendo Ti en su composición.

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 183 710 B1

## DESCRIPCION

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

5 **Campo de la técnica**

Catálisis heterogénea, Refino.

**Antecedentes**

10

Las fracciones del destilado de petróleo utilizadas normalmente como alimentación de diesel están comprendidas en general y en la mayor parte de los combustibles diesel entre una temperatura inicial de destilación superior a 160°C y un punto en el que destila el 90% de 290° a 360°C, dependiendo del grado de fuel de combustible (Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer, vol. 12, p. 384, 4th Edition, M. Howe-Grant, Editorial, 1996), y contienen entre el 1 y 4% de compuestos de Azufre de alto peso molecular, fundamentalmente benzotiofeno, dibenzotiofeno, y sus respectivos derivados alquilados. Estos compuestos son una de las mayores causas de contaminación, 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.

20

Los requerimientos legislativos que han llevado a la reducción paulatina de los contenidos de Azufre en cortes de gasolinas y diesel, estimularon un gran desarrollo de los procesos de hidrodesulfurización (HDS), los cuales han dominado ampliamente la desulfurización de combustibles líquidos en el pasado. Sin embargo, 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 y diesel, se han conjuntado para motivar el desarrollo de tecnologías alternativas, que por sí solas o en combinación con las ya existentes produzcan una fuerte disminución del contenido de S hasta un rango de 10-100 ppm.

25

30

Se han explorado diversos procesos alternativos o complementarios para desulfurización de gasolina y 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). 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).

35

40

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 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). La gasolina se puede también tratar con 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 son capaces de oxidar mercaptanos, dibenzotiofenos y dibenzotiofenos aunque son menos efectivos con los compuestos tiofénicos y benzotiofénicos (F. M. Collins et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117, 397, 1997). La utilización de catalizadores sólidos, entre ellos los titanosilicatos microporosos del tipo TS-1 y TS-2 en líquidos que contienen compuestos de Azufre consigue bajos niveles de conversión a las correspondientes sulfonas (T. Kabe JP 11140462 A2, 1999).

45

50

55

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, principales componentes de la fracción diesel, 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, dibenzotiofenos, y sus respectivos homólogos alquilados.

60

En esta invención se reivindican catalizadores y proceso para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel, o de fracciones diesel hidrotreatadas y que a partir de ahora denominaremos de manera general fracción diesel, mediante oxidación selectiva, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos y 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, o desordenados (HMS, 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 diesel, se transforman en otros productos con diferente punto de ebullición y/o diferente polaridad que tienen un punto de ebullición por encima del corte del diesel y/o que pueden ser más fácilmente extraídos por destilación o extracción líquido/líquido siguiendo técnicas convencionales.

### Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel, caracterizado porque comprende la oxidación de dichos compuestos de azufre utilizando catalizadores seleccionados entre tamices moleculares mesoporosos conteniendo Ti, como por ejemplo Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-SB-15, Ti-TUD-1, tamices moleculares microporosos del tipo zeolita, ALPO o SAPO con poros formados por anillos con 12 o más miembros y conteniendo Ti, como por ejemplo Ti-Beta, Ti-ITQ-7, Ti-UTD-1, Ti-Mordenita, Ti-ALPO-5, Ti-SAPO-5 y sílice amorfa conteniendo titanio, y utilizando como agentes oxidantes hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos.

En el caso de usar como catalizador formado por sólidos silíceos inorgánicos amorfos éstos pueden estar químicamente combinados con Ti en proporciones entre 0.2 y 8% en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total; o puede ser sílice amorfa con Ti anclado en la superficie.

Los catalizadores usados en el procedimiento de la presente invención pueden o no presentar grupos orgánicos anclados en su superficie.

La oxidación de compuestos de azufre se lleva a cabo 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.

Además, en el procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel según la presente invención se pueden utilizar agentes de transferencia de fase.

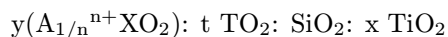
La oxidación de los compuestos de azufre normalmente presentes en la fracción diesel se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene la mencionada fracción y el hidroperóxido orgánico o inorgánico con el catalizador sólido micro o mesoporoso, la sílice con Ti anclado, o una mezcla de ellos a una temperatura comprendida entre 20 y 150°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 diesel a catalizador está comprendida entre 5 y 500, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción diesel y agente oxidante comprendida entre 600 y 10, y preferentemente entre 400 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 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.

En la presente invención se describen los catalizadores y proceso mediante el cual se oxidan los compuestos de azufre presentes en la fracción diesel, con buenas 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, o desordenados (HMS, 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.

## ES 2 183 710 B1

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 materiales microporosos, con poros con anillos de 12 o más miembros, se reivindican con la siguiente composición química en su estado anhidra 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 ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, t está comprendido entre 0 y 0.1, y preferentemente entre 0 y 0.05, y x está comprendido entre 0.001 y 0.2, y preferentemente entre 0.001 y 0.1.

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 tetraetilamonio, 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:

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

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

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

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.

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 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.

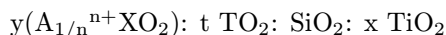
Los materiales obtenidos en presencia de aniones F<sup>-</sup> poseen, en general, una mayor cristalinidad que los sintetizados en medio OH<sup>-</sup>, debido a la ausencia de defectos de conectividad del tipo Si-O<sup>-</sup> o Si-OH. Así mismo, las zeolitas preparadas en presencia de F<sup>-</sup> 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*, 102, 75, 1998).

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.

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. B*, 102, 75, 1998).

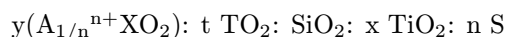
## ES 2 183 710 B1

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



donde x puede variar entre 0.001 y 0.1; X corresponde a un elemento trivalente como por ejemplo Fe, Al, B, Ga, Cr o mezcla de ellos, estando 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 ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 0.3, y preferentemente entre 0 y 0.2.

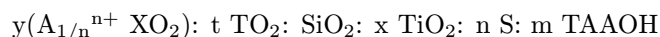
El catalizador basado en el material mesoporoso del tipo MCM-41 tiene la siguiente composición molar antes de calcinar o extraer el material orgánico:



donde x puede variar entre 0.001 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 ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn y t está comprendido entre 0 y 0.3, 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, un grupo arilo o alquilo 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  $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)Q_n R_1R_2R_3$  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, grupos arilo o alquilo 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, un grupo arilo o alquilo 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 óxido 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, 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 fosfatilcolina y fosfatilo de dietanolamina. Y n puede variar entre 0 y 0.5.

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



donde x puede variar entre 0.001 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 ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 0.3, 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 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, un grupo arilo o alquilo 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  $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6QR_4R_5)_nQR_1R_2R_3$  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, grupos arilo o alquilo 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.

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, un grupo arilo o alquilo 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 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, azucares, aminoácidos, aminas y polímeros o copolímeros derivados del polipropileno, polietileno, poliacrilamida o polivinilalcohol, siendo ejemplos no limitantes lisolecitina, lecitina, dodecil éter de pentaoxietileno, fosfatilo de dilaurildietanolamina, 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 fosfatilcolina y fosfatilo de dietanolamina. n puede variarse entre 0 y 5. TAAOH se refiere a un hidróxido de tetraalquilamonio, tetraarilamonio o arilaquilamonio, amonio, metal alcalino, alcalinotérreos o mezclas de ellos. m puede variarse entre 0 y 10.

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.

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.

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.

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>.

Estos materiales poseen una elevada superficie específica comprendida entre 200 y 1500 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y representan 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, di-benzotiofeno, alquil-dibenzotiofenos, sin ser limitantes en particular.

Tanto los materiales microporosos como los materiales mesoporosos se pueden someter, en una etapa post-síntesis y con el fin de generar enlaces elemento tetravalente-C en superficie, a una reacción con reactantes organometálicos seleccionados entre organotitanio u organoestaño, organogermanos u organosilanos. Como reactantes organometálicos, organogermanos u organosilanos se emplean compuestos que responden a la fórmula R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>(R')Y, R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>(R')<sub>2</sub>Y, R<sub>1</sub>(R')<sub>3</sub>Y o R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>Y-NH-YR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>, en donde R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son grupos orgánicos iguales o distintos entre sí y pueden ser H o grupos alquilo o arilo que pueden o no estar funcionalizados con aminas, tioles, grupos sulfónicos, tetraalquilamonios o ácidos, R' es un grupo hidrolizable en las condiciones de preparación preferentemente un grupo alcóxido o haluro, e Y es un elemento tetravalente preferentemente Si, Ge, Sn o Ti. De manera preferida dichos reactantes son organosilanos, como por ejemplo, n-alcoxisilanos, haluros de n-alquildisilanos y n-alquil-disilazanos como hexametildisilazano, dipropiltetrametildisilazano, difeniltetrametildisilazano, tetrafenildimetildisilazano, entre los que se prefiere el hexametildisilazano.

La etapa de tratamiento post-síntesis, denominada genéricamente silanización, se lleva a cabo siguiendo métodos convencionales, y un ejemplo no limitante de procedimiento de silanización se puede encontrar en (A. Corma et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 129, 169, 2000; H. Wulff et al., US Pat. 3,642,833 y 3,393,843).

En el caso de los materiales mesoporosos, la silanización con formación de enlaces Si-C se puede también llevar a cabo durante la etapa de síntesis tal y como se describe a modo de ejemplo en (A. Corma et al., *Chem. Commun.*, 1899, 1998). En nuestra investigación hemos visto que los materiales micro y mesoporosos silanizados son más activos para la oxidación de los compuestos de azufre presentes en la fracción diesel.

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

El catalizador puede estar 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.

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. Este 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%. Este 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. Además este catalizador se puede silanizar, dando lugar a especies Si-C.

El proceso para la eliminación de azufre de la fracción diesel 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 ebullente, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción diesel a catalizador está comprendida entre 5 y 500, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción diesel y agente oxidante comprendida entre 600 y 10, y preferentemente entre 400 y 30. La temperatura del proceso está comprendida entre 20 y 150°C, y preferentemente entre 40 y 120°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.

Los próximos ejemplos ilustran la preparación de los catalizadores y la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de compuestos con Azufre contenidos en la fracción diesel, y una mezcla modelo de compuestos de Azufre con hidrocarburos simulando de esta manera un gas óleo, cuyas respectivas composiciones son las siguientes:

# ES 2 183 710 B1

Corte de Diesel >>>>> LCO (de CEPSA) - Composición

Tb Inicial (°C) = 216.0 - Tb Final (°C) = >325.0

(Determinados según norma D-2887)

	Componente	% P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
5			
10	Hidrocarburos	95.8	Aromáticos
			iso-Parafinas
15			Naftenos
			Olefinas
20			Parafinas
25	Compuestos con S	4.2	Mercaptanos
			Tiofeno
30			2-Metil-Tiofeno
			3-Metil-Tiofeno
35			C2-Tiofeno
			TetrahidroTiofeno
40			C3-Tiofeno
			C4-Tiofeno
45			Benzo-Tiofeno
			C1-Benzotiofeno
50			C2-Benzotiofeno
			C3-Benzotiofeno
55			C4-Benzotiofeno
			Di-benzotiofeno
60			C1-Dibenzotiofeno
	C2-Dibenzotiofeno		
	C3+-Dibenzotiofeno		

S en LCO (ppm) = 41764



## ES 2 183 710 B1

Mezcla modelo

	Componente	% P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
5	Hidrocarburos	Aromáticos	-
		iso-Parafinas	-
10		Parafinas	99.9
	Compuestos con S	Tiofénicos	0
15		Alquil-Tiofénicos	0
		Benzo-Tiofeno	300
20		Alquil-Benzotiofenos	300
		Dibenzotiofeno	300
		Alquil-Dibenzotiofenos	0

S en Mezcla (ppm) = 900

Diesel obtenido por hidrotratamiento de una fracción LCO, LCO (Hidrotratado).

Tb inicial (°C) = 207.1°C Tb final (°C) > 351.6

(Determinados según norma D-2887)

	Componente	% P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)	
35	Hidrocarburos	Aromáticos	-	
		iso-Parafinas	-	
40		Naftenos	99.998	-
		Olefinas	-	
		Parafinas	-	
45	Compuestos con S	Mercaptanos	0	
		Tiofeno	0	
50		TetrahidroTiofeno	0	
		Alquil-Tiofenos	0.002	0
		Benzo-Tiofeno	0.3	
55		Alquil-Benzotiofenos	1.3	
		Di-benzotiofeno	0	
60		Alquil-Dibenzotiofenos	20.6	

S en LCO (ppm) = 22.1

## ES 2 183 710 B1

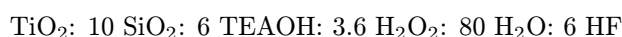
En todos los casos la detección de los compuestos de Azufre se ha realizado mediante el análisis de las mezclas reactantes por cromatografía gaseosa con un Detector fotométrico de llama a pulsos PFPD (Detector Especial S).

### 5 Ejemplos

#### Ejemplo 1

10 *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 15 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:



20 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 anhidra determinado por análisis químico es del 7.3 %, expresado como TiO<sub>2</sub>.

#### 25 Ejemplo 2

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

30 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 mantenido la cristalinidad del material.

#### Ejemplo 3

40 *Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla sintética*

50 mg de un material como el descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de mezcla modelo y 80 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 30 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 29.6 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

*S en Mezcla (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	634
Conv. (%) =	29.6

60

## ES 2 183 710 B1

### Ejemplo 3a

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en la fracción Diesel LCO*

5

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de corte diesel LCO 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 30 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 16.8%. La mezcla final resultante se filtra y se somete a una extracción líquido/líquido, utilizando 1000 mg de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, para aumentar la eliminación de los compuestos azufrados en la fracción tratada, y se comparan estos valores con los obtenidos por extracción directa de la mezcla de reacción sin haberla sometido al proceso de oxidación. Las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción son las siguientes:

15

*S en LCO (ppm)*

20

		Sin catal.	Extracción	
			Anterior	Posterior
Inicial	41764	35861	15702	
Final	34778			19973
Conv. (%)	16.8			52.2

25

### Ejemplo 4

30

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

35

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 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:

40

TiO<sub>2</sub>: 15 SiO<sub>2</sub>: 8.6 TEAOH: 5.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 107 H<sub>2</sub>O

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 (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

50

*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.

55

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%.

60

## ES 2 183 710 B1

### Ejemplo 6

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

5 50 mg de un material como el descrito en el ejemplo 5 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de mezcla modelo y 80 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 19.6%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

*S en Mezcla (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	723
Conv. (%) =	19.6

### 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 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

*Silanización 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 (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 refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. 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 29Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a -10 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

## ES 2 183 710 B1

### Ejemplo 10

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 9 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla modelo*

5

50 mg de un material como el descrito en el ejemplo 10 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de la mezcla modelo y 65 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 37 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 49.4 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

10

*S en Mezcla (ppm)*

15

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	455
Conv. (%) =	49.4

20

### Ejemplo 11

25

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

30

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 reflujo durante una hora. El sólido se recupera por 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 24 horas, filtrándose y lavándose con etanol. El sólido resultante se seca a 60°C durante 12 horas.

35

Este sólido presenta una superficie específica de 983 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, así como una banda en el espectro UV-Vis centrada a 220 nm.

### Ejemplo 12

40

*Silanización de un material como el descrito en el ejemplo 11*

45

2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 7 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 (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 tolueno. El producto final se seca a 60°C.

50

Este sólido presenta una superficie específica de 965 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 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

### Ejemplo 13

55

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 12 como catalizador r selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla modelo*

60

50 mg de un material como el descrito en el ejemplo 13 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de la mezcla modelo y 65 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 63 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 99.0 %, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

## ES 2 183 710 B1

*S en Mezcla (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	9
Conv. (%) =	99.0

### Ejemplo 13a

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 12 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en la fracción Diesel LCO*

200 mg de un material como el descrito en el ejemplo 13 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de la fracción diesel LCO 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 47 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 29.2%. La mezcla final resultante se filtra y se somete a una extracción líquido/líquido, utilizando 1000 mg de dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente, para aumentar la eliminación de los compuestos azufrados en la fracción tratada, y se comparan estos valores con los obtenidos por extracción directa de la mezcla de reacción sin haberla sometido al proceso de oxidación. Las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción son las siguientes:

*S en LCO (ppm)*

		Sin catal.	Extracción	
			Anterior	Posterior
Inicial	41764	33319	15702	8977
Final	29560			8977
Conv. (%)	29.2			78.5

### Ejemplo 14

*Empleo de una mezcla mecánica de los materiales descrito en los ejemplos 5 y 12 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla modelo*

50 mg de una mezcla mecánica (50/50 en Peso) de los materiales descritos en los ejemplos 5 y 12 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de la mezcla modelo y 80 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35%) que se añaden lentamente 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 50 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 77.0%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

*S en Mezcla (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	207
Conv. (%) =	77.0

## ES 2 183 710 B1

### Ejemplo 14a

*Empleo de una mezcla mecánica de los materiales descritos en los ejemplos 5, y 12 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla modelo*

5

50 mg de una mezcla mecánica (50/50 en Peso) de los materiales descritos en los ejemplos 5 y 12 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de la mezcla modelo y 65 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 57 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 99.9%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de Azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

10

*S en Mezcla (ppm)*

15

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	1
Conv. (%) =	99.9

20

### Ejemplo 15

25

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

30

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.

35

### Ejemplo 16

40

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 15 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en mezcla modelo*

45

50 mg de un material como el descrito en el ejemplo 17 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de la mezcla modelo y 80 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 30 % es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 45.5%, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción las siguientes:

50

*S en Mezcla (ppm)*

55

	Detector Especial S
Inicial	900
Final	491
Conv. (%) =	45.5

60

## ES 2 183 710 B1

### Ejemplo 17

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 2 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en la fracción Diesel LCO (Hidrotratado)*

5

10 mg de un material como el descrito en el ejemplo 2 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de corte diesel LCO (Hidrotratado) y 25 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 33% es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 75.0%. Los compuestos de Azufre oxidados pueden ser eliminados fácilmente de la mezcla mediante filtración del catalizador y extracción líquido/líquido con DMSO o t-Butil éter. Las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción son las siguientes:

15

*S en LCO (obtenido por hidrotratamiento) (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	22.0
Final	5.5
Conv. (%) =	75.0

20

### 25 Ejemplo 18

*Empleo de un material como el descrito en el ejemplo 12 como catalizador selectivo en la reacción de oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en la fracción Diesel LCO (Hidrotratado)*

30

10 mg de un material como el descrito en el ejemplo 13 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 5000 mg de la fracción diesel LCO (Hidrotratado) y 20 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 67% es utilizado para oxidar los compuestos de Azufre, obteniéndose una conversión en productos sulfurados del 82.0%. Los compuestos de Azufre oxidados pueden ser eliminados fácilmente de la mezcla mediante filtración del catalizador y extracción líquido/líquido con DMSO o t-Butil éter. Las composiciones iniciales y finales en contenido de azufre para la mezcla de reacción son las siguientes:

35

*S en LCO (obtenido por hidrotratamiento) (ppm)*

	Detector Especial S
Inicial	22.0
Final	2.7
Conv. (%) =	82.0

40

45

50

55

60

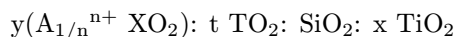


## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel, **caracterizado** porque comprende la oxidación de dichos compuestos de azufre utilizando como catalizadores tamices moleculares mesoporosos conteniendo Ti, como por ejemplo Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-SB-15, Ti-TUD-1, ó sílice amorfa conteniendo Ti, y utilizando como agentes oxidantes hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, pudiéndose utilizar además agentes de transferencia de fase.

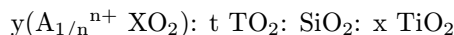
2. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre de la fracción diesel, **caracterizado** porque comprende la oxidación de dichos compuestos de azufre utilizando como catalizadores tamices moleculares microporosos del tipo zeolita, ALPO o SAPO con poros formados por anillos con 12 o más miembros y conteniendo Ti, como por ejemplo Ti-Beta, Ti-ITQ-7, Ti-UTD-1, Ti-Mordenita, Ti-ALPO-5, Ti-SAPO-5, y utilizando como agentes oxidantes hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, pudiéndose utilizar además agentes de transferencia de fase.

3. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el catalizador de oxidación corresponde a materiales microporosos con poros formados por anillos de 12 o más miembros, y **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  $n = 1, 2$  ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 0.1, y preferentemente entre 0 y 0.05, y x está comprendido entre 0.001 y 0.2, y preferentemente entre 0.001 y 0.1.

4. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 1, y **caracterizado** porque el material mesoporoso conteniendo Ti corresponde a la fórmula química:



donde x puede variar entre 0.001 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  $n = 1, 2$  ó 3. T corresponde a elementos tetravalentes otros que Si y Ti, como por ejemplo V, Sn, y t está comprendido entre 0 y 0.3, y preferentemente entre 0 y 0.2

5. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 4, 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.

6. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 4, y **caracterizado** porque grupos conteniendo enlaces Si-C se introducen durante la etapa de síntesis del material.

7. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 1, y **caracterizado** porque el material mesoporoso puede contener además de Si y Ti, Ge, V, Sn o mezclas de éstos.

8. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 1 ó 7, y **caracterizado** porque el material mesoporoso puede contener además Al, B, Ga, Fe, Cr o mezclas de éstos.

9. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 2, y **caracterizado** porque el tamiz molecular microporoso corresponde a la zeolita Beta, o cualquiera de sus polimorfos o una mezclas de éstos.

10. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 2 ó 3, a 9, 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.

11. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se lleva a cabo mediante un procedimiento de oxidación catalítica con hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos, y **caracterizado** porque el catalizador está formado por sólidos silíceos inorgá-

## ES 2 183 710 B1

nicos amorfos químicamente combinados con Ti en proporciones entre 0.2 y 8 % en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total.

12. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según reivindicación 11, **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, u óxidos inorgánicos sintéticos de sílice como por ejemplo gel de sílice.

13. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según la reivindicación 11 ó 12, **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 %.

14. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 11 a 13, **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.

15. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado** porque el catalizador se silaniza, dando lugar a especies Si-C.

16. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 15, **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 ebullente, utilizando hidroperóxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes.

17. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la temperatura del proceso está comprendida entre 20 y 150°C, y preferentemente entre 40° y 120°C.

18. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 17 **caracterizado** porque el tiempo de reacción oscila entre 2 minutos y 24 horas.

19. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 18 **caracterizado** porque en el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción diesel a catalizador está comprendida entre 5 y 500, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción diesel y agente oxidante comprendida entre 600 y 10, y preferentemente entre 400 y 30.

20. Procedimiento para la eliminación de compuestos de azufre, según una de las reivindicaciones 1 a 19 **caracterizado** porque los productos de la reacción de oxidación se separan por destilación y/o extracción líquido/líquido por métodos convencionales y con un disolvente adecuado, como por ejemplo dimetilsulfóxido, dioxano, metil-t-butiléter; pudiendo el resto no reaccionado ser reciclado total o parcialmente al reactor.

45

50

55

60



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: C10G 27/04, 27/12, B01J 29/18, 29/83, 29/85, 29/035

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E	WO 0148119 A (ELF ANTAR FRANCE) 05.07.2001, página 5, líneas 6-22; página 6, líneas 18-21; ejemplos 3,6; reivindicaciones 1,2,7,15.	1-4,7-9, 11-14, 16-19
X	V. HUELA et al., "Mild Oxidation with H2O2 over Ti-Containing Molecular Sieves- A Very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels", Journal of Catalysis, 10 Marzo 2001, Vol. 198, N° 2, páginas 179-186.	1-10,16-20
X	WO 0034181 A (CSIC; UPV) 15.06.2000, reivindicaciones 1-5,10,11,18,19.	2,3,5,6,10
E	WO 0137629 A (CSIC; UPV) 31.05.2001, reivindicaciones 1-4,12,13,18.	2,3,5,6,10
X	WO 9429022 A (CSIC; UPV) 22.12.1994, reivindicaciones 1,8.	1,4-8
X	WO 0044670 A (CSIC; UPV) 03.08.2000, página 1; reivindicaciones 1-14.	1,4-8
X	FR 2730722 A (RHONE POULENC CHIMIE) 23.08.1996, reivindicaciones 1,20.	2,9
A	WO 0047696 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES) 17.08.2000, página 2, líneas 27-35; reivindicación 1.	1-20
A	WO 0007710 A (CSIC; UPV) 17.02.2000, página 2; reivindicaciones 1-7.	1-20

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

**Fecha de realización del informe**

18.02.2003

**Examinador**

E. Dávila Muro

**Página**

1/1