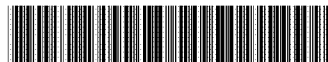




(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO



(21) Broj prijave:

HR P20030909A A2

HR P20030909A A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) Int. Cl.⁷: **C 10 G 27/04**
C 10 G 27/12
B 01 J 29/18
B 01 J 29/83
B 01 J 29/85
B 01 J 29/035

(22) Datum podnošenja prijave patenta u HR: 10.11.2003.

(43) Datum objave prijave patenta u HR: 31.08.2004.

(86) Broj međunarodne prijave: PCT/ES02/00179

Datum podnošenja međunarodne prijave 11.04.2002.

(87) Broj međunarodne objave: WO 02/083819

Datum međunarodne objave 24.10.2002.

(31) Broj prve prijave: P 200100960 (32) Datum podnošenja prve prijave: 12.04.2001. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: ES

(71) Podnositelji prijave:

Consejo Superior De Investigaciones Científicas, Serrano, 117, 28006 Madrid, ES
Universidad Politécnica De Valencia, Camino de Vera, s/n, 46022 Valencia, ES

(72) Izumitelji:

Canós Avelino Corma, Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, ES
Marcelo Eduardo Domine, Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, ES
Sánchez Cristina Martínez, Los Naranjos, s/n, 46022 Valencia, ES

(74) Punomoćnik:

Silvije HRASTE, Zagreb, HR

(54) Naziv izuma:

POSTUPAK I KATALIZATORI ZA UKLANJANJE SUMPORNIH SPOJEVA IZ DIZELSKJE FRAKCIJE

(57) Sažetak: Izum se odnosi na postupak uklanjanja sumpornih spojeva iz dizelske frakcije, koji je karakteriziran time da se oksidacijska reakcija navedenih sumpornih spojeva provodi uporabom organsko-anorganske smjese kao katalizatora, a navedena smjesa sadrži Si, Ti i silicij vezan na ugljik te organske i anorganske hidroperokside kao sredstva za oksidaciju. Prema inventivnom postupku, navedena organsko-anorganska smjesa može se dobiti postupkom koji obuhvaća korak silaniziranja tijekom sinteze ili postupkom koji obuhvaća korak silaniziranja nakon sinteze.

HR P20030909A A2

OPIS IZUMA**Bit izuma**

5 Izum se odnosi na postupak uklanjanja sumpornih spojeva iz dizelske frakcije, koji je karakteriziran time da se oksidacijska reakcija navedenih sumpornih spojeva provodi uporabom organsko-anorganske smjese kao katalizatora, a navedena smjesa sadrži Si, Ti i silicij vezan na ugljik te organske i anorganske hidroperoksidge kao sredstva za oksidaciju. Prema inventivnom postupku, navedena organsko-anorganska smjesa može se dobiti postupkom koji obuhvaća korak silaniziranja nakon sinteze.

10

Tehničko područje izuma

Ovaj izum se odnosi na tehničko područje heterogene katalize, posebice na područje rafiniranja ugljikovodika te specifično na rafiniranje dizelskih frakcija.

15

Stanje tehnike prije izuma

Frakcije destilata nafte koje se uobičajeno rabe kao dizelsko gorivo, općenito se nalaze i u većem dijelu dizelskih goriva između početne temperature destilacije od više od 160°C i područja od oko 290° do 360°C, gdje destilira 90%, ovisno o stupnju sagorijevanja goriva (Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology, vol. 12, str. 384, 4. izdanje, M. Howe-Grant, Editorial, 1996.), te sadrži između 1 i 4% sumpornih spojeva velike molekulske mase, u osnovi benzotiofene, dibenzotiofene i njihove alkilirane derivate. Ovi spojevi su jedan od glavnih uzroka zagađenja, jer kada su podvrgnuti sagorijevanju nastaju sumporni oksidi, koji otpuštanjem u atmosferu pridonose stvaranju oksikiselina koje doprinose fenomenu kiselih kiša.

25

Pravni zahtjevi koji dovode do postupnog smanjenja sadržaja sumpora u benzinu i dizelskim frakcijama, stimuliraju glavni razvoj procesa hidro-desulfurizacije (HDS), koja je u prošlosti znatno dominirala u desulfurizaciji tekućih goriva. Međutim, njegova cijena koja onemogućava većinu malih i srednje velikih rafinerija, te potreba za većim smanjenjem nivoa sumpora u sastavu benzina i dizelskih frakcija, zajedno motiviraju razvoj alternativne tehnologije koja, pomoću navedenog ili u kombinaciji s već postojećim dovodi do značajnog smanjenja sadržaja sumpora na područje od 10-100 ppm.

30

Ispitivani su različiti alternativni ili komplementarni procesi za desulfurizaciju benzina i dizela, kao što je direktna adsorpcija (Nagi i suradnici, US-4,830,733, 1983.), bioprocesiranje (M. J. Grossman i suradnici, US-5,910,440, 1999.; A. P. Borole i suradnici, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 45, 2000) i selektivna oksidacija (S. E. Bonde i suradnici, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 44 [2], 199, 1998.; E. D. Guth i suradnici, US-3,919,405, 1975; J. F. Ford i suradnici, US-3,341,448, 1967). U slučaju procesa oksidativne desulfurizacije (ODS) tražen je ekonomičan sistem koji će biti dostatno selektivan da oksidira sumporne spojeve, povećavajući time njihovu polarnost i molekulsku masu da bi se omogućilo njihovo uzastopno odvajanje ekstrakcijom ili destilacijom. Do danas nije razvijen komercijalni oksidativni desulfurizacijski proces, u osnovi zbog kombinacije regulatornih i ekonomskih zahtjeva na industrijskoj razini, iako postoji veliki izbor onih koji su u razvoju (S. E. Bonde i suradnici, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 45, 375, 2000.).

40

Uklanjanje sumpora prisutnog u tekućim gorivima u obliku sulfida, disulfida i merkaptana može se provesti pomoću organskih peroksikiselina, kao što su peroksikiseline kojima se može reducirati 95% sadržaja sumpora nekih benzina uz rad na temperaturi između 2° i 100°C (S. E. Bonde i suradnici, ACS Div. Pet. Chem. Preprints, 44 [2], 199, 1998.). Benzin se također može obraditi s heteropolikiselinama tipa peroksivolframovog fosfata u dvofaznim sistemima, s H₂O₂ kao oksidansom i sredstvom za fazne prijelaze, koji su sposobni oksidirati merkaptane i dibenzotiofene, iako su manje djelotvorni s tiofenskim i benzotiofenskim spojevima (F. M. Collin i suradnici, J. Mol. Catal. A: Chem., 117, 397, 1997.) Uporaba krutih katalizatora, među kojima su mikroporozni titanosilikati tipa TS-1 i TS-2 u tekućinama koje sadrže sumporne spojeve postiže niski nivo konverzije odnosnih sulfona (T. Kabe JP-11140462-A2, 1999.).

50

Općenito, selektivna oksidacija spojeva porodice benzotiofena, dibenzotiofena i njihovih supstituiranih alkil, dialkil i trialkil derivata, glavnih komponenti dizelske frakcije, problematična je i nije bila provedena potpuno uspješno do danas. Katalizatori tipa TS-1 i TS-2, bazirani na mikroporoznim titanosilikatima zeolitne strukture (M. Taramasso i suradnici, US-4,410,501, 1983.) omogućavaju selektivnu oksidaciju različitih sulfida s vodom zasićenom kisikom (R. S. Reddy i suradnici, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 84, 1992.; V. Hulea i suradnici, J. Mol. Catal. A: Chem., 111, 325, 1996.), ali mali otvori pora ovih katalizatora onemogućavaju njihovu uporabu u procesima u koje su uključene veće molekule kao što je to slučaj sa benzotiofenima, dibenzotiofenima i njihovim alkiliranima derivatima.

55

60

Detaljan opis izuma

Predmet ovog izuma je proces za uklanjanje sumpornih spojeva iz dizelske frakcije karakteriziran time da obuhvaća provođenje reakcije oksidacije navedenih sumpornih spojeva uporabom katalizatora najmanje jedne organsko-anorganske smjese koja se sastoji od najmanje:

- Si
- Ti i
- silicija vezanog na ugljik
- te uporabe organskog ili anorganskog hidroperoksida kao sredstva za oksidaciju.

U skladu s izumom, katalizator također može biti kombinacija mnoštva različitih organsko-anorganskih smjesa, a svaka organsko-anorganska smjesa sadrži:

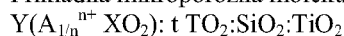
- Si
- Ti i
- silicij vezan na ugljik

Katalizatori i postupak u skladu s ovim izumom korisni su za uklanjanje sumpornih spojeva iz dizelske frakcije ili iz dizelskih frakcija obrađenih vodikom, a koje će se ovdje također zvati općenito dizelske frakcije, u smislu selektivne oksidacije, uporabom organskih ili anorganskih hidroperoksida kao oksidansa i katalizatora, ili smjese katalizatora, koja se sastoji od anorgansko-organske smjese bazirane na mikro- i mezoporoznim krutinama, općenito mikroporoznim krutinama koje sadrže kanale s prstenovima od 12 ili više članova, kao i određene mezoporozne materijale, kao i amorfnu silicij, a svi imaju u sastavu titan, koji se uvodi u sintetskoj fazi, ili u obradi koje slijedi nakon sinteze. Pomoću ove selektivne oksidacije, sumporni spojevi prisutni u dizelskoj frakciji pretvore se u druge produkte s različitim vrelištima i/ili različite polarnosti koji imaju vrelište iznad područja vrenja dizela i/ili koji može biti još lakše ekstrahirati destilacijom ili solvent ekstrakcijom pomoću uobičajenih tehnika.

U skladu s postupkom ovog izuma, navedena organsko-anorganska smjesa koja se sastoji najmanje od Si, Ti i silicija vezanog na ugljik, dobivena je postupkom koji obuhvaća silanizacijski korak tijekom sinteze ili pomoću postupka koji obuhvaća fazu silanizacije nakon sinteze.

Navedena organsko-anorganska smjesa može biti mikroporozno molekularno sito koje sadrži najmanje Si, Ti i silicij vezan na ugljik, ili mezoporozna sita koja sadrže najmanje Si, Ti i silicij vezan na ugljik, ili se mogu sastojati od amorfnih anorganskih silikatnih krutina kemijski kombinirane s Ti u omjeru od oko 0,2 i 8 masenih % Ti u obliku oksida u ukupnom katalizatoru, te koji sadrži silicij vezan za ugljik.

Prikladna mikroporozna molekularna sita imaju slijedeću kemijsku formulu u žarenom i bezvodnom obliku:

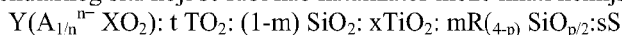


gdje:

- X predstavlja najmanje trovalentni element,
- Y se nalazi između 0 i 0,2,
- A predstavlja jedno-, dvo- ili trovalentni kation ili njihovu smjesu,
- n=1, 2 ili 3,
- T predstavlja najmanje četverovalentni element različit od Si i Ti,
- t se nalazi između 0 i 1 i
- X se nalazi između 0,0001 i 1.

Navedeno mikroporozno molekularno sito sintetizira se u prisustvu spojeva koji sadrže Si-C grupe ili se podvrgavaju fazi silaniziranja nakon sinteze kako bi se stvorile Si-C veze.

Prekursor mezoporoznog molekularnog sita koji se rabi kao katalizator može imati kemijsku formulu:



gdje:

- x se nalazi između 0,005 i 0,1,
- X predstavlja najmanje trovalentni element,
- Y se nalazi između 0 i 0,2,
- A predstavlja jedan ili više jedno-, dvo- ili trovalentni kompenzacijski kation ili njihovu smjesu,
- n=1, 2 ili 3,
- T predstavlja najmanje četverovalentni element različit od Si i Ti,
- t se nalazi između 0 i 1, te još pogodnije između 0 i 0,2,
- S predstavlja organski spoj,
- S može varirati između 0 i 0,5,
- M se nalazi između 10^{-6} i 0,66,

- P se nalazi između 3 i 1,
- te R je alkilna ili aromatska grupa ili njihova kombinacija, koja potječe od sredstva za silaniziranje koje sadrži Si-C veze.

5 Organski spoj prikladan za grupu S ekstrahira se kemijski, te se mezoporozno molekularno sito nakon sinteze podvrgava obradi sa sredstvom za silaniziranje koja omogućava stvaranje novih Si-C veza.

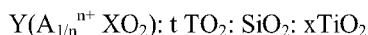
Između navedenih mikro- i mezoporoznih krutih materijala mogu se spomenuti na primjer Beta, ITQ-7, Mordenite, UTD-1 između mikroporoznih zeolita te općenito mikroporozne krutine koje sadrže kanale s prstenovima od 12 ili više članova, ili između mezoporoznih materijala mogu se spomenuti određeni mezoporozni materijali kao na primjer MCM-41, MCM-48, SBH-15, HMS i ostali amorfno tipa, kao što je amorfni silicij. Titan se uvodi u fazi sinteze ili u obradi koja slijedi nakon sinteze. Također, navedeni materijali mogu imati organske grupe učvršćene na njihovoj površini. Sredstva za oksidaciju su organski hidroperoksidi kao na primjer *t*-butil hidroperoksid, izopropilbenzil hidroperoksid, anorganski oksidansi kao vodik peroksid ili natrij-hipoklorit.

15 Pomoću ove selektivne oksidacije sumporni spojevi u dizelskoj frakciji se pretvaraju u druge produkte s različitim vrelištem i različite polarnosti, koji imaju vrelište iznad intervala vrenja benzina i/ili se mogu lakše ekstrahirati destilacijom ili ekstrakcijom uobičajenim tehnikama. Pomoću procesa ovog izuma postiže se visoki nivo pretvorbe i selektivnosti u oksidaciji navedenih sumpornih spojeva.

20 Oksidacija sumpornih spojeva uobičajeno prisutnih u dizelskoj frakciji provodi se dovodenjem reakcijske smjese koja sadrži gore spomenutu frakciju i organski ili anorganski hidroperoksid, u dodir s krutim mikro ili mezoporoznim katalizatorom koji sadrži Si-C vrste, silicij sa vezanim Ti ili njihova smjesa na temperaturi između 20° i 150°C tijekom reakcije koja traje između 2 minute i 24 sata, ovisno o katalizatoru i uporabljenim reakcijskim uvjetima. Maseni udio dizelske frakcije u odnosu na katalizator se nalazi između 5 i 500, te pogodnije između 10 i 300, maseni udio dizelske frakcije u odnosu na oksidirajuće sredstvo je između 600 i 10, te pogodnije između 400 i 30. Hidrofilno-hidrofobna svojstva katalizatora mogu se modificirati uvjetima sinteze čime se dobivaju molekularna sita, ili vezanim organo-silicijevim spojevima na površini mikro- ili mezoporozne krutine ili amorfno silicija te njihovom prilagodbom specifičnim karakteristikama reagensa. Ugrađivanje titana u molekularno sito s porama koje tvore prstenove od 12 ili više članova, ili u mezoporozni materijal, može se provesti direktnom sintezom, gdje se prekursor titana dodaje u sintetski gel ili uzastopnim vezanjem spojeva titana na površinu mikro- i mezoporoznog materijala, dajući izolirane vrste Ti nakon procesa žarenja.

35 Kao primjeri uporabljenih katalizatora niže su opisani oni koji se dobivaju iz Ti-Beta, Ti-MCM-41 i Ti-aerosila, kao i oni iz Ti-MCM-41 i Ti-aerosila, a sadrže Si-C grupe.

Katalizatori temeljeni na opisanom mikroporoznom materijalu imaju slijedeći kemijski sastav u bezvodnom i žrenom obliku.



40 gdje:

- X predstavlja najmanje trovalentni element kao na primjer Fe, Al, B, Ga, Cr ili njihovu smjesu, te Y se nalazi između 0 i 0,2,
- A predstavlja jedno-, dvo- ili trovalentni kation ili njihovu smjesu, n je jednak 1, 2 ili 3,
- T predstavlja najmanje četverovalentni element različit od Si i Ti, kao na primjer V, Sn,
- 45 - t se nalazi između 0 i 1, te pogodnije između 0 i 0,2,
- x se nalazi između 0,0001 i 1 te pogodnije između 0,001 i 0,5.

Kao općeniti primjer za mikroporozni materijal, opisano je pripravljanje iz Beta zeolita koji sadrži Ti. Proces se sastoji od zagrijavanja na temperaturu između 90 i 200°C reakcijske smjese koja sadrži izvor silicija (amorfni silicij, koloidni silicij, silikagel, tetraalkilortosilikat itd., pogodnije amorfni silicij ili tetraalkilortosilikat), izvor titana (alkoksid ili halid, pogodnije tetraetoksid, tetrapropoksid ili tetrabutoksid titana), kation koji određuje strukturu (pogodno tetraetil amonij, TEA), vodu, po mogućnosti H₂O₂, te po mogućnosti izvor fluoridnih aniona (fluoridna kiselina, amonij-fluorid itd.), a prisustvo alkalnih kationa se izbjegava. U slučaju uporabe fluoridnih aniona, njihov izvor i izvor organskih kationa izabire se tako da je konačni pH nakon kristalizacije u području od 6 do 12, pogodnije u području od 8 - 9,5. U slučaju kada se ne rabe anioni fluora konačni pH je veći od 10,5. Sastav sintetske smjese karakteriziran je slijedećim rasponom molarnih udjela:

50 H₂O / SiO₂ = 4 - 50, pogodnije 4 - 20, još pogodnije 4 - 10,

TEAOH/SiO₂ = 0,125 - 0,80, pogodnije 0,15 - 0,72,

HF/SiO₂ = 0 - 2,

60 SiO₂/TiO₂ = 2 - 10 000

H₂O₂/TiO₂ = 0 - 50, pogodnije 0 - 20.

Da se potakne kristalizacija može biti pogodno dodati kristale zeolita Beta u reakcijsku smjesu, da djeluju kao cijep. Ovi se kristali mogu dodati kao suhe krutine, kao suspenzija kristala u odgovarajućoj tekućini ili u stanju gela neposredno prije nastajanja.

5 U slučaju uporabe F⁻ aniona u sintezi, izdvajanje zeolita može se provesti odvajanjem njegove matičnice filtracijom, dok je za odvajanje krutina neophodno centrifugiranje, ako se ne rabi filtriranje. Kao rezultat se dobiju materijali visoke kristaliničnosti koji imaju rentgenogram difrakcije čestica praha sukladan onom zeolita Beta (US-28,341), te koji se mogu žariti da se ukloni apsorbirani organski materijal. Prikladna metoda žarenja sastoji se od zagrijavanja u atmosferi zraka, u vauumu, N₂ ili drugom inertnom plinu do temperature više od 400°C, pogodnije više od 500°C.

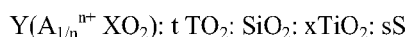
10 Materijali dobiveni u prisustvu F⁻ aniona imaju, općenito, veću kristaliničnost nego oni sintetizirani u OH⁻ mediju, zbog odsustva greške u vezanju tipa Si-O⁻ ili Si-OH. Slično, zeoliti pripremljeni u prisustvu F⁻ imaju značajno hidrofobnu prirodu, također zbog odsustva greške u vezanju, dok oni dobiveni bez prisustva F⁻ imaju hidrofilna svojstva (T. Blasco i suradnici, J. Phys. Chem. B, 1998, 102, 75).

15 Katalizatori temeljeni na zeolitu Beta imaju vrpcu intenziteta apsorpcije u UV-VIS spektru smještenu na oko 220 nm, što ukazuje na prisustvo Ti u tetrahedralnom okruženju, te su aktivni i selektivni u reakcijama oksidacije sulfida općenito, i alkil- ili aril-sulfida, tiofena, alkil-tiofena, benzotiofena, alkil-benzotiofena, bez posebnih ograničenja.

20 Katalizatori temeljeni na Ti- Beta zeolitu također se mogu pripremiti u OH⁻ mediju, na primjer, prema metodama opisanim u literaturi (vidi neograničavajuće primjere sinteza Ti- Beta zeolita u OH⁻ mediju: D. R. C. Huybrechts i suradnici (Exxon Chem. Pat., Inc., USA) WO-9402245 A1, 1994; J. C. van der Waal i suradnici, J. Mol. Catal. A: Chem., 124, 137, 1998.; Microp. And Mesop. Mat., 25, 43, 1998.; A. Corma i suradnici, J. Catal., 145, 151, 1994 i 161, 11 1996.; T. Blasco i suradnici, J. Phys. Chem: B, 102, 75, 1998.).

25 U te se katalizatore, u fazi tijekom sinteze ili fazi nakon sinteze, uvode vrste koje sadrže Si-C veze, dajući organsko-anorgansku smjesu koja se rabi u procesu uklanjanja sumpornih spojeva ovog izuma.

30 U drugom posebnom ostvarenju procesa ovog izuma prekursor katalizatora baziran na mezoporoznom materijalu tipa MCM-41 ima slijedeći molarni sastav:

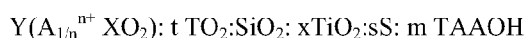


35 gdje x može varirati između 0,001 i 1, X se odnosi na trovalentni element kao na primjer Fe, Al, B, Ga, Cr ili njihovu smjesu, Y se nalazi između 0 i 0,2 te pogodnije između 0 i 0,1. A se odnosi na jedno-, dvo- ili trovalentne kompenzacijske katione ili njihovu smjesu, te n = 1, 2 ili 3. T se odnosi na četverovalentne elemente različite od Si i Ti, kao na primjer V, Sn, i t se nalazi između 0 i 0,3, pogodnije između 0 i 0,2. S može biti organski spoj, kao na primjer kationska, anionska ili neutralna površinsko-aktivna tvar. Kationske površinsko-aktivne tvari prikazane su formulom R₁R₂R₃R₄Q⁻ gdje Q je dušik ili fosfor i gdje najmanje jedan od supstituenata R₁, R₂, R₃ ili R₄ je arilna ili alkilna grupa koja sadrži više od 6 atoma ugljika i manje od 36, te je svaka od preostalih grupa R₁, R₂, R₃ ili R₄ atom vodika, arilna ili alkilna grupa s manje od pet atoma ugljika. Također su unutar kationske površinsko-aktivne tvari ugrađene geminalne površinski aktivne tvari koje mogu biti inkorporirane u sastav gela, R₁R₂R₃QR₄QR₁R₂R₃ ili R₁R₂R₃Q(R₄R₅QR₆QR₄R₅)QR₁R₂R₃ ili R₄, gdje je Q atom dušika ili fosfora i najmanje jedan od supstituenata R₁-R₆ je atom vodika, arilna ili alkilna grupa s manje od pet atoma ugljika ili njihove smjese. U tim slučajevima dvije od grupa R₁, R₂, R₃ ili R₄ mogu biti međusobno povezane dajući cikličke spojeve. Kationske površinsko-aktivne tvari uvode se u sastav sintetskog gela u obliku hidroksida, halida, nitrata, sulfata, karbonata ili silikata ili njihove smjese. Njihovi primjeri koji ne ograničavaju su cetiltrimetilamonij, dodeciltrimetilamonij, cetilpiridin, cetiltrimetil fosfonij, itd.

50 S se također odnosi na neutralnu površinsko-aktivnu tvar, u kojem slučaju odgovara formuli R₁R₂R₃Q gdje je Q dušik ili fosfor i gdje najmanje jedan od supstituenata R₁, R₂, R₃ ili R₄ je arilna ili alkilna grupa koja sadrži više od 6 i manje od 36 atoma ugljika, te je svaka od preostalih grupa R₁, R₂, R₃ ili R₄ atom vodika, arilna ili alkilna grupa s manje od pet atoma ugljika za koje su dodecilamin, cetilamin i cetilpiridinij primjeri koji ne ograničavaju. Spojevi koji se mogu ponašati kao neutralne površinsko-aktivne tvari predstavljeni su formulom nR-EO koja se sastoji od alkilpolietilenoksida, alkil-aril-polietilenoksida i kopolimera alkilpolipropilena i alkiletilena, s komercijalnim nazivom Tergitol 15-S-9, Triton X-114, Igepal RC-760, Pluronic 64 L, Tetronic i Sorbitan, a primjeri su koji ne ograničavaju. Također je moguće uključiti u formulaciju estere dobivene iz masnih kiselina koje su dobivene reakcijom kratkolančanih alkohola, šećera, aminokiselina, amina i polimera ili kopolimera dobivenih iz polipropilena, polietilena, poliakrilamida ili polivinilnog alkohola, lizolecitin, lecitin, dodecileter pentaoksietilena, fosfatil dilauril čiji primjeri koji ne ograničavaju su dietanolamin, diglicerid digalaktoze i diglicerid monogalaktoze. Površinsko-aktivna tvar također može biti anionska površinsko-aktivna tvar koja odgovara formuli RQ gdje je R arilna ili alkilna grupa sa više od 6 i manje od 36 ugljikovih atoma i Q je sulfat, karboksilna, fosfatna ili sulfatna grupa čiji su primjeri koji ne ograničavaju

dodecilsulfat, stearinska kiselina, Aerosol OT i fosfolipidi kao što je fosfatil-kolin i fosfatil dietanolamin - s može varirati između 0 i 0,5.

Sinteza ovih mezoporoznih katalizatora tipa MCM-41 provodi se pripremljanjem gela molarnog sastava:



gdje x može varirati između 0,001 i 1, X se odnosi na trovalentni element kao na primjer Fe, Al, B, Ga, Cr ili njihovu smjesu, Y se nalazi između 0 i 0,2 te pogodnije između 0 i 0,1. A se odnosi na jedno-, dvo- ili trovalentne kompenzacijske katione ili njihovu smjesu, te n = 1, 2 ili 3. T se odnosi na četverovalentne elemente različite od Si i Ti, kao na primjer V, Sn, i t se nalazi između 0 i 1, pogodnije između 0 i 0,2. S može biti kationska, anionska ili neutralna površinsko-aktivna tvar i može biti bilo koji od prethodno spomenutih. s može varirati između 0 i 5. TAAOH se odnosi na hidroksid ili tetraalkilamonij, tetraarilamonij ili arilalkilamonij, amonij, alkalni metal, zemnoalkalni metal ili njihovu smjesu. m može varirati između 0 i 10.

Sinteza ovih materijala provodi se pripremljanjem otopine u vodi, alkoholu ili smjesi alkohol/voda koja sadrži TAAOH. U ovo se dodaje izvor silicija, čistog ili u otopini, uz konstantno miješanje i na temperaturi između 0 i 90°C. Na kraju se u reaktivnu smjesu doda izvor titana, čistog ili u otopini. Kao izvori Ti i/ili Si rabe se oksidi, oksihidroksidi, alkoksidi, halidi ili bilo koja njihova sol, te općenito bilo koji spoj Ti i/ili Si koji je moguće hidrolizirati u reakcijskim uvjetima. Ove otopine također sadrže površinsko-aktivnu tvar.

Dobivena smjesa se miješa dok se u potpunosti ne homogenizira, u vremenskom periodu između 0,1 minute i 60 sati, čija je svrha da se ukloni dio sadržaja alkohola koji se mogu uvesti u gel za sintezu.

Dobivena smjesa se stavi u autoklav i grije na temperaturu između 20 i 200°C u vremenu između 10 minuta i 60 sati. Dobivene krutine izdvoje se iz matičnice, isperu vodom, alkoholom ili smjesom voda-alkohol i osuše.

Organski materijal apsorbiran u pore materijala može se ukloniti žarenjem na temperaturi između 300 i 1100°C ili tretiranjem sa smjesom jedne od nekoliko mineralnih ili organskih kiselina u otapalu koje može biti voda, alkohol, ugljikovodik ili njihove smjese. Kao kiseline preferirane su sulfatna kiselina, nitratna kiselina, kloridna kiselina, perkloridna kiselina, octena kiselina, mono-, di- ili trikloroetena kiselina, mono-, di- ili trifluoroetena kiselina, a primjeri su koji ne ograničavaju. Predmet ove obrade je ekstrahirati površinsko-aktivnu tvar ili bilo koji drugi organski ostatak koji je možda apsorbiran unutar pora katalizatora. Ova obrada se provodi na temperaturi između 0 i 250°C u jednom ili više uzastopnih koraka ekstrakcije, iako su obično dva ili tri koraka dovoljna za ekstrakciju ukupne organske tvari iz unutrašnjosti pora. Trajanje ove obrade je između 10 minuta i 40 sati ovisno o uporabljenjnoj kiselini ili smjesi kiselina, temperaturi na kojoj se provodi ekstrakcija, otapalu i omjeru tekućina/krutina, preferirano područje posljednjeg je između 5 i 100 g g⁻¹.

Ovi materijali imaju visoku specifičnu površinu između 200 i 1500 m²g⁻¹ i pokazuju maksimum apsorpcije u UV-VIS spektru na oko 220 nm, što ukazuje na prisustvo Ti u tetraedarskom okruženju.

U te se katalizatore uvode u fazi sinteze ili u fazi nakon sinteze, vrste koje sadrže Si-C veze, koje daju organsko-anorganske smjese koje se rabe za proces uklanjanja sumpornih spojeva ovog izuma.

Ovi su katalizatori aktivni i selektivni u reakcijama oksidacije sulfida općenito, alkil- ili aril- sulfida, tiofena, alkil-tiofena, benzotiofena, alkil-benzotiofena, di-benzotiofena, alkil-dibenzotiofena bez posebnih ograničenja.

I mikroporozni i mezoporozni materijal može se podvrgnuti, u fazi nakon sinteze, postupku općenito nazvanom silaniziranje, sa svrhom stvaranja površine od četverovalentnog elementa i C za reakciju s organo-metalnim reagensom izabranim iz organo-titana, organo-kositra, organo-germanija ili organosilana. Kao organo metalni, organogermanijski ili organosilanski reagens rabe se spojevi koji imaju formulu R₁R₂R₃(R')Y, R₁R₂(R')₂Y, R₂(R')₃Y ili R₁R₂R₃Y-NH-Y R₁R₂R₃ gdje su R₁, R₂ i R₃ organske grupe međusobno istovjetne ili različite i mogu biti H ili alkil ili arilne grupe, koje mogu ali ne moraju imati funkcionalne skupine amine, tiole, sulfonske grupe, tetraalilamonij ili kiseline, R' preferirano je grupa koja se može hidrolizirati u uvjetima pripremljanja, pogodnije alkoksidna ili halidna grupa, te Y je četverovalentni element, preferirano Si, Ge, Sn ili Ti. U preferiranom slučaju navedeni reaktanti su organosilani, kao na primjer n-alkoksilani, halidi n-dialkildisilana i n-alkildisilazana, kao što je heksametildisilazan, dipropiltetrametil disilazan, difeniltetrametildisilazan, tetrafenildimetildisilazan od kojih je preferiran heksametildisilazan.

Primijećeno je da su mikro- i mezoporozni materijali aktivniji za oksidaciju sumpornih spojeva prisutnih u dizelskoj frakciji.

U drugom posebnom ostvarenju procesa ovog izuma navedeni katalizator za oksidaciju sumpornih spojeva može biti organsko-anorganska smjesa koja se sastoji od amorfnih anorganskih krutih silikata kemijski vezanih s Ti u masenih omjerima između 0,2 i 8% Ti u obliku oksida u odnosu na ukupan sadržaj katalizatora, te koji sadrži silicij vezan na ugljik. Navedene amorfne anorganske silikatne krutine sadrže najmanje 90% silicija te su preferirani pirogeni silikati izabrani iz skupine koja se sastoji od CAB-O-SIL i AEROSIL sa specifičnom površinom između 40 i 450 m²g⁻¹ i veličinom čestica između oko 0,007 i 0,05 mikrona. Druge preferirane amorfne anorganske silikatne krutine su sintetski anorganski oksidi silicija, kao što je na primjer silikagel. Ovi katalizatori koji se sastoje od amorfne silikatne krutine mogu sadržavati uz Si i Ti, druge elemente izabrane iz skupine koja se sastoji od V, B, Zr, Mo i njihovih smjesa, u obliku oksida u postotku manjem od 8% u odnosu na ukupnu masu. Ovi katalizatori također mogu sadržavati aktivator iz skupine koja se sastoji od alkalnih metala, zemnoalkalnih metala ili njihovih smjesa, u obliku oksida, u količinama između 0,01 i 4% masenog udjela.

Ovi katalizatori se podvrgavaju, u fazi tijekom sinteze ili u fazi nakon sinteze, postupku silaniziranja koji dovodi do stvaranja vrsta koje sadrže Si-C veze, dajući organsko-anorgansku smjesu koja se rabi u postupku uklanjanja sumpornih spojeva ovog izuma.

Preferirani postupak za pripremljanje Ti-SiO₂ katalizatora koji ima mogućnost uklanjanja sumpornih spojeva iz dizelske frakcije, sastoji se od obrade amornog silicija, na primjer AEROSIL tipa, sa spojem Ti, oksidima, oksihidroksidima, alkoksidima, halidima ili bilo kojom od njihovih soli, te pogodnije tetraetoksidom, tetrapropoksidom ili tetrabutoksidom Ti.

U postupku uklanjanja sumpora iz dizelske frakcije (ili sintetske smjese koja simulira plinsko ulje) faza oksidacije može se provoditi u diskontinuiranom reaktoru, u spremniku reaktora s kontinuiranim miješanjem (CSTR), u kontinuiranom reaktoru s nepokretnim slojem, u fluidizacijskom reaktoru ili u reaktoru s vrenjem, uporabom organskih ili anorganskih hidroperoksida kao sredstvom za oksidaciju. U slučaju diskontinuiranog reaktora odnos masenih udjela dizelske frakcije i katalizatora je između 5 i 500, te pogodnije između 10 i 300, odnos masenih udjela dizelske frakcije i sredstva za oksidaciju je između 600 i 10 te pogodnije između 400 i 30. Temperatura na kojoj se postupak provodi je između 20 i 150°C te pogodnije između 40 i 120°C; vrijeme reakcije varira između 2 minute i 24 sata. Produkti reakcije oksidacije odvajaju se destilacijom i/ili ekstrakcijom s odgovarajućim otapalom, time omogućujući da se neizreagirani ostatak u cijelosti ili djelomično vrati u reaktor.

Postupci ostvarenja izuma

Slijedeći primjeri prikazuju pripremljanje materijala i njihovu primjenu u reakcijama selektivne oksidacije spojeva sa sumporom sadržanih u dizelskoj frakciji, i u smjesi sumpornih spojeva sa ugljikohidratima kao modelu za simulaciju plinskog ulja, od kojih su slijedeći odnosni pripravci:

Dizelska frakcija >>>>>> LCO (CEPSA)
Sastav

Početna Tb (°C) = 210,0 Konačna Tb (°C) = >300,0

	Sastojak	Maseni udio u smjesi (%)	Udio S u smjesi (ppm)
Ugljikovodici	Aromatski spojevi	95,8	-
	Izo-parafini		-
	Nafteni		-
	Olefini		-
	Parafini		-
Spojevi sa S	Merkaptani	4,2	1
	Tiofen		0
	2-metil-tiofen		0
	3-metil-tiofen		0
	C2-tiofen		1
	Tetrahidro-tiofen		0
	C3-tiofen		2
	C4-tiofen		1
	Benzotiofen		401
	C1-benzotiofen		5841
	C2-benzotiofen		9478
	C3-benzotiofen		9911
	C4-benzotiofen		2628
	D1-benzotiofen		1177

	C1-dibenzotiofen		5355
	C2-dibenzotiofen		6969
	C3-dibenzotiofen		-
	S u LCO (ppm)		=41765

Sintetska smjesa: Sastav

	Sastojak	Maseni udio (%) u smjesi	S u smjesi (ppm)
Ugljikovodici	Aromatski spojevi	99,9	-
	Izo-parafini		-
	Parafini		-
Spojevi sa S	Tiofeni	0,1	0
	Alkiltiofeni		0
	Benzotiofeni		300
	Alkilbenzotiofeni		300
	Dibenzotiofeni		300
	Alkildibenzotiofeni		0
	S u smjesi (ppm)		=900

- 5 Dizel dobiven tretiranjem vodikom LCO frakcije, LCO (tretiran vodikom)

Početna Tb (°C) =207,1 Konačna Tb (°C) =>351,6
(određeno prema standardu D-2887)

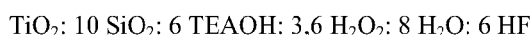
	Sastojak	Maseni udio (%) u smjesi	S u smjesi (ppm)
Ugljikovodici	Aromatski spojevi	99,998	-
	Izo-parafini		-
	Nafteni		-
	Olefini		-
	Parafini		-
Spojevi sa S	Merkaptani	0,002	0
	Tiofeni		0
	Tetrahidro-tiofeni		0
	Alkiltiofeni		0
	Benzotiofeni		0,3
	Alkilbenzotiofeni		1,3
	Dibenzotiofeni		0
	Alkildibenzotiofeni		20,6
	S u LCO (ppm)		=22,2

- 10 U svim slučajevima dokazivanje sumpornih spojeva provodi se analizom reakcijske smjese plinskom kromatografijom s pulsniim plameno-fotometrijskim detektorom PFPD (specijalni detektor S).

Primjer 1:

15 pripravljanje Beta tipa mikroporoznog materijala koji sadrži Ti i njegov pripravak, u prisustvu F⁻ aniona

35 g tetraetilortosilikata (TEOS) hidrolizira se u 41,98 g tetraetilamonij-hidroksida (TEAOH, 35% vodena otopina) i 5,96 g H₂O₂ (35%). Doda se daljnjih 3,83 g titan-tetraoksida, dobivena smjesa miješa i otpari etanol stvoren u hidrolizi TEOS-a. Dalje se doda 4,15 g HF (48% vodena otopina) i suspenzija zeolitnih Beta zrnaca (0,4 g dealuminirani zeolit Beta u 2 g vode). Molarni sastav gela je sljedeći:



Dobivena smjesa se zagrijava u autoklavu koji je iznutra obložen s PTFE do 140°C, te se tijekom grijanja autoklav rotira (60 okretaja/min). Nakon 20 dana zagrijavanja, smjesa (pH = 8,7) se filtrira, te se dobije 23 g zeolita Beta visoke kristaliničnosti (90% bolje u odnosu na standard) za svakih 100 g gela. Sadržaj Ti u zeolitu u žarenom i bezvodnom obliku određen kemijskom analizom je 7,3%, izražen kao TiO₂.

Primjer 2:

aktivacija katalizatora opisanog u primjeru 1 žarenjem

Ovaj primjer prikazuje žarenje zeolita Beta opisanog u prethodnom primjeru za dobivanje katalizatora koji će se rabiti u reakciji selektivne oksidacije spojeva koji sadrže sumpor.

Krutina dobivena u prethodnom primjeru žari se u atmosferi zraka pri 580°C 3 sata. Rentgenska difrakcijska analiza čestica praha dobivene krutine ukazuje da je zadržana kristaliničnost materijala.

Primjer 3:

uporaba materijala opisanog u primjeru 2 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u sintetskoj smjesi.

50 g materijala opisanog u primjeru 2 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C, koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 80 mg vodik-peroksida (35% otopina). Reakcijska smjesa se miješa, te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 30% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfuirane produkte je 29,6%, početni i konačni sastav reakcijske smjese je sljedeći:

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor za S
Početni	900
Konačni	634
Konverzija (%) =	29,6

Primjer 3a:

uporaba materijala opisanog u primjeru 2 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u LCO dizelskoj frakciji.

200 mg materijala opisanog u primjeru 2 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C, koji sadrži 5000 mg LCO dizelske frakcije i 200 mg vodik-peroksida (35% otopina). Reakcijska smjesa se miješa, te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije.

Od ukupno konvertiranog oksidansa, 30% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfuirane produkte je 16,8%. Dobivena konačna smjesa se filtrira i podvrgne solvent ekstrakciji uporabom 1000 mg dimetil-sulfoksida (DMSO) kao otapala, da se poveća uklanjanje sulfuiranih spojeva u tretiranoj frakciji, te su ove vrijednosti usporedene s onima dobivenima direktnom ekstrakcijom iz reakcijske smjese, bez podvrgavanja postupku oksidacije. Početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je sljedeći:

	S u LCO (ppm)		
		Bez katalizatora prije	ekstrakcija poslije
Početni	41764	35861	15702
Konačni	34778		19973
Konverzija (%)	16,8		52,2

Primjer 4:

pripravljanje mikroporoznog materijala Beta tipa koji sadrži Ti i njegov sastav, bez F⁻ aniona

30 g tetraetilortosilikata (TEOS) hidrolizira se u 34,9 g tetraetilamonij-hidroksida (TEAOH, 35% vodena otopina) i 4,93 g H₂O₂ (35%). Dalje se doda 2,19 g titan-tetraetoksida i smjesa miješa uz otparavanje etanola stvorenog u hidrolizi TEOS-a. Nadalje se doda suspenzija zeolitnih Beta zrnaca (0,34 g dealuminiranog zeolita Beta u 1,5 g vode). Molarni sastav gela je sljedeći:



Dobivena smjesa se zagrijava u autoklavu obloženom iznutra s PTFE do 140 °C, te se tijekom grijanja autoklav rotira (60 okretaja/min). Nakon 20 dana zagrijavanja, smjesa (pH = 11,8) se centrifugira, te se dobije 26,7 g zeolita Beta visoke kristaliničnosti (90% bolje u odnosu na standard) za svakih 100 g gela. Sadržaj titana u zeolitu u žarenom i bezvodnom obliku, određen kemijskom analizom je 8,5%, izražen kao TiO₂.

Primjer 5:

aktivacija katalizatora opisanog u primjeru 4 žarenjem

5 Ovaj primjer prikazuje žarenje zeolita Beta opisanog u prethodnom primjeru za dobivanje katalizatora koji će se rabiti u reakciji selektivne oksidacije spojeva koji sadrže sumpor.

Krutina dobivena u prethodnom primjeru žari se u atmosferi zraka pri 580°C 3 sata. Rentgenska difrakcijska analiza čestica praha dobivene krutine ukazuje da je gubitak kristaliničnosti prisutan u oko 25% materijala.

Primjer 6:

10 uporaba materijala opisanog u primjeru 5 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u sintetskoj smjesi.

15 50 mg materijala kao što je opisan u primjeru 5 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C, koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 80 mg vodik-peroksida (35% otopina). Reakcijska smjesa se miješa, te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 40% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena je konverzija u sulfurirane produkte od 19,6%, početni i konačni sastav reakcijske smjese je slijedeći:

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	723
Konverzija (%) =	19,6

Primjer 7:

20 pripremljanje mezoporoznog materijala MCM-41 tipa koji sadrži Ti u svom sastavu

25 3,11 g cetiltrimetilamonij-bromida (CTAB) otopi se u 20,88 g vode. U ovu otopinu doda se 5,39 g tetrametilamonij-hidroksida (TMAOH) i 0,21 g titan-tetraetoksida (TEOT), te se miješa dok se titan potpuno otopi. Kasnije se doda 3,43 g silicija što rezultira stvaranjem gela koji se miješa na sobnoj temperaturi 1 sat pri 250 okretaja u minuti. Dobivena smjesa se stavi u autoklav i zagrijava do 100°C na unutrašnjem tlaku sistema 48 sati. Nakon toga se prekine i krutina ponovno dobije filtriranjem, te pranjem s destiliranom vodom i sušenjem pri 60°C tijekom 12 sati.

Primjer 8:

30 aktivacija katalizatora opisanog u primjeru 7 žarenjem

35 3,00 g materijala dobivenog u primjeru 7 smjesti se u kvareni cilindrični reaktor, te se pusti da struja suhog dušika od 50 ml/min prolazi dok se temperatura diže do 540°C s porastom od 3°C/min. Kada se postigne zadana temperatura, dušik prolazi još 60 minuta, nakon čega se dotok dušika zamijeni za dotok suhog zraka od 50 ml/min. Žarenje se produži još 360 minuta i krutina ohladi na sobnu temperaturu. Ova termalna obrada dopušta cjelovito uklanjanje svih organskih tvari apsorbiranih u porama materijala.

Ova krutina ima specifičnu površinu od 950 m²g⁻¹, kao i maksimum apsorpcije u UV-VIS spektru na 220 nm.

Primjer 9:

40 silaniziranje materijala opisanog u primjeru 8

45 2,0 g uzorka dobivenog u primjeru 8 suši se pri 100°C i 10⁻³ Torra tijekom 2 sata. Uzorak se ohladi, te se doda otopina 1,88 g heksametil-disilazana (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ u 30 g toluena na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa se refluksira 90 minuta pri 120°C, te se ispere s toluenom. Dobiveni produkt se osuši pri 60°C.

Krutina ima specifičnu površinu od 935 m²g⁻¹, kao i maksimum apsorpcije u UV-VIS spektru na 220 nm. Također spektar ²⁹Si-MAS-RMN ima rezonantnu vrpcu na -10 ppm što dokazuje prisustvo Si-C veza.

Primjer 10:

50 uporaba materijala opisanog u primjeru 9 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u modelnoj smjesi.

55 50 mg materijala opisanog u primjeru 10 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 65 mg *t*-butil-hidroperoksida. Reakcijska smjesa se miješa, te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 37% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena je konverzija u sulfurirane produkte od 49,4%, početni i konačni sadržaj sumpora u reakcijskoj smjesi je slijedeći:

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	455
Konverzija (%) =	49,4

Primjer 11:

aktivacija materijala opisanog u primjeru 7 kemijskom ekstrakcijom

- 5 5,5 g uzorka opisanog u primjeru 1 tretira se s 276,4 g otopine 0,05 M sulfatne kiseline u etanolu. Ova suspenzija miješa se pod reflusom jedan sat. Krutina se izdvoji filtracijom i pere etanolom dok se ne postigne neutralni pH. Dobivena krutina suši se 30 minuta na 100°C čime se dobije 3,51 g produkta. Dobivena krutina podvrgne se drugoj ekstrakcijskoj fazi u kojoj se 3,5 g krutine doda u otopinu 0,15 M kloridne kiseline u smjesi etanol/heptan (48:52), odnos tekućina krutina od 50 se rabi. Ova suspenzija se refluksira uz stalno miješanje 24 sata, te se filtrira i krutina ispere etanolom.
- 10 Dobivena krutina suši se 12 sati pri 60°C.

Ova krutina ima specifičnu površinu od 983 m²g⁻¹, kao i maksimum apsorpcije u UV-VIS spektru na 220 nm.

Primjer 12:

- 15 silanizacija materijala opisanog u primjeru 11

2,0 g uzorka dobivenog u primjeru 11 suši se pri 100°C i 10⁻³ Torra tijekom 2 sata. Uzorak se ohladi, te se doda otopina 1,88 g heksametil-disilazana (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ u 30 g toluena na sobnoj temperaturi. Dobivena smjesa se refluksira 90 minuta pri 120°C, te se ispere toluenom. Konačni produkt se osuši pri 60°C.

- 20 Ova krutina ima specifičnu površinu od 965 m²g⁻¹, kao i maksimum apsorpcije u UV-VIS spektru na 220 nm. Također spektar ²⁹Si-MAS-RMN ima vrpću rezonancije na -10 ppm što dokazuje prisustvo Si-C veza.

Primjer 13:

- 25 uporaba materijala opisanog u primjeru 12 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u modelnoj smjesi.

- 50 50 mg materijala opisanog u primjeru 12 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 65 mg *t*-butil-hidroperoksida. Reakcijska smjesa se miješa, te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 63% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena je konverzija u sulfurirane produkte od 99,0%, početni i konačni sadržaj sumpora u reakcijskoj smjesi je sljedeći:

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	9
Konverzija (%) =	99,6

Primjer 13a:

- 35 uporaba materijala opisanog u primjeru 12 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u LCO dizelskoj frakciji.

- 40 200 mg materijala opisanog u primjeru 12 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 5000 mg LCO dizelske frakcije i 200 mg *t*-butil-hidroperoksida. Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 47% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 29,2%. Dobivena konačna smjesa se filtrira i podvrgne solvent ekstrakciji uporabom 1000 mg dimetil-sulfoksida (DMSO) kao otapala, da se poveća uklanjanje sulfuriranih spojeva u tretiranoj frakciji, te su ove vrijednosti uspoređene s onima dobivenima direktnom ekstrakcijom iz reakcijske smjese bez podvrgavanja postupku oksidacije. Početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je sljedeći:

	S u LCO (ppm)		
		Bez katalizatora	Ekstrakcija
		prije	poslije
Početni	41764	33319	15702
Konačni	29560		8977
Konverzija (%)	29,2		78,5

45

Primjer 14:

uporaba mehaničke smjese materijala opisanih u primjerima 5 i 12 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u modelnoj smjesi.

- 5 50 mg mehaničke smjese (maseni odnos 50/50) materijala opisanih u primjerima 5 i 12 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 80 mg vodik-peroksida (35% otopina) koji se dodaje polako tijekom 3,5 sati. Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 50% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 77,0%, početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je slijedeći:

10

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	207
Konverzija (%) =	77,0

Primjer 14a:

uporaba mehaničke smjese materijala opisanih u primjerima 5 i 12 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u modelnoj smjesi.

15

- 50 mg mehaničke smjese (maseni odnos 50/50) materijala opisanih u primjerima 5 i 12 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 65 mg *t*-butil-hidroperoksida. Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 57% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 99,9%, početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je kako slijedi:

20

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	1
Konverzija (%) =	99,9

Primjer 15:

pripravljanje materijala tipa amorfnog SiO₂ koji sadrži Ti u svom sastavu

25

- Spoj titana učvrsti se na površinu amorfnog silicija (Aerosil), specifične površine od otprilike 400 m²g⁻¹ (60-200 mesha), prema slijedećem postupku: 5 g SiO₂ suši se pri 300°C i 10⁻³ mm Hg tijekom 2 sata, te se doda otopina koja sadrži 0,079 g titan-diklorida u 45 g bezvodnog kloroforma. Dobivena suspenzija miješa se pri sobnoj temperaturi 1 sat u atmosferi argona. U ovu se suspenziju doda otopina koja sadrži 0,063 g trietilamina u 10 g kloroforma. Primijeti se ispuštanje bijelih plinova i promjena boje otopine iz narančasto-crvene u narančasto-žutu. Miješanje se nastavi još 1 sat. Krutina se odvoji filtriranjem, te se suvišak reagensa ukloni pranjem s dikormetanom i sušenjem na 60°C tijekom 12 sati.

30

Primjer 16:

uporaba materijala opisanog u primjeru 15 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u modelnoj smjesi.

35

- 50 mg materijala opisanog u primjeru 15 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 15000 mg modelne smjese i 80 mg vodik-peroksida (35% otopina). Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 30% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 45,5%, početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je slijedeći:

40

	S u smjesi (ppm) specijalni detektor S
Početni	900
Konačni	491
Konverzija (%) =	45,5

Primjer 17:

uporaba materijala opisanog u primjeru 2 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u LCO dizelskoj frakciji (tretirana vodikom).

- 5 10 mg materijala opisanog u primjeru 2 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 5000 mg LCO dizelske frakcije (tretirane vodikom) i 25 mg vodik-peroksida (35% otopina). Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 33% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 75,0%. Oksidirani sumporni spojevi mogu se lako ukloniti iz smjese pomoću filtracije katalizatora i solvent ekstrakcije s dimetil-sulfoksidom (DMSO) ili *t*-butil-eterom. Početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je slijedeći:

	S u LCO (dobiven tretiranjem vodikom) (ppm) specijalni detektor S
Početni	22,0
Konačni	5,5
Konverzija (%) =	75,0

Primjer 18:

- 15 uporaba materijala opisanog u primjeru 12 kao selektivnog katalizatora u reakciji selektivne oksidacije sumpornih spojeva prisutnih u LCO dizelskoj frakciji (tretirana vodikom).

- 10 mg materijala opisanog u primjeru 13 uvede se u stakleni reaktor pri 80°C koji sadrži 5000 mg LCO dizelske frakcije (tretirane vodikom) i 20 mg *t*-butil-hidroperoksida. Reakcijska smjesa se miješa te se uzme uzorak nakon 7 sati reakcije. Od ukupno konvertiranog oksidansa, 67% je uporabljeno za oksidaciju sumpornih spojeva, dobivena konverzija u sulfurirane produkte je 82,0%. Oksidirani sumporni spojevi mogu se lako ukloniti iz smjese pomoću filtracije katalizatora i ekstrakcije tekuće-tekuće s dimetil-sulfoksidom (DMSO) ili *t*-butil-eterom. Početni i konačni sastav reakcijske smjese u sadržaju sumpora je slijedeći:

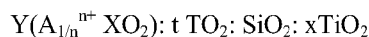
	S u LCO (dobiven tretiranjem s vodikom) (ppm) specijalni detektor S
Početni	22,0
Konačni	2,7
Konverzija (%) =	82,0

25

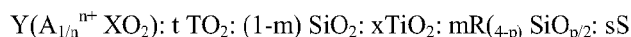
PATENTNI ZAHTJEVI

1. Postupak za uklanjanje sumpornih spojeva iz dizelske frakcije koji obuhvaća podvrgavanje navedenog sumpornog spoja reakciji oksidacije uporabom barem jednog hidroperoksida kao sredstva za oksidaciju izabranog od organskih hidroperoksida i anorganskih hidroperoksida, u prisustvu katalizatora **naznačen time**, da je katalizator najmanje jedna organsko-anorganska smjesa koja se sastoji od najmanje
 - Si
 - Ti i
 - silicija vezanog na ugljik
2. Postupak u skladu sa zahtjevom 1, **naznačen time**, da je katalizator kombinacija mnoštva različitih organsko -anorganskih smjesa, a svaka organsko-anorganska smjesa se sastoji od.
 - Si
 - Ti i
 - silicija vezanog na ugljik
3. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da se navedena organsko-anorganska smjesa dobiva pomoću postupka kod kojeg se reagens koji sadrži Si-C grupe dodaje tijekom faze sinteze.
4. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da se navedena organsko-anorganska smjesa dobiva pomoću postupka kod kojeg se reagens koji sadrži Si-C grupe dodaje tijekom faze silaniziranja poslije sinteze.
5. Postupak u skladu sa zahtjevima 1, 2, 3 i 4 **naznačen time**, da je navedena organsko-anorganska smjesa mikroporozno molekularno sito koje sadrži Si-C veze.
6. Postupak u skladu sa zahtjevom 5, **naznačen time**, da je navedeno mikroporozno molekularno sito, molekularno sito s porama koje tvore prstene s najmanje 12 članova izabranih iz skupine koja se sastoji od zeolita, ALPO i SAPO.
7. Postupak u skladu sa zahtjevom 6, **naznačen time**, da je navedeno mikroporozno molekularno sito izabrano iz skupine koja se sastoji od Ti-Beta, Ti-ITQ-7, Ti-UTD-1, Ti-Mordenite, Ti-ALPO-5 i Ti-SAPO-5.
8. Postupak u skladu sa zahtjevom 6, **naznačen time**, da je navedeno mikroporozno molekularno sito izabrano iz skupine koja se sastoji od polimorfa zeolita Beta i njegovih kombinacija.

9. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 5 do 8, **naznačen time**, da navedeno mikroporozno molekularno sito koje sadrži Si-C veze, ima slijedeću kemijsku formulu u žarenom i bezvodnom obliku:



- gdje:
 -X predstavlja najmanje trovalentni element
 -Y se nalazi između 0 i 0,2
 -A predstavlja jedno-, dvo- ili trovalentni kation ili njihove kombinacije
 -n=1, 2 ili 3
 -T predstavlja najmanje četverovalentni element različit od Si i Ti
 -t se nalazi između 0 i 1 i
 -X se nalazi između 0,0001 i 1.
10. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 5 do 9, **naznačen time**, da se navedeno mikroporozno molekularno sito sintetizira u prisustvu spojeva koji sadrže Si-C grupe.
11. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 5 do 9, **naznačen time**, da se navedeno mikroporozno molekularno sito podvrgava fazi silaniziranja nakon sinteze čime se stvaraju Si-C veze.
12. Postupak u skladu sa zahtjevom 7, **naznačen time**, da se navedeno mikroporozno molekularno sito sintetizira u mediju izabranom od medija koji sadrže F⁻ i medija koji sadrže OH⁻ anione.
13. Postupak u skladu sa zahtjevom 9, **naznačen time**, da je navedeni trovalentni element X izabran iz skupine koja se sastoji od Fe, Al, B, Ga, Cr i njihovih kombinacija.
14. Postupak u skladu sa zahtjevom 9, **naznačen time**, da je navedeni četverovalentni element T izabran između V i Sn.
15. Postupak u skladu sa zahtjevom 9, **naznačen time**, da se t nalazi između 0 i 0,2.
16. Postupak u skladu sa zahtjevom 9, **naznačen time**, da se x nalazi između 0,001 i 1.
17. Postupak u skladu sa zahtjevima 1, 2, 3 i 4 **naznačen time**, da je navedena organsko-anorganska smjesa mezoporozno molekularno sito koje sadrži Si-C veze.
18. Postupak u skladu sa zahtjevom 17, **naznačen time**, da je navedeno mezoporozno molekularno sito koje se rabi kao katalizator, dobiveno iz prekursora koji ima slijedeću kemijsku formulu:



- gdje:
 -x se nalazi između 0,005 i 0,1
 -X predstavlja najmanje trovalentni element
 -Y se nalazi između 0 i 0,2
 -A predstavlja jedno-, dvo- ili trovalentni kompenzacijski kation ili njihove kombinacije
 -n=1, 2 ili 3
 -T predstavlja najmanje četverovalentni element različit od Si i Ti
 -t se nalazi između 0 i 1 te pogodnije između 0 i 0,2
 -S predstavlja organski spoj
 -s može varirati između 0 i 0,5
 -m se nalazi između 10⁻⁶ i 0,66,
 -p se nalazi između 3 i 1
 i gdje je R alkilna ili aromatska grupa ili njihova kombinacija, koja potječe od sredstva za silaniziranje koje sadrži Si-C veze.
19. Postupak u skladu sa zahtjevom 18, **naznačen time**, da se u svrhu dobivanja mezoporoznog molekularnog sita, organski spoj prikazan sa S ekstrahira kemijski.
20. Postupak u skladu sa zahtjevom 17, **naznačen time**, da se mezoporozno molekularno sito podvrgne obradi poslije sinteze sa sredstvom za silaniziranje da se stvore nove Si-C veze.
21. Postupak u skladu sa zahtjevom 17, **naznačen time**, da je navedeno mezoporozno molekularno sito izabrano iz skupine koja se sastoji od Ti-MCM-41, Ti-MCM-48, Ti-HMS, Ti-SBA-15 i Ti-TUD-1.
22. Postupak uklanjanja sumpornih spojeva iz dizelske frakcije u skladu sa zahtjevom 17, **naznačen time**, da se mezoporozno molekularno sito koje se rabi kao katalizator, pripravi na temelju prekursora koji ima kemijsku formulu:



- gdje:
 -x se nalazi između 0,005 i 0,1
 -X predstavlja najmanje jedan trovalentni element
 -Y se nalazi između 0 i 0,2
 -A predstavlja jedan ili više kompenzacijskih jedno-, dvo- ili trovalentnih kationa ili njihove smjese
 -n=1, 2 ili 3
 -T predstavlja četverovalentni element različit od Si i Ti
 -t se nalazi između 0 i 1 te pogodnije između 0 i 0,2

- S predstavlja organski spoj i
-s može varirati između 0 i 5
23. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je navedeni trovalentni element izabran od Fe, Al, B, Ga, Cr i njihove kombinacije.
- 5 24. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je navedeni četverovalentni element T izabran između V i Sn.
25. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da se t nalazi između 0 i 0,2.
26. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je S površinsko-aktivna tvar izabrana od kationskih površinsko-aktivnih tvari, ionskih površinsko-aktivnih tvari i neutralnih površinsko-aktivnih tvari.
- 10 27. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je S kationski površinsko-aktivna tvar izabrana od:
-spoja formule $R_1R_2R_3R_4Q^+$ gdje Q je dušik ili fosfor, najmanje jedan od supstituenata R_1, R_2, R_3 ili R_4 je arilna ili alkilna grupa koja sadrži više od 6 ugljikovih atoma i manje od 36, te je svaka od preostalih grupa R_1, R_2, R_3 ili R_4 vodikov atom ili arilna ili alkilna grupa sa manje od pet ugljikovih atoma.
-geminalne površinsko-aktivne tvari formule $R_1R_2R_3QR_4QR_1R_2R_3$ ili $R_1R_2R_3Q(R_4R_5QR_6R_4R_5)QR_1R_2R_3$ gdje Q je atom dušika ili fosfora i najmanje jedan od supstituenata R_1-R_6 je arilna ili alkilna grupa sa više od 6 atoma ugljika i manje od 36, te je svaka od preostalih grupa R_1-R_6 vodikov atom ili arilna ili alkilna grupa s manje od pet atoma ugljika ili njihova smjesa, ili dvije od grupa R_1, R_2, R_3 ili R_4 mogu biti međusobno povezane tvoreći ciklički spoj.
- 15 28. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je S kationska površinsko-aktivna tvar izabrana iz skupine koja se sastoji od cetiltrimetilamonija, dodeciltrimetilamonija, cetilpiridinija i cetiltrimetilfosfonija.
- 20 29. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je S kationska površinsko-aktivna tvar koja u sastav sintetskog gela iz kojeg se dobiva prekursor, ulazi u obliku hidroksida, halida, nitrata, sulfata, karbonata ili silikata te njihovih kombinacija.
30. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je S neutralna površinsko-aktivna tvar izabrana iz skupine koja se sastoji od:
25 -spoja formule $R_1R_2R_3R_4Q$ gdje Q je dušik ili fosfor, najmanje jedan od supstituenata R_1, R_2, R_3 ili R_4 je arilna ili alkilna grupa koja sadrži više od 6 ugljikovih atoma i manje od 36, te je svaka od preostalih grupa R_1, R_2, R_3 ili R_4 vodikov atom ili arilna ili alkilna grupa sa manje od pet ugljikovih atoma,
-spoja formule $nR-EO$ koja se sastoji od alkilpolietilenskih oksida, alkil-aril-polietilenoksida i kopolimera alkilpolipropilena i alkiletilena TERGITOL 15-S-9, TRITON X-114, IGEPAL RC-760, PLURONIC 64 L, TETRONIC i SORBITAN,
-estera koji potječu iz masnih kiselina dobivenih reakcijom sa kratkolančanim alkoholima, šećerima, aminokiselinama i aminima te
-polimera ili ko-polimera dobivenih iz polipropilena, polietilena, poliakrilamida ili polivinil alkohola.
- 30 31. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 22 i 30, **naznačen time**, da je S neutralna površinsko-aktivna tvar izabrana iz skupine koja se sastoji od lizolecitina, lecitina, dodecil-etera pentaoksietilena, fosfatidil-dilauril dietanolamin, digalaktoza glicerida i monogalaktoza diglicerida.
- 35 32. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 22 i 30, **naznačen time**, da je S neutralna površinsko-aktivna tvar izabrana iz skupine koja se sastoji od dodecilamina, cetilamina i cetilpiridina.
- 40 33. Postupak u skladu sa zahtjevom 32, **naznačen time**, da je S anionska površinsko-aktivna tvar formule RQ^- gdje R je arilna ili alkilna grupa koja sadrži više od 6 atoma ugljika i manje od 36, te Q je grupa izabrana od sulfatnih grupa, karboksilnih grupa i fosfatnih grupa.
34. Postupak u skladu s jednim od zahtjeva 22 i 33, **naznačen time**, da je S anionska površinsko-aktivna tvar izabrana iz skupine koja se sastoji od dodecil-sulfata, stearinske kiseline, Aerosola OT i fosfolipida.
- 35 35. Postupak u skladu s jednim od zahtjeva 22 i 33, **naznačen time**, da je S anionska površinsko-aktivna tvar izabrana između fosfatil-kolina i fosfatil-dietanolamina.
- 45 36. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je za dobivanje mezoporoznog molekularnog sita, organski spoj predstavljen kao S ekstrahiran iz prekursora žarenjem u plinu izabranom od zraka, N_2 i inertnih plinova na temperaturi između 300° i $700^\circ C$, te su Si-C veze dobivene silaniziranjem koje se nakon toga provodi.
- 50 37. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da je za dobivanje mezoporoznog molekularnog sita, navedeni organski spoj predstavljen kao S, ekstrahiran iz prekursora kemijski te su Si-C veze dobivene silaniziranjem koje se nakon toga provodi.
38. Postupak u skladu sa zahtjevom 37, **naznačen time**, da je navedeni organski spoj ekstrahiran obradom s otopinom kiseline izabrane između mineralnih kiselina i organskih kiseline, u otapalu izabranom iz skupine koja se sastoji od vode, alkohola, ugljikovodika i njihovih smjesa.
- 55 39. Postupak u skladu sa zahtjevom 22, **naznačen time**, da navedeno mezoporozno molekularno sito uz Si i Ti sadrži Ge, V, Sn i njihove kombinacije.
40. Postupak u skladu sa zahtjevom 38, **naznačen time**, da navedeno mezoporozno molekularno sito dodatno sadrži Al, B, Ga, Fe, Cr i njihove kombinacije.
- 60 41. Postupak u skladu sa zahtjevima 1, 2, 3 i 4, **naznačen time**, da je navedeni organsko-anorganski spoj izabran iz skupine koja se sastoji od amorfnih anorganskih silikatnih krutina, kemijski vezan s Ti u masenom udjelu između 0,2 i 8% Ti u obliku oksida, u odnosu na ukupni katalizator, i koji sadrži silicij vezan na ugljik.

42. Postupak u skladu sa zahtjevom 41, **naznačen time**, da navedene amorfne anorganske silikatne krutine sadrže najmanje 90% silicija.
43. Postupak u skladu sa zahtjevom 41, **naznačen time**, da su navedene amorfne anorganske silikatne krutine pirogeni silikati izabrani između CAB-O-SIL i AEROSIL sa specifičnim površinama između 40 i 450 m²g⁻¹ i veličinom čestica između otprilike 0,007 i 0,05 mikrona.
44. Postupak u skladu sa zahtjevom 42, **naznačen time**, da su navedene amorfne anorganske silikatne krutine sintetski anorganski oksidi silicija.
45. Postupak u skladu sa zahtjevom 41, **naznačen time**, da je navedeni sintetski anorganski oksid silicija silikagel.
46. Postupak u skladu sa zahtjevom 41, **naznačen time**, da navedena silikatna krutina sadrži uz Si i Ti druge elemente u obliku oksida izabrane iz skupine koje se sastoje od V, B, Zr, Mo i njihove smjese, u postotku manjem od 8% ukupne mase.
47. Postupak u skladu sa jednim od zahtjeva 41 do 46, **naznačen time**, da navedena silikatna krutina sadrži između 0,01 i 4% masenog udjela najmanje jednog aktivatora izabranog iz skupine koja se sastoji od alkalnih metala, zemnoalkalnih metala i njihove kombinacije, u obliku oksida.
48. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da se navedena reakcija oksidacije provodi u reaktoru izabranom iz skupine koja se sastoji od diskontinuiranog reaktora, spremnika reaktora s kontinuiranim miješanjem (CSTR), kontinuiranog reaktora s nepokretnom podlogom, fluidizacijskog reaktora ili reaktora s vrenjem.
49. Postupak u skladu sa zahtjevom 48, **naznačen time**, da se navedena oksidacija provodi u diskontinuiranom reaktoru s masenim omjerom dizelske frakcije i katalizatora između 5 i 500, te masenim omjerom dizelske frakcije i sredstva za oksidaciju između 600 i 10.
50. Postupak u skladu sa zahtjevom 49, **naznačen time**, da se navedeni maseni omjer dizelske frakcije i katalizatora nalazi između 10 i 300.
51. Postupak u skladu sa zahtjevom 49, **naznačen time**, da se navedeni maseni omjer dizelske frakcije i sredstva za oksidaciju nalazi između 400 i 30.
52. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da se navedena reakcija oksidacije provodi na temperaturi između 20 i 150°C.
53. Postupak u skladu sa zahtjevom 52, **naznačen time**, da se navedena reakcija oksidacije provodi na temperaturi između 40 i 120°C.
54. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da se navedena reakcija oksidacije provodi u vremenu između 2 minute i 24 sata.
55. Postupak u skladu sa zahtjevom 1 ili 2, **naznačen time**, da navedena reakcija oksidacije obuhvaća odvajanje produkta koracima izabranih iz skupine koja se sastoji destilacije, ekstrakcije i njihove kombinacije, sa otapalom, te najmanje djelomičnim vraćanjem neizreagirano produkta u reaktor.

SAŽETAK

Izum se odnosi na postupak uklanjanja sumpornih spojeva iz dizelske frakcije, koji je karakteriziran time da se oksidacijska reakcija navedenih sumpornih spojeva provodi uporabom organsko-anorganske smjese kao katalizatora, a navedena smjesa sadrži Si, Ti i silicij vezan na ugljik te organske i anorganske hidroperokside kao sredstva za oksidaciju. Prema inventivnom postupku, navedena organsko-anorganska smjesa može se dobiti postupkom koji obuhvaća korak silaniziranja tijekom sinteze ili postupkom koji obuhvaća korak silaniziranja nakon sinteze.