

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
15 de Enero de 2009 (15.01.2009)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/007490 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C10G 27/04 (2006.01) **B01J 21/06** (2006.01)

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Angel**; Glorieta Rubén
Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2008/070128

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:
26 de Junio de 2008 (26.06.2008)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200701935 10 de Julio de 2007 (10.07.2007) ES

(71) Solicitante (*para todos los Estados designados salvo US*):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (*para US solamente*): **CAPEL SANCHEZ, Maria del Carmen** [ES/ES]; INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROLEOQUIMICA, C/ Marie Curie, 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **CAMPUS MARTIN, Jose Miguel** [ES/ES]; INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROLEOQUIMICA, C/ Marie Curie, 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **GARCIA FIERRO, Jose Luis** [ES/ES]; INSTITUTO DE CATALISIS Y PETROLEOQUIMICA, C/ Marie Curie, 2, Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

Publicada:

- con informe de búsqueda internacional
- antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones

(54) Title: METHOD FOR ELIMINATION OF SULPHUR FROM LIQUID FUELS

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES LIQUIDOS

(57) Abstract: This invention describes a method for eliminating sulphur from liquid fuels, by means of oxidation of sulphurated derivatives with hydrogen peroxide in the presence of an heterogeneous catalyst, wherein the catalyst used includes titanium supported on non-structured amorphous silica.

(57) Resumen: En esta invención se describe un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.



WO 2009/007490 A1

PROCEDIMIENTO DE ELIMINACIÓN DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES LÍQUIDOS

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención describe un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos mediante peróxido de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo de titanio soportado sobre sílice amorfa. Por tanto, la invención se enmarca dentro de procesos industriales, y más concretamente en procesos catalíticos industriales, siendo su principal
10 aplicación la industria petro-química.

ESTADO DE LA TÉCNICA

 La eliminación de azufre de gasolinas y diesel está adquiriendo una gran importancia debido a que las normativas medioambientales son cada
15 vez más restrictivas. En cualquier proceso de combustión donde el combustible utilizado contiene azufre este se transforma casi totalmente en óxidos de azufre SO_2 y SO_3 , compuestos que contribuyen a la lluvia ácida, además, la presencia de azufre provoca el envenenamiento de los catalizadores empleados en el tratamiento de los gases de escape de los
20 automóviles.

 En las refinerías se reduce el contenido de azufre mediante métodos catalíticos, en los que los compuestos de azufre reaccionan con hidrógeno. Este procedimiento se realiza a elevada temperatura (300 – 400 °C), y presión (30 – 100 bar). Estas condiciones de operación obligan a la
25 utilización de equipamientos que requieren una elevada inversión, y unos elevados costes de operación, a lo que se debe añadir el elevado consumo de hidrógeno.

 Una alternativa muy interesante es el empleo de la oxidación selectiva de los compuestos de azufre. Para este fin se han desarrollado diferentes
30 métodos que permiten reducir la cantidad de azufre presente en los

combustibles, empleando como agentes oxidantes peróxidos orgánicos, hidroperóxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno en presencia o no de catalizadores. En estos procedimientos se transforman los compuestos de azufre para dar lugar a los correspondientes sulfóxidos, sulfonas, o ácidos sulfónicos. Estos compuestos presentan una polaridad muy diferente del hidrocarburo, y se puede separar mediante diferentes técnicas, como extracción con líquidos polares, adsorción en sólidos, reacción de descomposición, pirolisis, hidrólisis ácida o básica, precipitación, etcétera. Sin embargo, el empleo de estos métodos presenta una serie de inconvenientes.

La opción de la oxidación con perácidos o compuestos que dan lugar a los perácidos (US 3163593, US 3668117, US 6171478, US 2003/0075483, GB 1132875) presenta una serie de inconvenientes. Los perácidos, obtenidos por reacción del peróxido de hidrógeno y un ácido carboxílico como el ácido fórmico o el ácido acético, son agentes oxidantes muy potentes. Sin embargo, el uso en este proceso es arriesgado porque su mezcla con hidrocarburos es peligrosa. Además, estos compuestos se descomponen violentamente y pueden dar lugar a una explosión por un impacto o en presencia de la luz. Por otra parte, suelen ser poco eficaces y poco selectivos con respecto a los compuestos azufrados debido a que pueden oxidar una gran variedad de compuestos, principalmente las olefinas, por esta razón, se debe usar un exceso grande de perácido para conseguir una oxidación del azufre elevada.

Los hidroperóxidos orgánicos son compuestos más estables que los perácidos, y son capaces de oxidar a los compuestos de azufre en presencia de un catalizador (US 3668117, EP 1346009, EP 1403358, US 6368495, US 6402940, EP 0115382). Sin embargo, estos compuestos se deben preparar mediante complicados procesos de oxidación de hidrocarburos, tales como el isobutano, el cumeno o el etilbenceno (EP 0916655, EP 0927717, WO 2001/74742, WO 2002/051801, WO 2002/053683), y la cantidad de oxígeno

activo por unidad de masa es muy pequeña (del 17 al 10 %). Por esta razón, se necesita una gran masa de hidroperóxidos para la eliminación del azufre, y por lo tanto, para minimizar los costes de transporte de los hidroperóxidos es necesaria la construcción de una unidad de oxidación de hidrocarburos para la obtención de hidroperóxidos, e implica la realización de una gran inversión.

El mejor candidato para su uso como agente oxidante es el peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno presenta una elevada cantidad de oxígeno activo por unidad de masa (47 %), es un producto comercial utilizado habitualmente a nivel industrial, y como subproducto da lugar a agua. Para que el peróxido de hidrógeno oxide eficientemente los compuestos de azufre se requiere un catalizador.

Se han empleado catalizadores homogéneos como ftalocinianas de hierro (US 2003/0102252), biocatalizadores (US 6461859), catalizadores de transferencia de fase (CN 1534082). Estos sistemas presentan un elevado rendimiento pero debido a que los catalizadores son homogéneos muestran una gran dificultad para su recuperación.

Una alternativa muy interesante es el empleo de catalizadores heterogéneos, tales como: polímeros que contiene grupos ácidos (WO 2003/068893), metales de transición en estructuras ordenadas (FR 2802939), o estos últimos tratados con un agente sililante (WO 2002/090468). Sin embargo, estos sistemas presentan una actividad catalítica muy baja, siendo necesario el empleo de tiempos de reacción muy largos (> 1 h) para conseguir la oxidación de los compuestos de azufre. Estos valores obligarían a la instalación de reactores de un volumen muy grande que dificulta mucho su aplicación industrial.

Así pues, la técnica actual necesita disponer de un nuevo procedimiento que permitan la eliminación de azufre de combustibles líquidos por oxidación con peróxido de hidrógeno en presencia de

catalizadores heterogéneos con una elevada velocidad de reacción que de lugar a una conversión mayor de 90 % en menos de 30 minutos.

DESCRIPCIÓN BREVE DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a un procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.

10

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se basa en el hecho, observado por los inventores, de que la utilización de catalizadores heterogéneos constituidos por titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada en procesos de
15 eliminación de azufre en combustibles líquidos, por oxidación de los compuestos que contienen azufre con peróxido de hidrógeno, permite la eliminación de la mayor parte del azufre en tiempos cortos de reacción, típicamente menos de 1 hora de reacción.

Así, un aspecto de la invención es el procedimiento de eliminación de
20 azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, en adelante procedimiento de la invención, en el que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.

25 En esta invención se definen como:

- Combustibles líquidos a los líquidos compuestos principalmente por hidrocarburos, mezclas de hidrocarburos o derivados del petróleo que se utilizan como fuente de energía. Ejemplos de estos combustibles líquidos son, y sin

que limite el alcance de la invención, la gasolina, el gasóleo, naftas, queroseno, el petróleo industrial o el fuel-oil.

- Sílice amorfa no estructurada es un compuesto sólido de silicio y oxígeno con formula química SiO_2 . Esta sílice se caracteriza porque es amorfa, y no presenta una estructura periódica y homogénea de poros. Gracias a su composición química y a su estructura física la sílice posee unas propiedades características, tales como: alta capacidad de absorción, alta resistencia mecánica, química y térmica. Además, en su superficie se encuentran grupos $-\text{OH}$ que permiten anclar selectivamente distintas moléculas o átomos.

Por tanto, el procedimiento de la invención se basa en la utilización de catalizadores de titanio soportado sobre sílice amorfa ya descritos en la bibliografía (*Chemical Communications*. 855 (2000), *Journal of Catalysis* **217(1)** 195 (2003), *Journal of Catalysis* **234(2)** 488 (2005)). Estos catalizadores han sido utilizados en la epoxidación de compuestos olefínicos (WO 99/48884), pero nunca se ha propuesto su uso en la eliminación de azufre de combustibles líquidos, o en la oxidación de compuestos azufrados, hecho realmente novedoso. Los catalizadores se preparan por la reacción de una sílice amorfa no estructurada con una superficie específica de 50-900 m^2/g con una disolución de un compuesto de titanio que puede ser un alcoholóxido, un titanoceno, etc, en presencia de un disolvente orgánico, seguido de la separación del exceso de disolución mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante filtración, decantación, centrifugación, o evaporación. El catalizador sólido aislado de esta manera puede someterse, opcionalmente, a una operación de secado y preferentemente a una operación de pretratamiento de activación antes de ser utilizado en el procedimiento de oxidación de acuerdo con la invención. El método preciso de pretratamiento depende de la naturaleza del compuesto de titanio empleado y del disolvente utilizado pero, en general, el pretratamiento

consiste en el calentamiento del catalizador inicialmente preparado en presencia de un gas inerte tal como nitrógeno, argón o dióxido de carbono, o en presencia de un gas que contenga oxígeno, p. e. aire, o bien un tratamiento sucesivo en una atmósfera inerte y oxidante. La temperatura de pretratamiento no es crítica y puede variar entre 200 y 1000 °C, con una duración comprendida entre 1 y 48 horas.

Un aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención que comprende dos etapas:

- a. Mezcla del combustible líquido con una disolución de peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador para que se produzca la oxidación de los compuestos azufrados.
- b. Extracción del azufre del combustible líquido.

Un aspecto más preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa (a) el combustible líquido se mezcla con una fase polar que comprende peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente inmiscible con el combustible líquido, el cual facilita la posterior extracción del azufre en la etapa (b).

En este caso, la reacción de oxidación de este procedimiento consiste en poner en contacto el combustible líquido con una disolución polar que contiene peróxido de hidrógeno, y con un catalizador heterogéneo de titanio sobre sílice amorfa no estructurada. Se realizará de tal forma que se asegure un contacto íntimo entre todos los componentes.

A continuación se separaran las dos fases líquidas, la fase apolar esta compuesta por el combustible líquido sin azufre, y la fase polar contiene el azufre eliminado del combustible inicial.

Como disolventes inmiscibles se deben considerar los compuestos que presenten un carácter inerte en las condiciones de operación frente al peróxido de hidrógeno, que sean inmiscibles con el combustible líquido y que permitan extraer los compuestos de azufre oxidados, sulfonas, sulfóxidos y sulfónicos. Como disolventes inmiscibles, en el marco de esta

invención, se pueden citar agua, alcoholes C₁-C₃, glicoles, lactonas, éteres, ésteres y compuestos que contienen nitrógeno o combinaciones de estos compuestos. En calidad de alcoholes se pueden utilizar alcoholes alifáticos como: metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol; En calidad de glicoles se
5 pueden utilizar: etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, etc. Como lactonas se puede utilizar: propirolactona, butirolactona, valerolactona, etc. y como compuestos con nitrógeno: acetonitrilo, monometilformamida, dimetilformamida, N-metilpirolidina, etc.

10 Así, un ejemplo preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que se utiliza, como disolventes inmiscibles con el combustible líquido, agua, alcoholes C₁-C₃, glicoles, lactonas, éteres, ésteres, compuestos con nitrógeno o combinaciones de estos compuestos.

Las dos fases, polar (que contiene el peróxido de hidrógeno) y apolar
15 (combustible), deben mezclarse en unas cantidades que aseguren la dispersión óptima entre ambas. Así, otro ejemplo preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la relación volumétrica entre la fase polar y el combustible está comprendida entre valores inferiores o iguales a 0,5 y superiores o iguales a 0,001, preferiblemente 0,3 y 0,03.

20 Otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa (a) se utiliza peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente miscible con el combustible líquido, por lo que en la etapa de extracción del azufre se requiere de un disolvente inmiscible con el combustible líquido.

25 Otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la reacción de oxidación de esta invención se realiza a una temperatura entre 0 y 200 °C, preferiblemente entre 10 y 170 °C, y más preferiblemente entre 20 y 120 °C.

La cantidad de peróxido de hidrógeno a añadir al medio de reacción
30 depende de la cantidad de azufre presente en el combustible a tratar. Así,

otro aspecto preferente de la invención es el procedimiento de la invención en el que la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el azufre es superior o igual a 1 e inferior a 20, preferentemente superior a 2 e inferior a 10, más preferentemente superior a 2 e inferior a 5.

- 5 La reacción de oxidación descrita en esta invención se puede realizar a presión superior, igual o inferior a la atmosférica. Aunque, es preferible operar a una presión alrededor de la atmosférica.

- El proceso de esta invención se puede llevar a cabo por las técnicas convencionales en continuo, semicontinuo, discontinuo, por ejemplo en un reactor de tanque agitado con las partículas de catalizador en suspensión, en un reactor de tanque agitado tipo cestilla, reactor de lecho fluidizado, etc. Una vez que la reacción ha alcanzado los niveles de conversión deseados, el catalizador se puede separar por diferentes procedimientos conocidos, como por ejemplo, por filtración si se utiliza el catalizador en suspensión, lo que permitiría su posterior reutilización. En este caso, la cantidad de catalizador utilizada corresponde a la necesaria para obtener una concentración 0.01 a 10 % en peso respecto del disolvente y preferiblemente entre 0.1 y 5 % en peso.

- La reacción se puede realizar, asimismo, en un reactor de lecho fijo, de acuerdo con procedimientos conocidos. Para ello se hace circular sobre el lecho del catalizador el disolvente, el peróxido de hidrógeno y el combustible a tratar en las condiciones de temperatura y presión indicadas anteriormente.

- A continuación se procederá a la separación de los compuestos de oxidación. Estos compuestos presentan una polaridad muy diferente de hidrocarburo, y se puede separar mediante diferentes técnicas, como extracción con líquidos polares, adsorción en sólidos, reacción de descomposición, pirólisis, hidrólisis ácida o básica, precipitación, etcétera.

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo 1. Eliminación de benzotiofeno (BT) del combustible líquido n-hexadecano

El presente ejemplo describe la eficacia del procedimiento en cuanto a la eliminación del benzotiofeno (BT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Como ejemplo de combustible se emplea n-hexadecano y como origen del azufre benzotiofeno. Se toman 45 g de disolución con una concentración de BT 0,2% en peso correspondiente a 477 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrogeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H₂O₂ de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60 °C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Después de 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 38 ppm, es decir una eliminación del 92 % del azufre del combustible.

A modo de comparación se realiza un experimento en el que se adicionan todos los compuestos excepto el catalizador. Después de 30 minutos de reacción se observa que la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 334 ppm, por lo que la eliminación de azufre del combustible es sólo del 30 %. Con este experimento se muestra la necesidad de añadir el catalizador para la eliminación del benzotiofeno.

Ejemplo 2. - Eliminación de dibenzotiofeno, con una concentración mayor a la correspondiente a 1000 ppm de azufre, n-hexadecano

En este Ejemplo, se mide la eficacia del catalizador en la eliminación del dibenzotiofeno (DBT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Como ejemplo de combustible se emplea n-

hexadecano y como origen del azufre benzotiofeno. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 1 % en peso correspondiente a 1737 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrogeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H₂O₂ de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60 °C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Después de 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 112 ppm, es decir una eliminación del 94 % del azufre del combustible.

Ejemplo 3. Eliminación de dibenzotiofeno, con una concentración menor a la correspondiente a 400 ppm de azufre, del n-hexadecano

En este Ejemplo, se mide la eficacia del catalizador en la eliminación del dibenzotiofeno (DBT) normalmente presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 0,2 % en peso correspondiente a 347 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de acetonitrilo, y una cantidad de peróxido de hidrogeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H₂O₂ de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60 °C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 35 ppm, es decir una eliminación del 90 % del azufre del combustible.

Ejemplo 4. Eliminación de dibenzotiofeno del n-hexadecano utilizando otro disolvente.

En este Ejemplo, se muestra que mediante este procedimiento se puede eliminar una gran cantidad de dibenzotiofeno (DBT) normalmente

presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de disolución con una concentración de DBT 1 % en peso correspondiente a 1737 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de γ -butirolactona, y una cantidad de peróxido de hidrogeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H₂O₂ de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60 °C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 15 minutos de reacción la concentración de azufre presente en la fase apolar (n-hexadecano) es de 221 ppm, es decir una eliminación del 88 % del azufre del combustible.

Ejemplo 5. Eliminación del azufre del queroseno

En este Ejemplo, se muestra que mediante este procedimiento se puede eliminar el azufre presente en los combustibles parcialmente desulfurados. Se toman 45 g de queroseno con una concentración de 1150 ppm de azufre, se mezcla con 12.5 ml de γ -butirolactona, y una cantidad de peróxido de hidrogeno necesaria para alcanzar una relación molar S:H₂O₂ de 1 a 2.5, muy próxima a la estequiométrica para oxidar los compuestos de azufre a sulfonas. Esta mezcla se mantiene a 60 °C, y se adicionan 0.25 g de catalizador preparado según se describe en el ejemplo de la patente WO 99/48884. Tras 5 minutos de reacción la concentración de azufre presente en el queroseno es de 250 ppm, es decir una eliminación del 78 % del azufre del combustible.

A modo de comparación se realiza un experimento en el que se adicionan todos los compuestos excepto el catalizador. Después de 30 minutos de reacción se observa que la concentración de azufre presente en el queroseno es de 1050 ppm, por lo que la eliminación de azufre del combustible es sólo del 8 %. Con este experimento se muestra la necesidad de añadir el catalizador para la eliminación del azufre del queroseno.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos, mediante la oxidación de los derivados azufrados con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo, caracterizado por que el catalizador utilizado comprende titanio soportado sobre sílice amorfa no estructurada.
- 10 2. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según reivindicación 1, caracterizado por que comprende dos etapas:
 - a. Mezcla del combustible líquido con una disolución de peróxido de hidrógeno en presencia del catalizador para que se produzca la oxidación de los compuestos azufrados
 - b. Extracción del azufre del combustible líquido
- 15 3. Procedimiento de eliminación de azufre en combustible líquidos según la reivindicación 2 caracterizado porque en la etapa (a) el combustible líquido se mezcla con una fase polar que comprende peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente inmiscible con el combustible líquido, y que en la etapa (b) facilita la extracción del azufre del mismo.
- 20 4. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según la reivindicación 3 caracterizado porque se utiliza como disolventes inmiscibles con el combustible líquido: agua, alcoholes C₁-C₃, glicoles, lactonas, éteres, ésteres, compuestos con nitrógeno o
- 25 combinaciones de estos compuestos.
5. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con la reivindicación 3 caracterizado porque la relación volumétrica entre la fase polar y el combustible líquido está

comprendida entre valores inferiores o iguales a 0,5 y superiores o iguales a 0,001, preferiblemente 0,3 y 0,03.

- 5 6. Procedimiento de eliminación de azufre en combustible líquidos según la reivindicación 2 caracterizado porque en la etapa (a) se utiliza peróxido de hidrógeno disuelto en un disolvente miscible con el combustible líquido, por lo que en la etapa de extracción del azufre se requiere de un disolvente inmiscible con el combustible líquido.
- 10 7. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos según la reivindicación 2 caracterizado porque la etapa (b) de extracción del azufre se realiza por adsorción en sólidos, reacción de descomposición, hidrólisis ácida o básica, pirolisis o precipitación.
- 15 8. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la reacción de oxidación de la etapa (a) se realiza a una temperatura entre 0 y 200 °C, preferiblemente entre 10 y 170 °C, y más preferiblemente entre 20 y 120 °C.
- 20 9. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la relación molar entre el peróxido de hidrógeno y el azufre es superior o igual a 1 e inferior a 20, preferentemente superior a 2 e inferior a 10, más preferentemente superior a 2 e inferior a 5.
- 25 10. Procedimiento de eliminación de azufre en combustibles líquidos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque la reacción de oxidación descrita se realiza a presión superior, igual o inferior a la atmosférica, siendo preferible operar a una presión alrededor de la atmosférica.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G, B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES,EPODOC,WPI, XPESP, NPL, ISI-WEB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004015030 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 19.02.2004, page 3, lines 49-58; page 4, lines 25-37; page 5, lines 5-38; example 5,9,11 claims 1,18-25.	1-10
X	WO 0231086 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 18.04.2002, page 6, lines 39-53; example 17, claims 1,17,22-26.	1-10
X	WO 02083819 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 24.10.2002, claims 1,11,12,16-20	1-10
A	LINGYAN KONG, GANG LI, XIANGSHENG WANG "Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene osee TS-1 using H2O2 under mild conditions" Catalysis Letters. February 2004. Vol. 92 N°. 3-4, N°. 3-4, pages 163-165; paragraphs 1,2.2,2.3 and 4.	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 November 2008 (13.11.2008)

Date of mailing of the international search report

(21/11/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

V. Balmaseda Valencia

Telephone No. +34 91 349 30 48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2008/070128

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2004015030 A	19.02.2004	AU 2003254517 A ES 2200707 AB	25.02.2004 01.03.2004
WO 0231086 A	18.04.2002	AU 9388601 A ES 2179753 AB CA 2425378 A EP 1342772 A US 2003183555 A US 6846406 B JP 2004511621 T	22.04.2002 16.01.2003 09.04.2003 10.09.2003 02.10.2003 25.01.2005 15.04.2004
WO 02083819 A	24.10.2002	CA 2443891 A ES 2183710 AB EP 1391497 A CZ 20033070 A US 2004140247 A US 7371318 B HR 20030909 A MA 26313 A JP 2004531605 T RU 2003132876 A PL 373895 A	24.10.2002 16.03.2003 25.02.2004 17.03.2004 22.07.2004 13.05.2008 31.08.2004 01.10.2004 14.10.2004 10.05.2005 19.09.2005

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2008/070128

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C10G 27/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ ES 2008/070128

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C10G, B01J

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, ISI-WEB

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	WO 2004015030 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 19.02.2004, página 3, líneas 49-58; página 4, líneas 25-37; página 5, líneas 5-38; ejemplo 5,9,11 reivindicaciones 1,18-25.	1-10
X	WO 0231086 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 18.04.2002, página 6, líneas 39-53; ejemplo 17, reivindicaciones 1,17,22-26.	1-10
X	WO 02083819 A (UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA) 24.10.2002, reivindicaciones 1,11,12,16-20	1-10
A	LINGYAN KONG, GANG LI, XIANGSHENG WANG "Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H2O2 under mild conditions" Catalysis Letters. Febrero 2004. Vol. 92 N°. 3-4, N°. 3-4, páginas 163-165; apartados 1,2,2,2.3 y 4.	1-10

☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

13 Noviembre 2008 (13.11.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

21 de Noviembre de 2008 (21/11/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono +34 91 349 30 48

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2008/070128

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 2004015030 A	19.02.2004	AU 2003254517 A ES 2200707 AB	25.02.2004 01.03.2004
WO 0231086 A	18.04.2002	AU 9388601 A ES 2179753 AB CA 2425378 A EP 1342772 A US 2003183555 A US 6846406 B JP 2004511621 T	22.04.2002 16.01.2003 09.04.2003 10.09.2003 02.10.2003 25.01.2005 15.04.2004
WO 02083819 A	24.10.2002	CA 2443891 A ES 2183710 AB EP 1391497 A CZ 20033070 A US 2004140247 A US 7371318 B HR 20030909 A MA 26313 A JP 2004531605 T RU 2003132876 A PL 373895 A	24.10.2002 16.03.2003 25.02.2004 17.03.2004 22.07.2004 13.05.2008 31.08.2004 01.10.2004 14.10.2004 10.05.2005 19.09.2005

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C10G 27/04 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)