

(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
19 de Febrero de 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2004/015030 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **C10G 27/04**,
67/12, B01J 21/08

Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Universidad Politécnica de Valencia, CTT-Edifl I1 y 12,
Camino de Vera, S/N, E-46022 Valencia (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2003/000399

(74) Mandatario: **REPRESA SANCHEZ, Domingo**; Con-
sejo Superior de Investigaciones Científicas, C/ Serrano,
113, E-28006 Madrid (ES).

(22) Fecha de presentación internacional:

31 de Julio de 2003 (31.07.2003)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P200201943 7 de Agosto de 2002 (07.08.2002) ES

(81) Estados designados (*nacional*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Solicitantes (*para todos los Estados designados salvo
US*): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS** [ES/ES]; C/Serrano, 117, E-28006
Madrid (ES). **UNIVERSIDAD POLITECNICA DE
VALENCIA** [ES/ES]; Camino de Vera S/N, E-46022
Valencia (ES).

(84) Estados designados (*regional*): patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), patente 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*): **CORMA
CANOS, Avelino** [ES/ES]; Instituto de Tecnología
Química, Consejo Superior de Investigaciones Científicas,
Universidad Politécnica de Valencia, CTT-Edifl I1 y 12,
Camino de Vera, S/N, E-46022 Valencia (ES). **DOMINE,
Marcelo Eduardo** [AR/ES]; Instituto de Tecnología

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

(54) Title: METHOD OF OXIDISING MERCAPTANS, THIOPHENIC COMPOUNDS AND DERIVATIVES THEREOF IN
PETROL, KEROSENE AND DIESEL FRACTIONS

(54) Título: PROCESO PARA LA OXIDACIÓN DE MERCAPTANOS, COMPUESTOS TIOFÉNICOS Y SUS DERIVADOS, EN
LAS FRACCIONES GASOLINA, QUEROSENO Y DIESEL

(57) Abstract: The invention relates to a method of oxidising mercaptans, thiophenic compounds and the derivatives thereof present
in petrol, kerosene and diesel fractions. The inventive method is characterised in that it consists in oxidising sulphur compounds
using organic or inorganic peroxides in a single liquid phase which comprises one of said fractions and an oxidising agent selected
from peroxides and hydroperoxides and which is brought into contact with a catalyst based on solids which are amorphous to X-rays
and which contain at least Si and Ti and, preferably, silicon bound to carbon.

(57) Resumen: Se describe un proceso para la oxidación de mercaptanos, compuestos tiofénicos y sus derivados presentes en frac-
ciones de gasolina, queroseno y diesel, caracterizado porque comprende realizar una oxidación de compuestos de azufre utilizando
peróxidos orgánicos o inorgánicos en una sola fase líquida que comprende una de dichas fracciones y un agente oxidante seleccionado
entre peróxidos y hidroperóxidos, que se contacta con un catalizador o basado en sólidos amorfos a los rayos X y que contienen al
menos Si y Ti así como, preferentemente silicio unido a carbono.

WO 2004/015030 A1

PROCESO PARA LA OXIDACIÓN DE MERCAPTANOS, COMPUESTOS
TIOFÉNICOS Y SUS DERIVADOS, EN LAS FRACCIONES GASOLINA,
QUEROSENO Y DIESEL

CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la catálisis heterogénea, especialmente al sector del refino de hidrocarburos y específicamente al refino de las fracciones gasolina, queroseno y diesel.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR A LA INVENCION

10 Hasta hace poco tiempo, los procesos de hidrodesulfurización (HDS) han dominado ampliamente la desulfurización de combustibles líquidos. Sin embargo, su costo, prohibitivo para la mayoría de las pequeñas y medianas refinerías, y la necesidad de mayores
15 disminuciones en los niveles de Azufre en la composición de las fracciones gasolina y diesel, se han conjuntado para motivar el desarrollo de tecnologías alternativas, que por sí solas o en combinación con las ya existentes produzcan una fuerte disminución del contenido de S hasta un rango de
20 10-100 ppm.

Entre los compuestos de azufre más comunes presentes en cortes de gasolina se pueden citar sulfuros, disulfuros, mercaptanos, tiofeno y sus derivados alquilados, además de benzotiofeno entre otros. En el caso de las fracciones del
25 destilado de petróleo generalmente utilizadas como alimentación diesel, cuya temperatura inicial de destilación es superior a 160 °C normalmente, los compuestos de azufre predominantes son benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus respectivos derivados alquilados.
30 Todos ellos son causantes de corrosión en los equipos de refino y en los motores de combustión, y de envenenamiento de catalizadores utilizados en refinerías o en convertidores catalíticos de efluentes gaseosos. Además,

estos compuestos son una de las mayores causas de polución, debido a que sometidos a combustión se convierten en óxidos de azufre, los cuales liberados en la atmósfera dan lugar a la formación de oxi-ácidos que contribuyen al fenómeno conocido como lluvia ácida.

Se han explorado diversos procesos alternativos o complementarios para desulfurización de gasolina y diesel, como adsorción directa (Nagi et al. Patente estadounidense US-A-4,830,733 , 1983), bio-procesado (M. J. Grossman et al. *US Pat.* 5,910,440 , 1999; A. P. Borole et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 45, 2000) y oxidación selectiva (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 44[2], 199, 1998; E. D. Guth et al. *US Pat.* 3,919,405 , 1975; J. F. Ford et al. *US Pat.* 3,341,448 , 1967); además de la aplicación de tecnologías alternativas a procesos ya conocidos, como es el caso del nuevo proceso OATS (proceso de alquilación de BP, *Hydrocarbon Processing*, Feb. 2001).

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

Se ha reportado la utilización de peroxiácidos orgánicos, como el ácido peroxiacético, para la eliminación de sulfuros, disulfuros y mercaptanos presentes en combustibles líquidos consiguiendo disminuciones del 95% en el contenido de azufre de algunas gasolinas trabajando a

temperaturas entre 2 y 100°C (S. E. Bonde et al. *ACS Div. Pet. Chem. Preprints*, 44[2], 199, 1998). Los heteropoliácidos del tipo peroxotungstofosfatos en sistemas bifásicos, con H₂O₂ como oxidante y agentes de transferencia de fase, son capaces de oxidar mercaptanos, dibenzotiofenos y alquil-dibenzotiofenos aunque son menos efectivos con los compuestos tiofénicos y benzotiofénicos (F. M. Collins et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117, 397, 1997).

La utilización de catalizadores sólidos del tipo Ti-silicalitas en líquidos que contienen compuestos de azufre consigue bajos niveles de conversión a las correspondientes sulfonas (T. Kabe *JP* 11140462 A2, 1999). Si bien los catalizadores del tipo TS-1 y TS-2, basados en titanosilicatos microporosos con estructura zeolítica (M. Taramasso et al. Patente US-A-4,410,501, 1983), permiten la oxidación selectiva de distintos sulfuros con agua oxigenada (R. S. Reddy et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 84, 1992; V. Hulea et al. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 111, 325, 1996), su pequeña apertura de poro imposibilita su uso en procesos en los que están involucradas moléculas más grandes como es el caso de los benzotiofenos, dibenzotiofenos, y sus respectivos homólogos alquil, di-alquil y tri-alquil sustituidos, principales componentes de la fracción diesel, y cuya oxidación es la más problemática.

Recientemente, se ha llevado a cabo la oxidación de compuestos de azufre presentes en queroseno en un sistema bifásico, que comprende una fase hidrocarbonada y una fase acuosa, en presencia de un agente oxidante soluble en la fase acuosa (H₂O₂ acuoso), añadiendo acetonitrilo como codisolvente y utilizando la zeolita Ti-Beta y el tamiz molecular mesoporoso Ti-HMS como catalizadores (A. Rabion

et al., Solicitud de patente FR-A-99 16559, 1999; V. Hulea et al., *J. Catal.*, 198, 179, 2001). La presencia de un medio bifásico obliga a introducir un proceso subsecuente de separación de las fases, así como a la recuperación del disolvente que se encuentra en una fase junto al H₂O y a la mayor parte de los productos de oxidación de los compuestos de Azufre. En la solicitud de patente FR-A-99 16559, se indica específicamente que los catalizadores utilizados en el proceso, y más específicamente la zeolita Ti-Beta, debe 5 contener el componente activo del catalizador (Ti) solamente en posiciones de red. Esto estaría de acuerdo con trabajos previos en los que este material se ha utilizado para reacciones de epoxidación de olefinas, y en los que se insiste en que el Ti activo se encuentra localizado en la red, siendo el Ti extrarred o Ti en posiciones no 10 reticulares perjudicial para este proceso (J. C. van der Wall et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 124, 137, 1997).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un Procedimiento para la oxidación de compuestos de azufre 20 seleccionados entre mercaptanos, compuestos tiofénicos y derivados de los mismos presentes en fracciones gasolina, queroseno y diesel que comprende someter dichos compuestos de azufre a una reacción de oxidación usando un agente oxidante seleccionado entre peróxidos y hidroperóxidos 25 orgánicos, comprendiendo el procedimiento las etapas de

preparar una fase líquida única, que comprende dicho agente antioxidante y una fracción de combustible seleccionada entre fracciones gasolina, queroseno y diesel, 30 y

contactar dicha fase líquida con un catalizador seleccionado entre catalizadores sólidos amorfos a los rayos X y macroporosos, que incorporan al menos Si y Ti.

El término "sólido amorfo" empleado aquí, se refiere a sólidos sin estructura ordenada o cristalina, de manera que, cuando se someten a rayos X a corta o larga distancia, no generan picos de difracción.

5 La invención se basa en el hecho sorprendente que catalizadores basados en materiales amorfos del tipo sílice inorgánica conteniendo Ti, y preferentemente materiales amorfos del tipo sílice inorgánica conteniendo Ti y compuestos carbonados, permiten la oxidación de compuestos
10 tiofénicos y sus derivados con excelentes conversiones por peso de catalizador, siendo estos catalizadores capaces de funcionar en un sistema monofásico en lugar del sistema bifásico descrito en la solicitud de patente . FR-A-99 16559 (1999). El hecho de que permitan trabajar en un
15 sistema monofásico en lugar del bifásico y sin necesidad de utilizar un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo, confiere una mayor flexibilidad Al procedimiento de la presente invención.

De acuerdo con la invención, también se ha observado
20 que un catalizador basado en un material tipo "composite" formado por un compuesto o compuestos orgánicos carbonados unidos al componente inorgánico amorfo es más activo que el material inorgánico puro. El "composite" resultante es un material híbrido orgánico-inorgánico conteniendo Ti que no
25 solamente produce buenos resultados cuando se trabaja con H_2O_2 y sin disolvente alguno, sino que además produce excelentes niveles de oxidación de los compuestos de azufre cuando se trabaja en una sola fase y se utiliza un hidroperóxido orgánico, como por ejemplo hidroperóxido de
30 tert-butilo (TBHP), como agente oxidante. De manera análoga, "composites" orgánico-inorgánicos basados en materiales amorfos conteniendo Si y Ti, y enlaces Si-C, son también más activos que el correspondiente componente

inorgánico tanto cuando se trabaja con H_2O_2 como agente oxidante, y un codisolvente, como por ejemplo acetonitrilo. La utilización de hidroperóxidos orgánicos como agentes oxidantes con los catalizadores de acuerdo con la presente invención permite llevar a cabo un proceso de oxidación selectiva de compuestos de azufre en combustibles líquidos en el que, además de eliminar etapas posteriores de separación de fases, se produce como subproducto derivado de la utilización del TBHP como agente oxigenante tert-butanol, compuesto que eleva el octanaje de gasolinas. El procedimiento de la presente solicitud, aún cuando también es aplicable para desulfurar fracciones del crudo no refinadas, es especialmente adecuado para la oxidación de los compuestos de Azufre remanentes en fracciones hidrotratadas del tipo gasolina, queroseno y diesel, y con contenidos de Azufre menores de 300 ppm.

En esta invención se reivindica un procedimiento de oxidación de mercaptanos, compuestos tiofénicos y sus derivados contenidos en fracciones gasolina, queroseno o diesel, o las correspondientes fracciones hidrotratadas, que comprende realizar una reacción de oxidación de dichos compuestos de azufre, en una fase o en dos fases, utilizando como catalizadores: materiales sólidos amorfos híbridos orgánico-inorgánicos macroporosos caracterizados por contener Si, Ti, y, preferentemente al mismo tiempo Si unido a carbono (enlaces Si-C); y usando como agentes oxidantes peróxidos orgánicos, como por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, o peróxidos inorgánicos, como H_2O_2 , sin ser estos ejemplos limitantes. Los materiales de la presente invención, contrariamente a los materiales mesoporosos puramente inorgánicos descritos en la solicitud de patente francesa FR-9916559, son amorfos a la difracción de Rayos X, y son macroporosos, facilitando todavía más la

difusión de moléculas de mayor tamaño.

Según el procedimiento de la presente invención dichos materiales sólidos híbridos orgánico-inorgánico amorfos que comprenden al menos Si, Ti y silicio unido a carbono se
5 obtienen mediante un procedimiento que comprende sililación durante la síntesis, o bien mediante un procedimiento que comprende la sililación del material inorgánico en una etapa postsíntesis.

Dichos "composites" orgánico-inorgánicos que
10 comprenden al menos Si, Ti y silicio unido a carbono pueden consistir en sólidos silíceos inorgánicos amorfos químicamente combinados con Ti en proporciones entre 0.5 y 8% en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total, y que contienen silicio unido a carbono. Dicho
15 material puede ser sintetizado en presencia de compuestos que contienen grupos Si-C, o bien se somete a una etapa de sililación postsíntesis creándose enlaces Si-C, y por consiguiente un material "composite" orgánico-inorgánico.

Los agentes oxidantes pueden ser peróxidos orgánicos
20 como por ejemplo hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de etil-benceno o hidroperóxido de cumeno, o peróxidos inorgánicos, como por ejemplo peróxido de Hidrógeno (H_2O_2 acuoso), perboratos, o el complejo urea - peróxido de Hidrógeno ($H_2N-NH_2 - H_2O_2$), sin ser estos ejemplos
25 limitantes. En nuestro proceso, el catalizador funciona en un sistema monofásico, desde el punto de vista de los componentes líquidos, y en cualquier caso sin la necesidad de utilizar un disolvente, como por ejemplo acetonitrilo, tal y como se describe en la solicitud de patente FR-A-99
30 16559 . Mediante esta oxidación selectiva, los compuestos de azufre presentes en fracciones de gasolina, queroseno y diesel se transforman en otros productos oxidados con diferente punto de ebullición y diferente polaridad, que

tienen un punto de ebullición por encima del corte de las fracciones en cuestión y/o que pueden ser más fácilmente extraídos por destilación o extracción siguiendo técnicas convencionales. Mediante el procedimiento de la presente invención se consiguen altas conversiones y selectividades en la oxidación de dichos compuestos de azufre. Nuestros catalizadores son también activos y selectivos cuando se desee trabajar en presencia de disolvente.

En el procedimiento de la presente invención, la oxidación de los compuestos de azufre presentes en los combustibles líquidos se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla reactiva que contiene la fracción de combustible y el peróxido orgánico o inorgánico, en una sola fase y, preferentemente, en ausencia de disolvente, con el catalizador sólido de sílice amorfa con Ti anclado, o el co-gel de sílice y titanio, o preferentemente el material sólido híbrido orgánico-inorgánico conteniendo especies Si-C, o una mezcla de ellos a una temperatura comprendida entre 10 y 120°C durante tiempos de reacción que pueden variar entre 2 minutos y 24 horas dependiendo del catalizador y de las condiciones de reacción empleadas. La relación en peso de la fracción de combustible a catalizador está comprendida entre 5 y 600, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante comprendida entre 300 y 10, y preferentemente entre 200 y 20. La incorporación de titanio en los materiales silíceos amorfos puede realizarse mediante síntesis directa de un cogel de sílice y titanio, o a través del anclaje de compuestos de titanio sobre la superficie de los materiales, dando lugar a especies de Ti aisladas tras un proceso de calcinación.

Los catalizadores sólidos amorfos pueden basarse en

sílices amorfas tales como las comercializadas con los nombres CAB-O-SIL (un sílice amorfa coloidal aglomerada en forma de cadena, comercializada por Cabot Corporation, EE.UU.) y AEROSIL (una sílice amorfa pirogénica
5 comercializada por Degussa-Hüls AG, Frankfurt a.M., Alemania).

Como ejemplos de catalizadores sólidos amorfos idóneos, se describen a continuación los formados por Ti-aerosil y Ti-aerosil conteniendo grupos Si-C, y cogeles de
10 silicio y titanio y dichos cogeles conteniendo grupos Si-C. Estos últimos se comparan con cogeles reportados por otros grupos de investigación (J. L. Fierro y col., *Chem. Commun.*, 855, 2000; y A. Baiker y col., *Catal. Lett.*, 75, 131, 2001).

15 En una realización particular del procedimiento de la presente invención el catalizador de oxidación de compuestos de azufre puede ser un "composite" orgánico-inorgánico que consiste en sólidos silíceos inorgánicos amorfos, químicamente combinados con Ti en proporciones
20 entre 0.2 y 8% en peso de Ti en forma de óxido sobre el catalizador total, y que contienen silicio unido a carbono. Dichos sólidos silíceos inorgánicos amorfos comprenden al menos 80% de sílice, y son de manera preferida sílices pirogénicas seleccionadas entre cab-o-sil y Aerosil con
25 superficies específicas entre 40 y 450 m².g⁻¹ y tamaño de partícula entre aproximadamente 0.007 y 0.05 micrones. Otros sólidos silíceos inorgánicos amorfos preferidos son cogeles de silicio y titanio. Estos catalizadores son sólidos amorfos que contienen al menos Si y Ti, pudiendo
30 contener también otros elementos seleccionados entre V, B, Zr, Mo y mezclas de ellos en un porcentaje en peso total y en forma de óxidos inferior al 8%. Además estos catalizadores pueden contener cantidades entre 0.01 y 4% en

peso de promotores del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos o mezclas de ellos, en forma de óxidos.

Estos catalizadores se someten, en una etapa durante la síntesis, o bien en una etapa postsíntesis, a un proceso
5 de sililación dando lugar a la formación de especies que contienen enlaces Si-C, conformando el "composite" orgánico-inorgánico que se usa en el procedimiento de oxidación de compuestos de azufre de la presente invención.

Un procedimiento preferido, para preparar
10 catalizadores de Ti-SiO₂ aptos para la oxidación de compuestos de azufre de la fracción gasolina, consiste en tratar una sílice amorfa, por ejemplo del tipo aerosil con un compuesto de Ti, óxidos, oxihidróxidos, alcóxidos, haluros o cualquiera de sus sales, y preferentemente
15 tetraetóxido, tetrapropóxido o tetrabutóxido de Ti.

Otro procedimiento preferido para preparar catalizadores amorfos del tipo reivindicado en la presente patente conlleva la formación de un cogel de silicio y titanio, mediante la interacción de una fuente adecuada de
20 titanio, por ejemplo alcóxidos de Ti y preferentemente tetraetóxido, tetrapropóxido o tetrabutóxido de Ti(IV), con la correspondiente fuente de silicio, tetraetilortosilicato, entre otras. Durante la preparación de estos cogeles o en una etapa post-síntesis pueden
25 someterse a un proceso de sililación dando lugar a la formación de enlaces silicio-carbono. También se pueden preparar cogeles de silicio y titanio, por ejemplo, siguiendo los procedimientos descritos en J. L. Fierro y col., *Chem. Commun.*, 855, 2000, y por A. Baiker y col.,
30 *Catal. Lett.*, 75, 131, 2001. En esta memoria hemos incluido ejemplos de la preparación de éstos últimos catalizadores (J. L. Fierro y col., *Chem. Commun.*, 855, 2000) para poder efectuar una comparación con nuestros materiales amorfos

conteniendo titanio, y especialmente con nuestros materiales amorfos conteniendo silicio, titanio y compuestos carbonados.

En el proceso para la oxidación de mercaptanos, compuestos tiofénicos y sus derivados de las fracciones gasolina, queroseno y diesel de la presente invención la etapa de oxidación se puede llevar a cabo en un reactor discontinuo, un reactor continuo de tanque agitado (CSTR), en un reactor continuo de lecho fijo, en un reactor de lecho fluidizado, o un reactor de lecho ebullente, utilizando peróxidos orgánicos o inorgánicos como agentes oxidantes, en una única fase orgánica y en ausencia de disolvente. En el caso de un reactor discontinuo la relación en peso de la fracción de combustible a catalizador está convenientemente comprendida entre 5 y 600, y preferentemente entre 10 y 300, estando la relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante preferentemente comprendida entre 300 y 10, y preferentemente entre 200 y 20. La temperatura del proceso puede estar comprendida entre 10 y 120°C, y preferentemente entre 20 y 80°C; y el tiempo de reacción oscila habitualmente entre 2 minutos y 24 horas.

Los productos de la reacción de oxidación pueden separarse por destilación, extracción con disolvente adecuado, o por adsorción en una columna de adsorción que permite adsorber selectivamente los compuestos más polares (sulfóxidos y sulfonas) formados durante la etapa de oxidación de los compuestos de azufre; pudiendo el resto no reaccionado ser reciclado total o parcialmente al reactor.

También con los mismos sistemas descritos más arriba y trabajando en una única fase líquida y en ausencia de disolvente el procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo utilizando el complejo H₂O₂-Urea como

agente oxidante.

Finalmente, el procedimiento de la presente invención puede también operar en presencia de un disolvente, como por ejemplo acetonitrilo, especialmente adecuada para las oxidaciones catalíticas con tamices moleculares conteniendo Ti en una publicación previa (A. Corma et al., *J. Catal.*, 161, 11, 1996), y H_2O_2 en disolución acuosa (preferentemente al 35% en peso).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Como parte integrante de la presente memoria descriptiva, se adjunta una figura que muestra los espectros UV-Visble de reflectancia difusa de varias muestras cuyas características se describirán con más detalle en unos ejemplos.

MODOS DE REALIZAR LA INVENCION

Los siguientes ejemplos ilustran la preparación de materiales empleables de acuerdo con la presente invención y la aplicación de los mismos a la reacción de oxidación selectiva de mercaptanos, compuestos tiofénicos y sus derivados contenidos en fracciones de gasolina gasolina y/o diesel simulados, y un corte de diesel de bajo contenido en S (Low S Diesel - LSD), cuyas composiciones son las siguientes:

Gasolina sintética >>>>> Composición

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	Olefinas	12.00	-
	Parafinas	67.98	-
Compuestos con S	2-Metil-Tiofeno	0.02	80
	Di-Metil-Tiofeno		80
	Benzo-Tiofeno		80

S en Mezcla (ppm) = 240

5

Diesel simulado >>>>> Composición

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	Aromáticos	20.00	-
	iso-Parafinas	-	-
	Parafinas	79.98	-
Compuestos con S	Tiofénicos	0.02	0
	Alquil-Tiofénicos		0
	Benzo-Tiofeno		80
	Alquil-Benzotiofenos		80
	Dibenzotiofeno		80
	Alquil-Dibenzotiofenos		0

S en Mezcla (ppm) = 240

Corte de Diesel (Low S Diesel) - Bajo en S >>>>>**Composición**

	Componente	%P/P en la mezcla	S en la mezcla (ppm)
Hidrocarburos	-	99.98	-
Compuestos con S	Monoalquil-Dibenzotiofenos	0.02	2
	Dialquil-Dibenzotiofenos		58
	Trialkil-Dibenzotiofenos		123
	Polialquil-Dibenzotiofenos		57

S en Mezcla (ppm) = 240

5

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Preparación de un material del tipo SiO₂ amorfa conteniendo Ti en su composición.

A una sílice amorfa (Aerosil) de superficie específica de aproximadamente 400 m².g⁻¹ (60-200 mesh) se le ancla un compuesto de Titanio sobre la superficie, según el siguiente procedimiento: 5 g de SiO₂ se deshidratan a 300°C y 10⁻³ mm de Hg durante 2 horas, adicionándose una disolución que contiene 0.079 g de dicloruro de titanoceno en 45 g de cloroformo anhidro. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de Ar. A esta suspensión se le adiciona una disolución que contiene 0.063 g de trietilamina en 10 g de cloroformo. Se observa desprendimiento de gases blancos y el color de la disolución cambia de rojo-anaranjado a amarillo-anaranjado. Se prolonga la agitación durante 1 hora. El sólido se recupera por filtración y el exceso de reactivos se elimina

por lavado exhaustivo con diclorometano y secado a 60°C durante 12 horas. El contenido en Ti del material amorfo determinado por análisis químico es del 2.23 % en peso, expresado como TiO₂, mostrándose su espectro de UV-Visible en la Figura 1. El sólido obtenido presenta una superficie específica de 328 m²·g⁻¹.

Ejemplo 2: Preparación de un material composite orgánico-inorgánico amorfo.

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

Este sólido presenta una superficie específica de 268 m²·g⁻¹, además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a 14 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 3: Preparación de un material amorfo basado en un cogel del tipo TiO₂-SiO₂.

37.4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 15 g de una solución acuosa 0.1N de HCl y 15 g de agua, a temperatura ambiente durante una hora y 45 minutos con agitación constante. A continuación se adiciona una solución de 1.02 g de tetrabutóxido de Ti en 82.5 g de *iso*-propanol, y se deja la mezcla agitando en las mismas condiciones por aproximadamente 15 minutos. A la mezcla resultante (pH = 2.3-2.5) se añaden a continuación 2.82 g de hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH) y la mezcla que comienza a gelificar (pH = 7.5-8) se continúa agitando por

2 horas. El sólido obtenido se seca a 100 °C en estufa, siendo el contenido en Ti del material amorfo determinado por análisis químico es del 2.32% en peso, expresado como TiO₂, mostrándose su espectro de UV-Visible en la Figura 1.

5 Posteriormente se calcina en atmósfera de aire a 500°C durante 5 horas. El sólido obtenido presenta una superficie específica de 686 m²·g⁻¹.

Ejemplo 4: Preparación de un material composite orgánico-inorgánico amorfo.

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

Este sólido presenta una superficie específica de 505 m²·g⁻¹, además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a 14 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

Ejemplo 5: Preparación de un material amorfo basado en un cogel del tipo TiO₂-SiO₂, según la metodología empleada por J. L. Fierro y col. (*Chem. Commun.*, 855, 2000).

37.4 g de tetraetilortosilicato (TEOS) se hidrolizan en 4.04 g de agua y 3.22 g de una solución acuosa 0.1N de HCl, a temperatura ambiente durante 90 minutos con agitación constante. A continuación se adicionan 1.02 g de tetrabutóxido de Ti, y se sigue agitando la mezcla en las mismas condiciones por 45 minutos. A la mezcla resultante se le añaden 8.5 g de una solución 1M de hidróxido de amonio (NH₄OH) y la mezcla que gelifica instantáneamente se

continúa agitando por aproximadamente 15 minutos hasta homogeneización. El gel así obtenido se deja envejecer por 48 horas con recipiente cerrado. El sólido obtenido se lava primero con etanol y luego con hexano, se seca a 100 °C en estufa, siendo el contenido en Ti del material amorfo determinado por análisis químico es del 2.16% en peso, expresado como TiO₂, mostrándose su espectro de UV-Visible en la Figura 1. Posteriormente se calcina en atmósfera de aire a 500°C durante 3 horas. El sólido obtenido presenta una superficie específica de 854 m²·g⁻¹.

Ejemplo 6: Preparación de un material composite orgánico-inorgánico amorfo.

2.0 g de la muestra obtenida en el ejemplo 5 se deshidratan a 100°C y 10⁻³ Tor durante 2 horas. La muestra se enfría, y a temperatura ambiente se adiciona una disolución de 1.88g de hexametildisilazano (CH₃)₃Si-NH-Si(CH₃)₃ en 30g de tolueno. La mezcla resultante se refluje a 120°C durante 90 minutos y se lava con tolueno. El producto final se seca a 60°C.

Este sólido presenta una superficie específica de 509 m²·g⁻¹, además el espectro de ²⁹Si-MAS-RMN presenta una banda de resonancia a 14 ppm asignada a la presencia de enlaces Si-C.

25

Ejemplo 7: En este ejemplo se compara la actividad para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Gasolina sintética con H₂O₂ al 35% en peso como agente oxidante y en ausencia de disolvente, utilizando catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6.

100 mg de uno de los materiales descritos en los

ejemplos 1 a 6 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de Gasolina sintética y 120 mg de peróxido de hidrógeno (Sol. al 35% en peso). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas las siguientes:

10

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	199	174	218	180	240	211
Conversión (%Mol.)	17.0	27.4	9.0	25.0	0.0	12.0

Ejemplo 8: En este ejemplo se compara la actividad para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Gasolina sintética con TBHP como agente oxidante y en una sola fase líquida, en ausencia de disolvente, utilizando catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6.

100 mg de uno de los materiales descritos en los ejemplos 1 a 6 se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 15000 mg de Gasolina sintética y 80 mg de hidroperóxido de tert-butilo (TBHP, Sol. 80% en peso). La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados

para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas las siguientes:

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	214	186	76	48	137	92
Conversión (%Mol.)	11.0	22.4	68.5	80.0	43.0	62.0

5 Ejemplo 9: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Diesel Simulado de los catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6, utilizando
10 H₂O₂ al 35% en peso como agente oxidante y en ausencia de disolvente.

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

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	189	109	221	187	204	178
Conversión (%Mol.)	21.1	45.5	8.0	22.0	15.0	26.0

Ejemplo 10: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Diesel Simulado de los catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6, utilizando TBHP como agente oxidante y en ausencia de disolvente.

30 mg de uno de los materiales amorfos descritos (ejemplos 1 a 6) se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 80 mg de hidroperóxido de t-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso) y 15000 mg de Diesel Simulado. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados las siguientes:

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	180	71	5	0	10	0
Conversión (%Mol.)	25.2	70.5	98.0	100.0	96.0	100.0

Ejemplo 11: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Diesel (Low S Diesel) de los catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6, utilizando H₂O₂ al 35% en peso como agente oxidante y en ausencia de disolvente.

30 mg de uno de los materiales amorfos descritos (ejemplos 1 a 6) se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 120 mg de peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sol. al 35% en peso) y 9000 mg de una fracción Diesel. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados las siguientes:

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	125	82	236	193	165	129
Conversión (%Mol.)	47.9	65.8	1.7	19.6	31.3	46.3

Ejemplo 12: En este ejemplo se compara la actividad catalítica para la oxidación selectiva de compuestos de Azufre presentes en Diesel (Low S Diesel) de los catalizadores basados en materiales silíceos amorfos conteniendo Ti según Ejemplos 1, 3 y 5, y según Ejemplos 2, 4 y 6, utilizando TBHP como agente oxidante y en ausencia de disolvente.

30 mg de uno de los materiales amorfos descritos (ejemplos 1 a 6) se introducen en un reactor de vidrio a 80°C que contiene 80 mg de hidroperóxido de t-butilo (TBHP, Sol. al 80% en peso) y 9000 mg de una fracción Diesel. La mezcla de reacción se agita y se toma muestra a las 7 horas de reacción. Las muestras son analizadas mediante GC con detector especial de S, siendo las composiciones iniciales y finales en contenido de compuestos de azufre no oxidados para las mezclas de reacción y las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores ensayados las siguientes:

S en Mezcla (ppm)	Catalizador preparado según:					
	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 3</u>	<u>Ej. 4</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>
Inicial	240	240	240	240	240	240
Final	95	52	51	13	84	58
Conversión (%Mol.)	60.4	78.3	78.9	94.6	65.0	75.8

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la oxidación de compuestos de azufre seleccionados entre mercaptanos, compuestos tiofénicos y derivados de los mismos presentes en fracciones gasolina, queroseno y diesel que comprende someter dichos compuestos de azufre a una reacción de oxidación usando un agente oxidante seleccionado entre peróxidos y hidroperóxidos orgánicos, caracterizado porque el procedimiento comprende las etapas de
- 10 preparar una fase líquida única, que comprende dicho agente antioxidante y una fracción de combustible seleccionada entre fracciones gasolina, queroseno y diesel, y
- contactar dicha fase líquida con un catalizador
- 15 seleccionado entre catalizadores sólidos amorfos a los rayos X y macroporosos, que incorporan al menos Si y Ti.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque comprende el agente antioxidante es
- 20 H₂O₂.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador es al menos un composite orgánico-inorgánico basado en un material silíceo
- 25 inorgánico amorfo que contiene al menos Si, Ti y silicio unido a carbono.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la fase
- 30 líquida comprende un disolvente.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque dicho composite

orgánico-inorgánico ha sido obtenido mediante un proceso en el que un reactivo que contiene grupos Si-C ha sido adicionado durante la etapa de síntesis.

5 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque dicho composite orgánico-inorgánico basado en un material silíceo inorgánico amorfo que contiene al menos Si, Ti y silicio unido a carbono, ha sido obtenido mediante un proceso que comprende
10 una etapa de sililación postsíntesis.

 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador es un material silíceo inorgánico amorfo químicamente
15 combinado con Ti en una proporción entre 0,2 y 8% en peso en forma de óxido sobre el peso total del catalizador.

 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho sólido silíceo inorgánico amorfo
20 contienen Si unido a C, formando un composite orgánico-inorgánico.

 9. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho sólido silíceo inorgánico amorfo
25 comprende al menos 80% en peso de sílice.

 10. según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho sólido silíceo inorgánico amorfo es una sílice pirogénica seleccionada entre cab-o-sil y Aerosil con
30 superficies específicas entre 40 y 450 m².g⁻¹ y un tamaño de partícula entre aproximadamente 0,007 y 0,05 micras.

11. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque dicho sólido silíceo inorgánico amorfo es un óxido inorgánico sintético de sílice.

5 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque dicho óxido inorgánico sintético de sílice es gel de sílice.

10 13. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho sólido silíceo contiene además de Si y Ti, al menos otro elemento seleccionado entre V, B, Zr, Mo y mezclas de los mismos en una proporción referida al peso total y en forma de óxidos inferior al 8%.

15 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque dicho sólido silíceo comprende una cantidad entre 0.01 y 4% en peso de un promotor seleccionados del grupo de los metales alcalinos, alcalinotérreos y mezclas de ellos, en forma de
20 óxidos.

15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 7 a 14, caracterizado porque el agente oxidante hidroperóxido orgánico está seleccionado
25 entre hidroperóxido de tert-butilo, hidroperóxido de etilbenceno y hidroperóxido de cumeno.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2, 4 y 7 a 14, caracterizado porque el
30 agente oxidante es un complejo H_2O_2 - Urea.

17. Procedimiento según una cualquier de las reivindicaciones 2, 4 y 7 a 14, caracterizado porque el

agente oxidante es un perborato.

18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo en un reactor seleccionado entre un reactor discontinuo, un reactor CSTR, un reactor continuo de lecho fijo, un reactor de lecho fluidizado y un reactor de lecho ebuliente.

19. Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha oxidación se lleva a cabo en un reactor discontinuo, con una relación en peso de la fracción de combustible a catalizador comprendida entre 5 y 600, y una relación en peso entre la fracción de combustible y agente oxidante comprendida entre 300 y 10.

20. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicha relación en peso de la fracción de combustible a catalizador está comprendida entre 10 y 300.

21. Procedimiento según la reivindicación 19, caracterizado porque dicha relación en peso de la fracción de combustible y agente oxidante está comprendida entre 200 y 20.

22. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque la reacción de oxidación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 10 y 120°C.

23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque dicha reacción de oxidación se lleva a

cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 80°C.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, caracterizado porque la reacción
5 de oxidación se produce en un tiempo de reacción entre 2 minutos y 24 horas.

25. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque comprende una
10 separación de los productos oxidados resultantes de la reacción de oxidación mediante una etapa seleccionada entre destilación, extracción y combinaciones de las mismas, con un disolvente, y un reciclado al menos parcial de productos que no han reaccionado en el reactor.

15

26. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque comprende una etapa de separación de los productos oxidados resultantes de la reacción de oxidación mediante una columna de adsorción que permite
20 adsorber selectivamente los compuestos más polares formados durante la etapa de oxidación de los compuestos de azufre; y un reciclado al menos parcial de productos que no han reaccionado en el reactor.

1/1

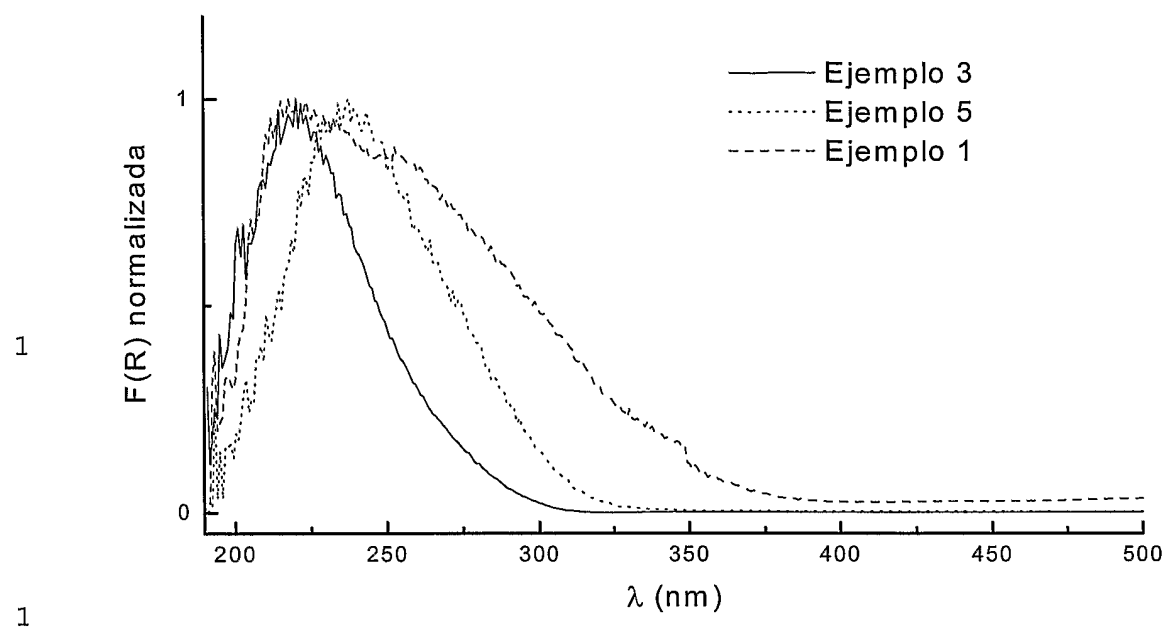


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES 03/00399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G 27/04, 67/12, B01J 21/08

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)

IPC 7 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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 0231086 A (CSIC-UPV), 18.04.2002, examples 17 and 18, claims 1-3, 38-52	1-26
P,X	WO 02083819 A (CSIC-UPV) 24.10.2002, examples 15 and 16, claims 1-4, 41-55	1-26
P,A	WO 03044129 A (CSIC-UPV) 30.05.2003, claims 1, 15, 25-32, 36	1-26
A	WO 0148119 A (ELF-ANTAR FRANCE) 05.07.2001, claims 1, 2, 15	1-26

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 november 2003 (11.11.03)

Date of mailing of the international search report

03 december 2003 (03.12.03)

Name and mailing address of the ISA/

S.P.T.O.

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES 03/00399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0231086 A	18.04.2002	AU 9388601 A ES 2179753 A CA 2425378 A EP 1342772 A US 2003183555 A	22.04.2002 16.01.2003 09.04.2003 10.09.2003 02.10.2003
WO 02083819 A	24.10.2002	ES 2183710 A	16.03.2003
WO 03044129 A	30.05.2003	NONE	
WO 0148119 A	05.07.2001	FR 2802939 A EP 1246889 A US 2003102252 A JP 2003518548 T	29.06.2001 09.10.2002 05.06.2003 10.06.2003

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONALSolicitud internacional nº
PCT/ES 03/00399**A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**CIP⁷ C10G 27/04, 67/12, B01J 21/08

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

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)

CIP⁷ 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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, CAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	WO 0231086 A (CSIC-UPV), 18.04.2002, ejemplos 17 y 18, reivindicaciones 1-3, 38-52	1-26
P,X	WO 02083819 A (CSIC-UPV) 24.10.2002, ejemplos 15 y 16, reivindicaciones 1-4, 41-55	1-26
P,A	WO 03044129 A (CSIC-UPV) 30.05.2003, reivindicaciones 1,15, 25-32, 36	1-26
A	WO 0148119 A (ELF-ANTAR FRANCE) 05.07.2001, reivindicaciones 1,2,15	1-26

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia 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. 11 noviembre 2003 (11.11.2003)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

03 DIC 2003

03.12.03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
nº de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado E. DÁVILA MURO

nº de teléfono +34 91 3495545

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
 Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES 03/00399

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO 0231086 A	18.04.2002	AU 9388601 A ES 2179753 A CA 2425378 A EP 1342772 A US 2003183555 A	22.04.2002 16.01.2003 09.04.2003 10.09.2003 02.10.2003
WO 02083819 A	24.10.2002	ES 2183710 A	16.03.2003
WO 03044129 A	30.05.2003	NINGUNO	
WO 0148119 A	05.07.2001	FR 2802939 A EP 1246889 A US 2003102252 A JP 2003518548 T	29.06.2001 09.10.2002 05.06.2003 10.06.2003