



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 325**

51 Int. Cl.:
C10G 53/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03816405 .9**

86 Fecha de presentación : **19.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1601751**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.12.2005**

54 Título: **Proceso de oxidación de compuestos orgánicos de azufre.**

30 Prioridad: **13.03.2003 US 387908**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2007

73 Titular/es: **Lyondell Chemical Technology, L.P.**
Two Greenville Crossing
4001 Kennett Pike, Suite 238
Greenville, Delaware 19807, US

72 Inventor/es: **Karas, Lawrence, J.;**
Han, Yuan-Zhang y
Leyshon, David, W.

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de oxidación de compuestos orgánicos de azufre.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un proceso para oxidar impurezas de compuestos orgánicos de azufre presentes en corrientes de combustibles. El proceso comprende separar primero compuestos nitrogenados en las corrientes de combustibles, seguido de la oxidación de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre por reacción con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio. Se ha encontrado que la etapa de separación de compuestos nitrogenados mejora la vida útil del catalizador de óxido de silicio que contiene titanio.

Antecedentes de la invención

Típicamente las fracciones de hidrocarburos producidas en la industria del petróleo están contaminadas con diversas impurezas de azufre. Estas fracciones de hidrocarburos incluyen combustible para motores diesel (combustible diesel) y gasolina, incluidas gasolinas naturales, de primera destilación y craqueadas. Otras fracciones de hidrocarburos que contienen azufre incluyen fracciones del petróleo normalmente gaseosas así como nafta, queroseno, combustible para motores de reacción, fuel, etc. La presencia de compuestos de azufre es indeseable porque originan un serio problema de polución. La combustión de hidrocarburos que contienen estas impurezas origina el desprendimiento de óxidos de azufre que son nocivos y corrosivos.

La legislación federal, específicamente la Ley de Aire Limpio de 1964 así como las enmiendas de 1990 y 1999, ha impuesto requisitos cada vez más exigentes para reducir la cantidad de azufre desprendido a la atmósfera. La Agencia de Protección Medioambiental de los Estados Unidos ha reducido el estándar de azufre en el combustible diesel del valor actual de 500 a 15 partes por millón en peso (ppm) con efectos mediados de 2006. Para las gasolinas reformadas, el estándar actual de 300 ppm ha sido reducido a 30 ppm con efectos 1 de enero de 2004.

Debido a estas acciones reguladoras, actualmente existe la necesidad de métodos de desulfurización más eficaces. En la técnica son bien conocidos procesos de desulfurización de fracciones de hidrocarburos que contienen impurezas de compuestos orgánicos de azufre. El método más común de desulfurización de combustibles es la hidrodesulfurización, en la que se hace reaccionar el combustible con gas hidrógeno a presión y temperatura elevadas en presencia de un catalizador costoso. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 5.985.136 describe un proceso de hidrodesulfurización para reducir el nivel de azufre en corrientes de alimentación del tipo de naftas. El azufre orgánico es reducido por esta reacción a H_2S gaseoso que después es oxidado a azufre elemental por el proceso Claus. Desafortunadamente, el H_2S que no ha reaccionado es perjudicial, incluso en cantidades muy pequeñas. Aunque la hidrodesulfurización convierte fácilmente mercaptanos, tioéteres y disulfuros, otros compuestos orgánicos de azufre, como tiofeno sustituido y no sustituido, benzotiofeno y dibenzotiofeno, son difíciles de eliminar y requieren condiciones de reacción más duras.

Debido a los problemas asociados con la hidrodesulfurización, continúan las investigaciones sobre otros procesos de eliminación de azufre. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 6.402.939 describe la oxidación ultrasónica de impurezas de azufre en combustibles fósiles usando hidroperóxidos, especialmente peróxido de hidrógeno. Estas impurezas de azufre oxidadas pueden ser eliminadas más fácilmente de los combustibles fósiles que las impurezas no oxidadas. Otro método implica la desulfurización de materiales del tipo de hidrocarburos, método en el que primero se trata la fracción oxidando el hidrocarburo que contiene azufre con un oxidante en presencia de un catalizador. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos número 3.816.301 describe un proceso para reducir el contenido de azufre de hidrocarburos que contienen azufre oxidando por lo menos una porción de las impurezas de azufre con un hidroperóxido orgánico, como hidroperóxido de terc-butilo, en presencia de ciertos catalizadores. Preferiblemente el catalizador descrito es un catalizador que contiene molibdeno.

Se ha encontrado ahora que, aunque los catalizadores que contienen titanio son eficaces para oxidar impurezas de azufre presentes en fracciones de hidrocarburos, el catalizador es propenso a ser desactivado debido a la presencia de impurezas nitrogenadas en la fracción de hidrocarburos.

En resumen, se requieren nuevos métodos para oxidar las impurezas de compuestos de azufre presentes en fracciones de hidrocarburos. Particularmente se requieren procesos que resuelvan eficazmente la dificultad de oxidar impurezas del tipo de tiofenos. Se ha descubierto que el proceso para oxidar impurezas de compuestos orgánicos de azufre presentes en corrientes de combustibles se mejora eliminando primero de la corriente de combustible impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados.

Resumen de la invención

Esta invención es un proceso para oxidar impurezas de compuestos orgánicos de azufre presentes en corrientes de combustibles. El proceso comprende la etapa preliminar de extraer de la corriente de combustible, antes de la oxidación, impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados, de modo que el contenido de nitrógeno en la corriente de combustible se reduzca por lo menos un 50 por ciento. La etapa de extracción de compuestos orgánicos nitrogenados puede ser realizada mediante métodos adecuados de extracción, como extracción sólido-líquido usando adsorbentes

y extracción líquido-líquido usando disolventes polares. La corriente de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados se separa y recupera y después se pone en contacto con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio, para convertir una porción sustancial de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre a sulfonas. Después las sulfonas pueden ser extraídas de la corriente de combustible formándose una corriente de combustible purificado. Se ha encontrado que la etapa de eliminación de nitrógeno, antes de la oxidación, origina en el proceso de oxidación una vida útil mayor del catalizador que contiene titanio.

Descripción detallada de la invención

El proceso de la invención comprende oxidar impurezas de compuestos orgánicos de azufre presentes en corrientes de combustibles con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio. Con el tiempo, el catalizador de óxido de silicio que contiene titanio tiende a deteriorar lentamente su rendimiento cuando se usa repetidas veces o en un proceso continuo. Parece ser que el deterioro está asociado con la presencia de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados en la propia corriente de combustible. Por lo tanto, la eliminación de estas impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados es un aspecto importante del proceso de esta invención. Antes de la oxidación de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre, la corriente de combustible se somete a una etapa de eliminación de compuestos orgánicos nitrogenados.

Esta invención incluye la eliminación de corrientes de combustibles, por extracción, de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados. En la técnica es bien conocida la purificación por métodos de extracción. Métodos de extracción adecuados incluyen, pero sin carácter limitativo, extracciones sólido-líquido usando adsorbentes y extracciones líquido-líquido usando disolventes polares. En una extracción sólido-líquido típica, la corriente de combustible se pone en contacto en fase líquida con por lo menos un adsorbente sólido. Los adsorbentes útiles en la invención incluyen cualquier adsorbente capaz de eliminar de corrientes de combustibles impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados. Los adsorbentes útiles incluyen óxidos de aluminio, óxidos de silicio, sílice-alúminas, zeolitas Y, zeolita X, ZSM-5 y resinas de ácidos sulfónicos, como Amberlyst 15 (disponible de Rohm and Haas). Adsorbentes particularmente útiles incluyen óxidos de aluminio, sílice-alúminas y zeolitas Y.

El contacto para la adsorción se realiza convenientemente a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 15 a 90°C, preferiblemente de 20 a 40°C. Los caudales no son críticos. Sin embargo, se prefieren caudales de aproximadamente 0,5 a 10 volúmenes de corriente de combustible por volumen de adsorbente y hora, prefiriéndose particularmente un caudal de aproximadamente 1 a 5 volúmenes. Generalmente se prefiere emplear más de un lecho de contacto con el adsorbente para que se pueda regenerar un lecho agotado mientras se usa un lecho fresco. La regeneración se puede realizar lavando con agua, metanol u otro disolvente, seguido de secado o separación con un gas inerte caliente, como vapor de agua, nitrógeno, etc.

En un proceso típico de extracción líquido-líquido, se pone en contacto una corriente impura con un líquido de extracción. El líquido de extracción es inmiscible con la corriente impura y tiene una densidad diferente (usualmente menor) a la de la corriente impura. La mezcla se mezcla íntimamente por cualquiera de una diversidad de técnicas diferentes. Durante el mezclado íntimo, la impureza pasa de la corriente impura al líquido de extracción en una extensión determinada por el denominado coeficiente de reparto de dicha sustancia en las condiciones del proceso. Los procesos de extracción pueden ser continuos o discontinuos. La corriente impura se puede mezclar con un líquido inmiscible de extracción en un recipiente con agitación, después de lo cual las capas sedimentan y se separan. La extracción se puede repetir si se requiere más de un contacto. La mayoría de los equipos de extracción son de funcionamiento continuo, con contactos sucesivos o contactos diferenciales. Los equipos típicos de extracción líquido-líquido incluyen mezcladores-sedimentadores, torres verticales de diversos tipos que funcionan con circulación por gravedad, extractores del tipo de torres con agitación y extractores centrífugos.

La realización de la extracción líquido-líquido de la invención comprende poner en contacto con un disolvente la corriente de combustible que contiene como impurezas compuestos orgánicos nitrogenados y compuestos orgánicos de azufre. Se puede usar cualquier disolvente polar que sea inmiscible y tenga una densidad diferente a la densidad de la corriente de combustible. Los disolventes polares particulares preferidos se seleccionan del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, agua y mezclas de los mismos. El alcohol puede ser cualquier alcohol que sea inmiscible con la corriente de combustible y preferiblemente es un alcohol C₁-C₄, lo más preferiblemente metanol. La cetona puede ser cualquier cetona que sea inmiscible con la corriente de combustible y preferiblemente es una cetona alifática C₃-C₈, como acetona, metil etil cetona o mezclas de cetonas que contienen acetona. Los disolventes especialmente preferidos incluyen mezclas de un alcohol y agua, lo más preferiblemente una mezcla de metanol-agua. Cuando se usan mezclas de alcohol-agua como disolvente de extracción, la mezcla comprende preferiblemente aproximadamente 0,5 a aproximadamente 50 por ciento en peso de agua, lo más preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de agua. La relación de disolvente a corriente de combustible no es crítica pero preferiblemente es de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10.

Otros medios de extracción, tanto sólidos como líquidos, serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica de extracción de especies polares. En el proceso de la invención, la etapa de extracción elimina por lo menos el 50 por ciento del contenido de nitrógeno de la corriente de combustible. Preferiblemente, durante la extracción se elimina más de aproximadamente 70 por ciento del contenido de nitrógeno en la corriente de combustible. Después de la extracción, la corriente de combustible se separa y recupera usando técnicas conocidas.

ES 2 274 325 T3

Después de la extracción de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados y la separación y recuperación de la corriente de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados, se somete la corriente de combustible a un proceso de oxidación.

El proceso de oxidación de la invención utiliza un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio. Los catalizadores de óxido de silicio que contiene titanio son bien conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en las patentes de los Estados Unidos números 4.367.342, 5.759.945, 6.011.162, 6.114.552, 6.187.934 y 6.323.147, en las publicaciones de las patentes europeas números 0345856 y 0492697 y en Castillo *et al.*, J. Catalysis, 161, páginas 524-529 (1996).

Estos catalizadores de óxido de silicio que contiene titanio comprenden típicamente un compuesto inorgánico oxigenado de silicio combinado químicamente con un compuesto inorgánico oxigenado de titanio (por ejemplo, un óxido o hidróxido de titanio). Preferiblemente el compuesto inorgánico oxigenado de titanio se combina con el compuesto oxigenado de silicio en un estado de oxidación positivo alto, por ejemplo, titanio tetravalente. La proporción de compuesto inorgánico oxigenado de titanio en la composición del catalizador puede variar pero generalmente la composición del catalizador contiene (basado en la composición total de catalizador) por lo menos 0,1% en peso de titanio, siendo preferidas cantidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 50% en peso de titanio y siendo más preferidas cantidades de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10% en peso de titanio.

Una clase de catalizadores de óxido de silicio que contiene titanio particularmente adecuada para la oxidación de impurezas de compuestos orgánicos de azufre es titania sobre sílice (denominada a veces " $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ "), que comprende titanio (dióxido de titanio) soportado sobre sílice (dióxido de silicio). La titania sobre sílice puede estar en forma sililada o no sililada.

La preparación del catalizador de titania sobre sílice se puede realizar por una diversidad de técnicas conocidas. Uno de los métodos implica impregnar un soporte sólido inorgánico silíceo con un haluro de titanio (por ejemplo, TiCl_4), realizándose la impregnación en solución o en fase de vapor, seguido de secado y calcinación posterior a una temperatura elevada (por ejemplo, de 500 a 900°C). En la publicación de la patente europea número 0345856 se describe en detalle la impregnación en fase de vapor. La patente de los Estados Unidos número 6.011.162 describe la impregnación en fase de vapor de sílice usando un haluro de titanio en un disolvente que no contiene oxígeno. En otra técnica, la composición del catalizador se prepara convenientemente calcinando una mezcla de sólidos inorgánicos silíceos y dióxido de titanio a temperatura elevada, por ejemplo, de 500 a 1.000°C. Alternativamente, la composición del catalizador se prepara gelificando conjuntamente una mezcla de una sal de titanio y un sol de sílice por métodos convencionales de preparar composiciones de catalizadores soportados en un metal.

Los catalizadores de óxido de silicio que contiene titanio pueden incorporar opcionalmente sustancias que no interfieran y/o promotores del catalizador, especialmente los que son inertes a los reaccionantes y productos de la oxidación. Los catalizadores pueden contener cantidades menores de promotores, por ejemplo, metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio) o metales alcalinotérreos (por ejemplo, bario, calcio, magnesio) en forma de óxidos o hidróxidos. Típicamente son adecuados niveles de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos de 0,01 a 5% en peso (basado en el peso total de la composición del catalizador).

Las composiciones de catalizadores se pueden emplear en cualquier forma física como, por ejemplo, polvos, escamas, gránulos, esferas, etc. El sólido inorgánico silíceo puede estar en dicha forma antes de la impregnación y calcinación o, alternativamente, se puede convertir después de la impregnación y/o calcinación de una a otra forma física diferente mediante técnicas convencionales, como extrusión, granulación, trituración, etc.

El proceso de oxidación de compuestos orgánicos de azufre de la invención comprende poner en contacto la corriente de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador de óxido de silicio que contiene titanio. Corrientes adecuadas de combustibles incluyen combustible diesel y gasolina, incluidas gasolinas naturales, de primera destilación y craqueadas. Otras corrientes de combustibles que contienen azufre incluyen las fracciones del petróleo normalmente gaseosas así como nafta, queroseno, combustible para motores de reacción, fuel, etc. El combustible diesel es una corriente de combustible particularmente preferida.

Los hidroperóxidos orgánicos preferidos son hidroperóxidos de hidrocarburos que tienen 3 a 20 átomos de carbono. Particularmente preferidos son hidroperóxidos secundarios y terciarios de 3 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de hidroperóxidos orgánicos adecuados incluyen hidroperóxido de terc-butilo (TBHP), hidroperóxido de terc-amilo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de etilbenceno e hidroperóxido de cumeno. Especialmente útil es el hidroperóxido de terc-butilo.

En este proceso de oxidación, la relación molar de compuesto de azufre a hidroperóxido orgánico no es particularmente crítica, pero es preferible emplear una relación molar de aproximadamente 2:1 a 1:2.

La reacción de oxidación se realiza en fase líquida a temperaturas y presiones moderadas. Las temperaturas adecuadas de reacción varían de 0 a 200°C, preferiblemente de 25 a 150°C. La reacción se realiza preferiblemente a presión atmosférica o superior. La presión exacta no es crítica. Por supuesto, la composición del catalizador de óxido

ES 2 274 325 T3

de silicio que contiene titanio es de carácter heterogéneo y, por lo tanto, está presente como fase sólida durante el proceso de oxidación de esta invención. Las presiones típicas varían de 1 a 100 atmósferas.

La reacción de oxidación se puede realizar usando cualquiera de las configuraciones convencionales de reactores conocidas en la técnica para estos procesos de oxidación. Se pueden usar procedimientos continuos y discontinuos. Por ejemplo, se puede emplear el catalizador en forma de suspensión o de lecho fijo.

El proceso de oxidación de la invención convierte una porción sustancial de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre a sulfonas. Típicamente más de aproximadamente el 50 por ciento, preferiblemente más de aproximadamente el 80 por ciento y lo más preferiblemente más de aproximadamente el 90 por ciento de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre se convierten a sulfonas. Cuando la oxidación se ha realizado hasta la extensión deseada, se puede tratar la mezcla de productos para separar de la corriente de combustible las sulfonas. Los procesos típicos de separación de las sulfonas incluyen extracción sólido-líquido usando absorbentes, como sílice, alúmina, resinas poliméricas y zeolitas. Alternativamente, las sulfonas se pueden separar mediante extracción líquido-líquido usando disolventes polares, como metanol, acetona, dimetilformamida, N-metilpirrolidona o acetonitrilo. Otros medios de extracción, tanto sólidos como líquidos, serán fácilmente evidentes a los expertos en la técnica de extracción de especies polares.

Los ejemplos siguientes ilustran meramente la invención.

Ejemplo 1

Extracción líquido-líquido de combustible diesel con una mezcla de metanol-agua

Ejemplo 1A

Se puso en contacto combustible diesel de la refinería de Lyondell Citgo que contenía 130 ppm de nitrógeno a 25°C con una mezcla de metanol-agua (2,5% en peso de agua en metanol). La relación de combustible diesel a mezcla de metanol-agua fue 1:1. Se analizó la fase diesel resultante, resultando un contenido de N de 49 ppm. Se analizó la fase de metanol-agua resultante, resultando un contenido de N de 81 ppm.

Ejemplo 1B

Se puso en contacto combustible diesel de Chevron que contenía 30 ppm de nitrógeno a 25°C con una mezcla de metanol-agua (2,5% en peso de agua en metanol). La relación de combustible diesel a mezcla de metanol-agua fue 1:1. Se analizó la fase diesel resultante, resultando un contenido de N de 13 ppm. Se analizó la fase de metanol-agua resultante, resultando un contenido de N de 28 ppm.

Ejemplo 2

Extracción sólido-líquido de combustible diesel con adsorbentes

Se puso en contacto combustible diesel de Chevron que contenía 380 ppm de S y 32 ppm de N con varios absorbentes. El ensayo se realizó mezclando el combustible (25 g) y polvo del absorbente (1 g) y agitando la mezcla durante 24 horas. Los resultados se muestran en la tabla 1. Como adsorbente se ensayaron resinas Amberlyst (A-15, A-35 y A-36), zeolita X, zeolita Y sódica (UOP X-13), zeolita Y (Si/Al = 60; Zeolyst CBV 760), ZSM-5(H) (Si/Al = 80; Zeolyst CBV8014), sílice (V-432, de Grace Silica), sílice-alúmina (SIAL 3113, de Grace Davicat, 13% de alúmina) y alúmina (Selexorb COS, Selexorb CDX, Selexorb CDO-200 y Dynocel 600). La alúmina, sílice-alúmina y zeolitas Y ácidas dan los mejores resultados bajo las condiciones del ensayo. Aunque las resinas de ácidos sulfónicos, zeolita X, ZSM-5 y sílice originan una eliminación menor de especies orgánicas nitrogenadas, se pueden mejorar los resultados incrementando la cantidad de adsorbente o el tiempo de contacto.

Ejemplo 3

Oxidación de impurezas de compuestos orgánicos de azufre en combustible diesel en el que se ha extraído nitrógeno

Se ensayó combustible diesel de Chevron/Phillips que contenía 30 ppm de N y 380 ppm de S en un ensayo continuo de oxidación usando un catalizador de titania sobre sílice sintetizado como se describe en el ejemplo 4. Primero, se pretrató combustible diesel no tratado pasándolo sobre un lecho de alúmina para eliminar impurezas orgánicas nitrogenadas para que el contenido de nitrógeno fuera menor que 7 ppm de N.

Se alimentó una mezcla de reacción de 99% de combustible diesel (más tolueno) y 1% de oxidado TBHP de Lyondell (que contenía aproximadamente 43% en peso de TBHP y 56% en peso de alcohol terc-butílico) a un reactor de lecho fijo que contenía catalizador de titania sobre sílice (50 cm³, 21 g) a una velocidad espacial horaria de líquido de 3 h⁻¹ y a una temperatura de 80°C. El combustible diesel se alimentó al reactor a un caudal de 150 cm³/h. Se alimentó al reactor una mezcla 1:1 de tolueno y oxidado de TBHP a un caudal de 3 cm³/h. Durante las 2 primeras semanas de funcionamiento, se usó combustible diesel pretratado (con bajo contenido de nitrógeno). El contenido de azufre después de la oxidación y separación de sulfonas por adsorción sobre alúmina durante las dos primeras semanas de funcionamiento fue menor que 12 ppm de S. Después de dos semanas de funcionamiento con el combustible diesel

pretratado, se cambió la alimentación a combustible diesel no tratado y el contenido de azufre se incrementó rápidamente a 50 ppm. Después de una semana usando el combustible diesel no tratado, se volvió a cambiar la alimentación a combustible diesel pretratado (con bajo contenido de nitrógeno). El contenido de azufre después de la oxidación y separación de sulfonas por adsorción sobre alúmina durante el segundo ensayo con combustible diesel pretratado fue aproximadamente 20 ppm de S. Los resultados indican una desactivación irreversible del catalizador de titania sobre sílice usando el combustible diesel no tratado en comparación con usar combustible diesel pretratado.

Ejemplo 4

Preparación de catalizador de titania sobre sílice

Se secó sílice (DAVICAT P-732, de Grace Davison) a 400°C en aire durante 4 horas. Se cargó la sílice seca (39,62 g) en un matraz de 500 ml, de fondo redondo y tres bocas equipado con una entrada de gas inerte, una salida de gas y un depurador que contenía solución acuosa de hidróxido sódico. Al matraz antes descrito se añadió bajo una atmósfera de gas inerte seco una solución compuesta de n-heptano (84,21 g, 99+%, contenido de agua < 50 ppm) y tetracloruro de titanio (IV) (5,02 g). La mezcla se agitó bien con turbulencia. Se eliminó el disolvente calentando con un baño de aceite a 125°C durante 1,5 horas y con circulación de nitrógeno.

Se calcinó una porción del material anterior (35 g) cargándolo en un reactor tubular de cuarzo (diámetro interior 2,54 cm, longitud 40,64 cm) equipado con un termopar, un matraz de 500 ml de fondo redondo y tres bocas, una manta de calefacción, una entrada de gas inerte y un depurador (que contenía solución de hidróxido sódico). Se calentó el lecho del catalizador a 850°C con circulación de nitrógeno seco (99,999%) (400 cm³/min). Después se mantuvo el lecho a 850°C durante 30 minutos, se cortó el polvo al horno y se enfrió el lecho del catalizador a 400°C.

A continuación se hidrató el catalizador por el siguiente procedimiento. Se añadió agua (3,0 g) al matraz de fondo redondo y tres bocas, que se calentó a reflujo con la manta de calefacción manteniendo el caudal de nitrógeno a 400 cm³/min. El agua se destiló a través del lecho del catalizador durante un período de 30 minutos. Se usó una pistola de aire caliente para calentar el matraz de fondo redondo y asegurar que todo el agua residual sale del matraz a través del lecho. Después se mantuvo el lecho a 400°C durante 2 horas adicionales antes de enfriarlo.

A continuación se sililó el catalizador de la manera siguiente. Se equipó un matraz de 500 ml, de fondo redondo y tres bocas con un condensador, un termómetro y una entrada de gas inerte. Se cargó el matraz con heptano (39 g, contenido de agua < 50 ppm), hexametildisilazano (3,10 g) y catalizador 1C (11,8 g). Se calentó a reflujo (98°C) el sistema con un baño de aceite durante 2 horas y bajo una atmósfera inerte y después se enfrió. El catalizador se filtró y lavó con heptano (100 ml). Después se secó el material en un matraz con circulación de gas inerte a 180-200°C durante 2 horas. El catalizador de titania sobre sílice contenía 3,5% en peso de Ti y 1,97% en peso de C.

TABLA 1

Adsorción de N y S de combustible diesel

Ensayo	Adsorbente	Superficie específica (m ² /g)	N (ppm)	S (ppm)
2A	A-15	50	19	371
2B	A-35		20	366
2C	A-36		21	374
2D	Zeolita X, UOP X-13		21	362
2E	ZSM-5, Zeolyst CBV8014	425	20	353
2F	Sílice	300	23	366
2G	Zeolita Y, Zeolyst CBV 760	720	8	341
2H	Sílice-alúmina, SIAL 3113 de Grace Davicat	500	7	348
2I	Alúmina, Selexorb COS	280	13	359
2J	Alúmina, Selexorb CDX	460	6	351
2K	Alúmina, Selexorb CDO-600	200	11	357
2L	Alúmina, Dynocel 600	350	8	349

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende:

(a) extraer impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados de una corriente de combustible que contiene impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados y de compuestos orgánicos de azufre, en el que el contenido de nitrógeno en la corriente de combustible se reduce por lo menos un 50 por ciento produciéndose una corriente de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados,

(b) separar y recuperar la corriente de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados, y

(c) poner en contacto la corriente separada de combustible que tiene una cantidad reducida de impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador que comprende un compuesto inorgánico oxigenado de silicio combinado químicamente con un compuesto inorgánico oxigenado de titanio, en el que una porción sustancial de las impurezas de compuestos orgánicos de azufre se convierten a sulfonas.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados se extraen por extracción sólido-líquido usando por lo menos un adsorbente.

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el adsorbente se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de silicio, sílice-alúmina, zeolita Y, zeolita X, ZSM-5 y resina de ácido sulfónico.

4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el adsorbente se selecciona del grupo que consiste en óxido de aluminio, sílice-alúmina y zeolita Y.

5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados se extraen por extracción líquido-líquido usando por lo menos un disolvente polar.

6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente polar se selecciona del grupo que consiste en alcoholes, cetonas, agua y mezclas de los mismos.

7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la cetona es una cetona alifática C₃-C₆.

8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la cetona es acetona.

9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el alcohol es un alcohol C₁-C₄.

10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el alcohol es metanol.

11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el disolvente polar es una mezcla de metanol y agua.

12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de terc-butilo.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es titania sobre sílice.

14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, después de la etapa (c), la etapa adicional de separar de la corriente de combustible las sulfonas por extracción sólido-líquido o líquido-líquido.

15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la corriente de combustible es una corriente de combustible para motores diesel, el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de terc-butilo y el catalizador es un catalizador de titania sobre sílice.

16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que las impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados se extraen por extracción sólido-líquido usando por lo menos un adsorbente seleccionado del grupo que consiste en óxido de aluminio, sílice-alúmina y zeolita Y.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que las impurezas de compuestos orgánicos nitrogenados se extraen por extracción líquido-líquido usando por lo menos un disolvente polar seleccionado del grupo que consiste en alcoholes C₁-C₄, cetonas alifáticas C₃-C₆, agua y mezclas de los mismos.

18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la cetona es acetona.

19. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el alcohol es metanol.

ES 2 274 325 T3

20. El proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el disolvente polar es una mezcla de metanol y agua.

21. El proceso de acuerdo con la reivindicación 15, que comprende, después de la etapa (c), la etapa adicional de separar de la corriente de combustible diesel las sulfonas por extracción sólido-líquido o líquido-líquido.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65