



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 923**

51 Int. Cl.:
C10G 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03816406 .7**

86 Fecha de presentación : **19.12.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1601749**

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

54 Título: **Procedimiento de oxidación de materia organosulfurada.**

30 Prioridad: **13.03.2003 US 387849**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

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

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

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 266 923 T3

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

Procedimiento de oxidación de materia organosulfurada.

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a un proceso para oxidar impurezas organosulfuradas encontradas en las corrientes de combustibles. El proceso comprende hacer reaccionar las impurezas organosulfuradas con un hidroperóxido orgánico en la presencia de un catalizador que contiene titanio. El catalizador que contiene titanio se obtiene por impregnación de un sólido silíceo con un haluro de titanio en un disolvente de hidrocarburo, o en una corriente vapor de tetracloruro de titanio, seguido de calcinación. El catalizador es particularmente eficaz en la oxidación de las impurezas de azufre encontradas en los combustibles.

Antecedentes de la invención

Las fracciones de hidrocarburos producidas en la industria del petróleo están normalmente contaminadas con diferentes impurezas de azufre. Estas fracciones de hidrocarburos incluyen combustible diesel y gasolina, incluyendo las gasolinas de gas natural, gasolinas de destilación directa y gasolinas de craqueo. Otras fracciones de hidrocarburos que contienen azufre incluyen fracciones de petróleo normalmente gaseosas además de nafta, queroseno, combustible para aviones a reacción, fuelóleo y semejantes. La presencia de compuestos de azufre es indeseable ya que dan como resultado un problema serio de contaminación. La combustión de hidrocarburos conteniendo estas impurezas tiene como resultado la liberación de óxidos de azufre que son nocivos y corrosivos.

La legislación federal, específicamente el Clean Air Act de 1964 además de las enmiendas de 1990 y 1999 han impuesto cada vez más, requisitos más restrictivos para reducir la cantidad de azufre liberada a la atmósfera. La Environmental Protection Agency de los Estados Unidos ha reducido el nivel de azufre para el combustible diesel a 15 partes por millón en peso (ppmw, del inglés parts per million by weight), que entra en vigor a mediados de 2006, desde el nivel actual de 500 ppmw. Para la gasolina reformulada, el nivel actual de 300 ppmw se ha reducido a 30 ppmw, que entró en vigor el 1 de Enero de 2004.

Debido a estas acciones regulativas, siempre está presente la necesidad de métodos de desulfurización más eficaces. El proceso para la desulfurización de fracciones de hidrocarburos que contienen impurezas organosulfuradas es bien conocido en la técnica. El método más común de desulfurización de combustibles es la hidrodesulfurización, en el que el combustible se hace reaccionar con gas de hidrógeno a elevada temperatura y elevada presión en presencia un costoso catalizador. La patente de los EE.UU. de número 5.985.136, por ejemplo, describe un proceso de hidrodesulfurización para reducir el nivel de azufre en las de corrientes de alimentación de nafta. El azufre orgánico se reduce mediante esta reacción a H_2S gaseoso, que a continuación se oxida a azufre elemental mediante el proceso Claus. Desafortunadamente, el H_2S que no ha reaccionado procedente del proceso es peligroso, incluso en cantidades muy pequeñas. Aunque la hidrodesulfuración convierte fácilmente a los mercaptanos, a los tioéteres, y a los disulfuros, otros compuestos organosulfurados tales como el tiofeno sustituido y no sustituido, el benzotiofeno, y el dibenzotiofeno son muy difíciles de eliminar y requieren condiciones de reacción más rigurosas.

Debido a los problemas asociados con la hidrodesulfuración, la investigación continúa en otros procesos de eliminación de azufre. Por ejemplo, el documento de patente de los EE.UU. de número US-A-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 se pueden separar más fácilmente de los combustibles fósiles que las impurezas no oxidadas. Otro método involucra la desulfuración de los materiales de hidrocarburo en donde la fracción se trata en primer lugar mediante la oxidación del hidrocarburo que contiene azufre con un oxidante en presencia de un catalizador. El documento de patente de los EE.UU. de número US-A-3.816.301, por ejemplo, describe un proceso para reducir el contenido en azufre que contienen los hidrocarburos mediante la oxidación de al menos una porción de las impurezas de azufre con un hidroperóxido orgánico tal como el hidroperóxido de t-butilo en la presencia de ciertos catalizadores. El catalizador descrito es preferentemente un catalizador que contiene molibdeno.

En resumen, se requieren nuevos métodos para oxidar las impurezas de compuestos de azufre en las fracciones de hidrocarburos. Particularmente se requieren procesos que oxiden de forma eficaz las difíciles de oxidar impurezas de tiofeno. Se ha descubierto un proceso eficaz para oxidar impurezas organosulfuradas encontradas en las corrientes de combustibles.

Compendio de la invención

Esta invención es un proceso para oxidar impurezas organosulfuradas encontradas en las corrientes de combustibles a sulfonas. El proceso comprende oxidar las impurezas organosulfuradas en la presencia de un hidroperóxido orgánico y de un catalizador que contiene titanio. El catalizador que contiene titanio se obtiene mediante el método que comprende: (a) impregnar un sólido silíceo inorgánico con una fuente de titanio; (b) calcinar el sólido impregnado; y (c) opcionalmente, calentar el catalizador en la presencia de agua. La fuente de titanio puede ser bien una disolución de un haluro de titanio en un disolvente de hidrocarburo no oxigenado o bien, mediante una corriente vapor de tetracloruro de titanio. Opcionalmente, el método de preparación del catalizador comprende la etapa adicional de tratar al catalizador con un agente sililante. El catalizador es particularmente eficaz en oxidar las impurezas de azufre

encontradas en los combustibles. A continuación, las sulfonas se pueden extraer de la corriente de combustible para formar una corriente de combustible purificada.

Descripción detallada de la invención

El proceso de oxidación de la invención utiliza un catalizador heterogéneo que contiene titanio que de modo inesperado se ha encontrado que proporciona un comportamiento de oxidación superior comparado con los materiales realizados usando otros métodos de impregnación. El catalizador apto en la invención se prepara mediante impregnación de un sólido silíceo inorgánico con un haluro de titanio.

La etapa de impregnación se puede desarrollar mediante la impregnación de un sólido silíceo inorgánico con una disolución de haluro de titanio en un disolvente de hidrocarburo no oxigenado. Disolventes aptos para este propósito son aquellos hidrocarburos que no contienen átomos de oxígeno, son líquidos a temperatura ambiente, y son capaces de solubilizar al haluro de titanio. Hablando en términos generales, será deseable elegir disolventes de hidrocarburo en los que se puedan alcanzar concentraciones de haluro de titanio de al menos 0,5 por ciento en peso a 25°C. El disolvente de hidrocarburo será preferentemente relativamente volátil para que se pueda eliminar fácilmente del sólido silíceo inorgánico después de la impregnación. Así, se pueden usar de un modo ventajoso disolventes con puntos de ebullición normal de 25°C a 150°C. Clases particularmente preferentes de hidrocarburos incluyen hidrocarburos alifáticos de C₃-C₁₂ átomos de carbono (cadena lineal, ramificada o cíclicos), hidrocarburos aromáticos C₆-C₁₂ átomos de carbono (incluyendo hidrocarburos aromáticos alquil-sustituídos), hidrocarburos alifáticos halogenados C₁-C₁₀ átomos de carbono, e hidrocarburos aromáticos halogenados C₆-C₁₀ átomos de carbono. Lo más preferente, es que el disolvente no contenga elementos diferentes de carbono, hidrógeno, y (opcionalmente) halógeno. Si el halógeno esta presente en el disolvente, éste será preferentemente cloruro.

Si se desea, se pueden usar mezclas de hidrocarburos no oxigenados. Preferentemente, el disolvente utilizado para los propósitos de impregnación está esencialmente libre de agua (i.e. anhidro). Mientras que los hidrocarburos que contienen oxígeno tales como alcoholes, éteres, ésteres, cetonas y semejantes podrían estar presentes en mezcla con el hidrocarburo no oxigenado requerido, en una realización deseable de la invención sólo hidrocarburo no oxigenado está presente como un disolvente durante la impregnación. Ejemplos de disolventes de hidrocarburo aptos incluyen n-hexano, n-heptano, ciclopentano, metil-pentanos, metil-ciclohexano, dimetil-hexanos, tolueno, xilenos, cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetanos, clorobenceno, cloruro de bencilo, y semejantes.

El proceso de impregnación en las realizaciones preferentes se caracteriza por la exclusión substancial del agua hasta al menos después de que se ha completado la etapa de impregnación y preferentemente hasta después de la etapa de calcinación. "Exclusión substancial" en el contexto de la invención significa que el agua no se añade o se introduce deliberadamente, o si se añade o se introduce deliberadamente, se elimina previamente a la introducción del haluro de titanio. El uso de reactivos y de iniciadores con agua presente a los niveles de traza encontrados normalmente y por regla general en tales sustancias cuando se venden a una escala comercial está dentro del perfil de la presente invención. Preferentemente, en el hidrocarburo no oxigenado están presentes menos de 500 ppm de agua (más preferentemente, menos de 100 ppm de agua).

Los haluros de titanio aptos incluyen complejos de titanio tri- y tetra-sustituídos que tienen de uno a cuatro sustituyentes haluro, siendo el resto de los sustituyentes, si los hay, grupos amino o alcóxidos. Los haluros de titanio aptos incluyen tetracloruro de titanio, tetrafluoruro de titanio, tetrabromuro de titanio, tetraioduro de titanio, tricloruro de titanio, además de los haluros mixtos de Ti (III) o los haluros de Ti (IV), dicloruro de diisopropóxido de titanio, dicloruro de bis(diethylamino) de titanio, y semejantes. Preferentemente, todos los sustituyentes unidos al titanio son haluros. Lo mas preferentemente, el haluro de titanio es tetracloruro de titanio.

Mientras que la concentración de haluro de titanio en el disolvente de hidrocarburo no es crítica, la concentración de haluro de titanio estará normalmente en el intervalo de 0,01 mol/litro a 1,0 mol/litro. La concentración del haluro de titanio en el disolvente de hidrocarburo y la cantidad de disolución usada se ajusta de modo ideal para proporcionar un contenido en titanio en la catalizador final de 0,1 a 15 por ciento en peso (calculado como Ti en base al peso total del catalizador). Para alcanzar el contenido de titanio deseado se pueden usar impregnaciones múltiples, con o sin intervención de la etapa de secado y/o de calcinación.

Los sólidos silíceos inorgánicos aptos para el propósito de esta invención son materiales sólidos que contienen una gran proporción de sílice (dióxido de silicio) y tienen un área de superficie específica de al menos 50 m²/g, y preferentemente un área de superficie específica media de 300 m²/g a 2000 m²/g. Los sólidos silíceos inorgánicos son porosos, ya que tienen numerosos poros, huecos, o intersticios en el interior de sus estructuras.

Los materiales de óxidos inorgánicos sintéticos que contienen una elevada proporción de sílice comprenden otra clase de sólidos silíceos inorgánicos. Tales materiales son conocidos como óxidos refractarios e incluyen sílice-alúmina, sílice-magnesia, sílice-circonia, sílice-alúmina-boria y sílice-alúmina-magnesia. Los tamices moleculares, particularmente los tamices moleculares mesoporosos o de poro grande tales como MCM-41, MCM-48 y M414S, también se pueden utilizar como el sólido silíceo inorgánico.

Los sólidos silíceos inorgánicos preferentes son la sílice y los tamices moleculares mesoporosos tales como MCM-41, MCM-48 y M414S. Particularmente preferentes son la sílice y el tamiz MCM-41.

ES 2 266 923 T3

Es altamente deseable secar el sólido silíceo inorgánico antes de la impregnación. El secado se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante el calentamiento del sólido silíceo inorgánico durante varias horas a una temperatura de 100°C a 700°C, preferentemente al menos 200°C. Hablando en términos generales, no existe necesidad de emplear temperaturas superiores a 700°C para obtener un suficiente grado de secado. Para acelerar el proceso de secado se puede aplicar vacío o una corriente de arrastre de un gas seco tal como nitrógeno.

Se puede usar cualquiera de los métodos empleados convencionalmente para impregnar un sólido poroso con un agente de impregnación soluble. Por ejemplo, el haluro de titanio se puede disolver en el disolvente de hidrocarburo y a continuación, añadirse a o de otro modo, combinarse con los sólidos silíceos inorgánicos. Los sólidos silíceos inorgánicos también se podrían añadir a la disolución de hidrocarburo del haluro de titanio.

Las técnicas de impregnación de "humectación incipiente", en donde se utiliza una cantidad mínima de disolvente para evitar la formación de un lodo, también son aptas para su uso. La mezcla resultante se puede curar, opcionalmente bien con agitación o con mezcla, antes de un procesado adicional. Hablando en términos generales, la disolución de impregnación debería ponerse en contacto con los sólidos silíceos inorgánicos durante un periodo de tiempo suficiente para que la disolución penetrara completamente en el volumen de poros disponible en los sólidos. En consecuencia, el disolvente de hidrocarburo usado para la impregnación se puede eliminar mediante secado a temperatura moderadamente elevada (por ejemplo, 50°C a 200°C) y/o a presión reducida (por ejemplo, 1 mm de Hg a 100 mm de Hg) antes de la calcinación. Las condiciones en la etapa de eliminación del disolvente se eligen preferentemente de forma que al menos 80%, más preferentemente al menos 90%, del disolvente de hidrocarburo usado para la impregnación se elimine previo a la calcinación. La etapa de secado puede estar precedida por decantación, filtración o centrifugación para eliminar cualquier exceso de disolución de impregnación. El lavado del sólido silíceo impregnado no es necesario. Así, una realización deseable de esta invención se caracteriza por la ausencia de tal etapa de lavado.

El catalizador apto en la invención también se puede preparar por impregnación de un sólido silíceo inorgánico con una corriente vapor de tetracloruro de titanio. La corriente vapor se suministra haciendo fluir un gas sobre tetracloruro de titanio líquido. La vaporización se realiza a temperaturas mayores de 50°C a presión atmosférica. Preferentemente, la temperatura de vaporización es mayor de 80°C y, lo más preferentemente, mayor de 130°C. De manera alternativa, también son posibles temperaturas inferiores, disminuyendo la presión de reacción. Preferentemente, el gas es un gas inerte tal como nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono, y semejantes. A continuación, para completar la etapa de impregnación se hace pasar la corriente vapor de tetracloruro de titanio sobre el sólido silíceo inorgánico de elevada área de superficie específica. El sólido silíceo inorgánico se mantiene a una temperatura mayor de 50°C durante la impregnación. Preferentemente, la temperatura de impregnación se mantiene mayor de 80°C y, lo más preferentemente, mayor de 130°C.

Siguiendo a la impregnación, los sólidos silíceos impregnados de la fase líquida y de la fase vapor se calcinan mediante calcinación a una elevada temperatura. La calcinación se puede desarrollar en presencia de oxígeno (por ejemplo, procedente del aire) o, más preferentemente, en un gas inerte que sea substancialmente libre de oxígeno tal como nitrógeno, argón, neón, helio, o semejantes o sus mezclas. En una realización de la invención, la calcinación se desarrolla en primer lugar en una atmósfera substancialmente libre de oxígeno, introduciendo el oxígeno posteriormente. Preferentemente, la atmósfera de calcinación contiene menos de 10.000 ppm molar de oxígeno. Más preferentemente, están presentes en la atmósfera de calcinación menos de 2000 ppm molar de oxígeno. Idealmente, la concentración de oxígeno durante la calcinación es menos de 500 ppm. Sin embargo, se reconoce que las condiciones substancialmente libres de oxígeno son difíciles de obtener en operaciones comerciales a gran escala. Opcionalmente, la calcinación se puede desarrollar en presencia de un gas reductor, tal como monóxido de carbono, cuando está presente algo de oxígeno (por ejemplo, hasta 25.000 ppm molar). La cantidad óptima de gas reductor, por supuesto, variará dependiendo de un número de factores que incluyen la concentración de oxígeno en la atmósfera de calcinación y la identidad del agente reductor, pero normalmente son suficientes niveles de gas reductor de 0,1 a 10% molar en la atmósfera de calcinación. En una realización de la invención, la calcinación se desarrolla en una atmósfera comprendida de oxígeno, un gas reductor (preferentemente monóxido de carbono) y, opcionalmente, uno o más gases inertes (por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono).

El catalizador se puede mantener en un lecho fijo durante la calcinación con una corriente de gas que pasa a través del lecho del catalizador. Para mejorar la actividad de oxidación del catalizador, es importante que la calcinación se desarrolle a una temperatura de al menos 500°C. Más preferentemente, la temperatura de calcinación es al menos 700°C pero no mayor de 1000°C. Normalmente, serán suficientes tiempos de calcinación de aproximadamente 0,1 a 24 horas.

Al catalizador se le puede hacer reaccionar con agua después y/o durante la calcinación. Tal reacción se puede efectuar mediante, por ejemplo, poner en contacto al catalizador con vapor a elevada temperatura (preferentemente, a una temperatura superior a 100°C, más preferentemente, a una temperatura en el intervalo de 150°C a 650°C) durante de aproximadamente 0,1 a 6 horas. La reacción con agua es deseable para reducir la cantidad de haluro residual en el catalizador derivado del reactivo de haluro de titanio y para aumentar la densidad de hidroxilos del catalizador.

El catalizador también se puede tratar con un agente sililante orgánico a elevada temperatura. La sililación se desarrolla preferentemente después de la calcinación y lo más preferentemente después de la calcinación y de la reacción con agua. Métodos de sililación aptos adaptables para su uso en la presente invención se describen en los documentos

ES 2 266 923 T3

de patente de los EE.UU. de números US-A-3.829.392 y US-A-3.923.843. Agentes sililantes aptos incluyen organosilanos, organohalosilanos, y organodisilazanos.

5 Se pueden utilizar organosilanos que tienen de uno a tres sustituyentes orgánicos, incluyendo, por ejemplo, clorotrimetil-silano, diclorodimetil-silano, nitrotrimetil-silano, clorotrietil-silano, clorodimetilpentil-silano y semejantes. Agentes sililantes organohalosilanos preferentes incluyen silanos tetra-sustituídos que tienen de 1 a 3 halo-sustituyentes elegidos de cloro, bromo, y yodo siendo el resto de los sustituyentes metilo, etilo, fenilo o una combinación de los mismos.

10 Los organodisilazanos están representados por la fórmula $R_3Si-NH-SiR_3$, en donde los grupos R son independientemente grupos hidrocarbilo (preferentemente, alquilo de C_1-C_4 átomos de carbono) o hidrógeno. Especialmente preferentes para su uso son los disilazanos hexaaquil-sustituídos, tal como, por ejemplo, hexametil-disilazano.

15 El tratamiento con el agente sililante se puede desarrollar bien en fase líquida (es decir, donde el agente sililante se aplica al catalizador como un líquido, bien por sí mismo o como una disolución en un disolvente apto tal como un hidrocarburo) o bien en la fase vapor (es decir, donde el agente sililante se pone en contacto con el catalizador en la forma de un gas). Las temperaturas de tratamiento están preferentemente en el intervalo de aproximadamente $80^\circ C$ a $450^\circ C$, siendo generalmente preferentes las temperaturas algo mayores (por ejemplo, $300^\circ C$ a $425^\circ C$) cuando el agente sililante es un organohalosilano y siendo preferentes las temperaturas algo inferiores (por ejemplo $80^\circ C$ a $300^\circ C$) para los organodisilazanos. La sililación se puede llevar a cabo en una forma discontinua, semi-continua o continua.

20 El periodo de tiempo requerido para que el agente sililante reaccione con la superficie del catalizador depende en parte de la temperatura y del agente empleado. Temperaturas inferiores generalmente requerirán mayores tiempos de reacción. Generalmente, son aptos tiempos de 0,1 a 48 horas.

25 La cantidad de agente sililante empleada puede variar ampliamente. Las cantidades aptas de agente sililante pueden variar de aproximadamente 1 por ciento en peso (en base al peso de la composición completa del catalizador) a aproximadamente 75 por ciento en peso, siendo normalmente preferidas las cantidades de 2 a 50 por ciento en peso. El agente sililante se puede aplicar al catalizador bien en un tratamiento o en una serie de tratamientos.

30 La composición del catalizador obtenida por el mencionado procedimiento generalmente tendrá una composición que comprende de aproximadamente 0,1 a 15 por ciento (preferentemente, 1 a 10 por ciento) en peso de titanio (en la forma de óxido de titanio, normalmente, y preferentemente, en un estado de oxidación positivo elevado). Cuando el catalizador ha sido sililado, normalmente también contendrá 1 a 20 por ciento en peso de carbono en la forma de grupos sililo orgánicos. También estarán presentes cantidades relativamente menores de haluros (por ejemplo, hasta aproximadamente 5000 ppm).

35 Las composiciones de catalizador pueden opcionalmente incorporar sustancias promotoras de catalizador y/o sustancias que no interfieran, especialmente aquellas que son químicamente inertes a los reactivos y productos de la oxidación. Los catalizadores pueden contener pequeñas cantidades de promotores, por ejemplo, metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio) o metales alcalinotérreos (por ejemplo, bario, calcio, magnesio) como óxidos o hidróxidos. Niveles de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de 0,01 a 5% en peso en base al peso total de la composición del catalizador son normalmente aptos.

45 Las composiciones de catalizador se pueden emplear en cualquier forma física conveniente tal como, por ejemplo, polvo, escamas, gránulos, esferas o pelets. El sólido silíceo inorgánico puede estar en tal forma antes de la impregnación y la calcinación o, alternativamente, se puede convertir después de la impregnación y/o de la calcinación de una forma a otra forma física diferente mediante técnicas convencionales tales como la extrusión, la peletización, el granulado o semejantes.

50 El proceso de oxidación de compuestos organosulfurados de la invención comprende poner en contacto una corriente de combustible que contiene impurezas organosulfuradas con un hidroperóxido orgánico en presencia del catalizador que contiene titanio. Corriente de combustibles aptas incluyen combustible diesel y gasolina, incluyendo las gasolinas procedentes del craqueo, las gasolinas de destilación directa y gasolinas del gas natural. Otras fracciones de hidrocarburos que contienen azufre incluyen la fracción de petróleo normalmente gaseosa además de nafta, queroseno, combustible de aviones a reacción, fuelóleo, y semejante. El combustible diesel es una corriente de combustible particularmente preferente.

55 Hidroperóxidos orgánicos preferentes son hidroperóxidos de hidrocarburos que tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Particularmente preferentes son los hidroperóxidos secundarios y terciarios de 3 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de hidroperóxidos orgánicos aptos para su uso incluyen hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de t-amilo, hidroperóxido de ciclohexilo, hidroperóxido de etilbenceno, e hidroperóxido de cumeno. El hidroperóxido de t-butilo es especialmente apto.

65 Los hidroperóxidos orgánicos se producen normalmente mediante oxidación del correspondiente alcano con la co-producción del correspondiente alcohol. Por ejemplo, la oxidación de isobutano produce una mezcla de hidroperóxido de t-butilo y t-butanol. Aunque el hidroperóxido orgánico con el correspondiente alcohol es apto para su uso en el proceso de oxidación de compuestos organosulfurados de la invención, es preferente que el peróxido orgánico esté

ES 2 266 923 T3

substantialmente libre de alcohol antes de su uso en el proceso de oxidación. Por "libre de alcohol" se entiende que la relación molar de hidroperóxido orgánico:alcohol es mayor de aproximadamente 25:1.

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

10 La reacción de oxidación se lleva a cabo en la fase líquida a temperaturas y presiones moderadas. Las temperaturas de reacción aptas varían de 0°C a 200°C, pero preferentemente de 25°C a 150°C. La reacción se lleva a cabo preferentemente a o por encima de la presión atmosférica. La presión precisa no es crítica. La composición del catalizador que contiene titanio, por su puesto, es heterogénea, en su carácter y así, esta presente como una fase sólida durante el proceso de oxidación de esta invención. Las presiones típicas varían de 101,3 a 10130 kPa (de 1 atmósfera a 100 atmósferas).

15 La reacción de oxidación se puede desarrollar usando cualquiera de las configuraciones de reactor convencional conocidas en la técnica para tales procesos de oxidación. Se pueden usar procedimientos discontinuos además de los continuos. Por ejemplo, el catalizador se puede desarrollar en la forma de un lecho fijo o en la forma de una suspensión.

20 El proceso de oxidación de la invención convierte una porción substancial de las impurezas organosulfuradas a sulfonas. Normalmente, más de aproximadamente el 50 por ciento de las impurezas organosulfuradas se transforman a sulfonas, preferentemente más de aproximadamente el 80 por ciento, y lo más preferentemente más de aproximadamente 90 por ciento. Si la oxidación se ha desarrollado en el grado deseado, la mezcla de productos se puede tratar para eliminar las sulfonas de la corriente de combustible. Los procesos típicos de eliminación de sulfonas incluyen la extracción sólido-líquido usando absorbentes tales como sílice, alúmina, resinas de polímeros, y zeolitas. Como alternativa, las sulfonas se pueden eliminar mediante extracción líquido-líquido usando disolventes polares tales como metanol, dimetil-formadida, N-metil-pirrolidona, o acilonitrilo. Otros medios de extracción, bien sólidos o líquidos, serán fácilmente reconocidos por aquellos habituados en la técnica de la extracción de especies polares.

Los siguientes ejemplos ilustran meramente la invención:

30 Ejemplo 1

Preparación de catalizador según la invención

35 Catalizador 1A

El soporte de sílice (Grace Davison DAVICAT P-732, tamaño de partícula 0,6-1,4 mm, área de superficie específica 300 m²/g) se seca a 400°C en aire durante 4 horas. La sílice seca (47 g) se carga en un matraz de fondo esférico de 1 L. A continuación se añade a la sílice una disolución que contiene bis(acetilacetato) de di-isopropóxido de titanio (IV) (15,1 g, disolución al 75% en isopropanol) e isopropanol (89 g) y se mezcla bien. El disolvente se elimina mediante un rotavapor a 90°C. El material impregnado se calcinó en aire a 800°C durante 2 horas. El catalizador no sililado 1 A se analiza y contiene 3,2% en peso de Ti y <0,1% de C.

45 Catalizador 1B

El catalizador sililado 1B se obtiene mediante el procedimiento del Catalizador 1 A no sililado, excepto en que la sílice se seca a 450°C y 51 g de sílice seca se impregnan con una disolución que contiene bis(acetilacetato) de diisopropóxido de titanio (IV) (16,3 g, disolución al 75% en isopropanol) e isopropanol (82 g). A continuación, el catalizador es sililado mediante la carga del material en un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas equipado con un condensador, un termómetro, y una entrada para el gas inerte. El matraz se carga con el catalizador no-sililado (52,9 g) y hexametil-disilazano (9,03 g) y n-heptano (99 g). El sistema se calienta a reflujo en un baño de aceite (98°C) bajo una atmósfera inerte durante 2 horas. Se deja enfriar al sistema bajo una atmósfera inerte y el catalizador se filtra y se lava con heptano (100 ml). A continuación, se seca el catalizador 1B sililado obtenido en un matraz bajo flujo de gas inerte a 180-200°C durante 2 horas. Los contenidos medidos son 2,73% en peso de Ti y 2,0% en peso de C.

55 Catalizador 1C

La sílice (Grace Davison DAVICAT P-732) se seca a 400°C en aire durante 4 horas. La sílice seca (39,62 g) se carga en un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas equipado con una entrada para el gas inerte, una salida de gases, y un lavador de gases que contiene una disolución acuosa de hidróxido sódico. Al matraz descrito anteriormente se le añade una disolución consistente en n-heptano (84,21 g, 99+%, agua <50 ppm) y tetracloruro de titanio (IV) (5,02 g) bajo una atmósfera de gas inerte. La mezcla se mezcla bien mediante agitación intensa. El disolvente se elimina por calefacción con un baño de aceite a 125°C bajo flujo de nitrógeno durante 1,5 horas.

65 Una porción del material anterior (35 g) se calcina cargándolo en un reactor tubular de cuarzo (2,54 cm [1 pulgada] de diámetro interno, 40,64 cm [16 pulgadas] de longitud) equipado con un termopar, un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas, una manta calefactora, una entrada para el gas inerte, y un lavador de gases (que contiene una disolución de hidróxido sódico). El lecho catalítico se calienta a 850°C bajo un caudal (400 cc/min) de nitrógeno

ES 2 266 923 T3

seco (99,999%). Después de mantener al lecho a 850°C durante 30 min, apaga el horno y se deja enfriar el lecho del catalizador a 400°C.

El catalizador se hidrata mediante el siguiente procedimiento. Se añade agua (3,0 g) al matraz de fondo esférico de tres bocas y se calienta el matraz con una manta calefactora a reflujo mientras se mantiene el caudal de nitrógeno a 400 cc/min. El agua se destila a través del lecho del catalizador por un periodo de 30 minutos. Se usa una pistola de calor para calentar el matraz de fondo esférico y asegurarse de que cualquier agua residual es conducida desde el matraz a través del lecho. A continuación, el lecho se mantiene a 400°C durante unas 2 horas adicionales antes de enfriarlo. El catalizador 1C contiene 3,7% en peso de Ti.

Catalizador 1D

El catalizador 1C se somete a un proceso de sililación adicional tal como se indica a continuación.

Un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas se equipa con un condensador, un termómetro, y una entrada para el gas inerte. El matraz se carga con heptano (39 g, agua <50 ppm), hexametil-disilazano (3,10 g) y el Catalizador 1C (11,8 g). El sistema se calienta a reflujo en un baño de aceite (98°C) bajo una atmósfera inerte durante 2 horas antes de enfriarlo. El catalizador se filtra y se lava con heptano (100 ml). A continuación, el material se seca en un matraz bajo flujo de gas inerte a 180-200°C durante 2 horas. El catalizador 1D contiene 3,5% en peso de Ti y 1,97% en peso de C.

Catalizador 1E

La sílice (Grace Davison DAVICAT P-732) se seca a 450°C en aire durante 2 horas. La sílice seca (36 g) se carga en un reactor tubular de cuarzo (2,54 cm [1 pulgada] de diámetro interno, 40,64 cm [16 pulgadas] de longitud) equipado con un termopar, un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas, una manta calefactora, una entrada para el gas inerte, y un lavador de gases (que contiene una disolución de hidróxido sódico). El lecho catalítico se calienta a 300°C bajo un caudal (400 cc/min) de nitrógeno seco (99,999%). El tetracloruro de titanio (7,4 g) se transfiere al matraz de fondo esférico y de 3 bocas y el matraz se calienta con una manta calefactora a reflujo mientras se mantiene el caudal de nitrógeno a 400 cc/min. El tetracloruro de titanio se destila a través del lecho del catalizador en un periodo de 1 hora. Se usa una pistola de calor para calentar el matraz de fondo esférico y asegurarse de que cualquier tetracloruro de titanio residual es conducida desde el matraz a través del lecho. A continuación, se calienta el lecho a 850°C durante 0,5 horas antes de enfriarlo a 400°C.

Se añade agua (3,0 g) al matraz de fondo esférico y de 3 bocas y el matraz se calienta con una manta calefactora a reflujo mientras se mantiene el caudal de nitrógeno a 400 cc/min. El agua se destila a través del lecho del catalizador por un periodo de 30 minutos. Se usa una pistola de calor para calentar el matraz de fondo esférico y asegurarse de que cualquier agua residual es conducida desde el matraz a través del lecho. Se apaga la manta calefactora. El reactor tubular se enfría a temperatura ambiente.

A continuación, el catalizador es sililado según el procedimiento descrito para el catalizador 1B, excepto en que se usan 15 g de catalizador, 43 g de heptano, y 3,0 g de hexametil-disilazano. El catalizador 1E contiene 2,6% en peso de Ti y 2,0% en peso de C.

Catalizador 1F

El soporte de sílice MCM-41 se puede obtener según cualquier procedimiento conocido de la literatura. Ver, por ejemplo, la patente de los EE.UU. de número 3.556.725, DiRenzo, *et al.*, *Microporous Materials* (1997), Vol. 10, 283, o Edler, *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1995), 155. El gel de MCM-41 obtenido se seca a 180°C y a continuación se calcina a 550°C durante 14 horas antes de su uso. El área de superficie BET del material es 1488 m²/g. La MCM-41 (4,36 g) se carga en un matraz de fondo esférico de 500 mL y de 3 bocas, equipado con una entrada para el gas inerte, una salida de gas, y un lavador de gases que contiene una disolución acuosa de hidróxido sódico. Al matraz descrito anteriormente, se le añade una disolución consistente en n-heptano (60 g, 99+%, agua <50 ppm) y tetracloruro de titanio (IV) (0,95 g, 0,55 ml) bajo una atmósfera de gas inerte seco. La mezcla se mezcla bien por agitación intensa. El disolvente se elimina mediante un rotavapor a vacío a 80°C durante 1 h.

A continuación, el material arriba obtenido se calcina y se hidrata según el procedimiento descrito para el Catalizador 1C. A continuación, el catalizador es sililado según el procedimiento descrito para el Catalizador 1B, excepto en que se usan 3,72 g de catalizador, 35 g de heptano, y 0,96 g de hexametildisilazano. El catalizador 1F contiene 5,5% en peso de Ti y 5,1% en peso de C.

Ejemplo 2

Oxidación de tiofenos con TBHP oxidato

Los catalizadores 1 A-F se ensayan en la oxidación de diferentes compuestos organosulfurados. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 1. Se prepara una alimentación mediante la mezcla bien de tolueno o de etilbenceno con dibenzotiofeno (DBT, del inglés dibenzothiophene) y Lyondel TBHP oxidato (que contiene aproximada-

ES 2 266 923 T3

mente 43% de TBHP y 56% de alcohol butilo terciario). La alimentación contiene 0,175% en peso de dibenzotiofeno (DBT), 0,32% en peso de alcohol t-butilo (TBA, del inglés t-butyl alcohol), y 0,24% en peso de hidroperóxido de t-butilo (TBHP, del inglés t-butyl hydroperoxide). La relación molar de DBT a TBHP es 2,8.

5 Ejemplos 2A-F: La alimentación en base a tolueno (28 g) se calienta y agita en un matraz de fondo esférico a 50°C bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación, se añade el catalizador de Ti/sílice (0,2 g, en forma de polvo) y la reacción tiene lugar a 50°C bajo atmósfera de nitrógeno durante 0,5 horas. La mezcla de reacción se analiza por GC y HPLC. Se encontraron productos de oxidación del tiofeno que son los correspondientes sulfóxido y sulfona tal como se determinó mediante GC y GC-MS.

10 El ejemplo 2G se lleva a cabo bajo el mismo procedimiento que en los Ejemplos 2A-F excepto en que se usan 0,04 g de forma particulada de Catalizador 1D, y la temperatura de reacción es 80°C.

15 El ejemplo 2H se lleva a cabo bajo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 2G excepto en que se usa 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (DMDBT, del inglés 4,6-dimethyl dibenzothiophene) en vez de DBT. La relación molar de DMDBT a TBHT era 2,4.

20 Los ejemplos 2I-J se llevan a cabo bajo el mismo procedimiento que en los Ejemplos 2 A-F, excepto en que se usa una disolución en base a etil-benceno, 0,02 g de forma particulada de Catalizador 1D, la temperatura de reacción es 80°C, y el tiempo de reacción es una hora. Para el Ejemplo Comparativo 2J no se usa catalizador.

TABLA 1

Oxidación de organosulfuros con catalizadores de Ti/sílice

Ensayo	Catalizador	Cantidad de catalizador (g)	Disolvente	Substrato	Temperatura (°C)	Conversión (%)
2 A*	1 A	0,2	Tolueno	DBT	50	31
2 B*	1 B	0,2	Tolueno	DBT	50	39
2 C	1 C	0,2	Tolueno	DBT	50	90
2 D	1 D	0,2	Tolueno	DBT	50	91
2 E	1 E	0,2	Tolueno	DBT	50	91
2 F	1 F	0,2	Tolueno	DBT	50	97
2 G	1 D	0,04	Tolueno	DBT	80	93
2 H	1 D	0,04	Tolueno	DMDBT	80	56
2 I	1 D	0,02	EB	DBT	80	80
2 J*	--	--	EB	DBT	80	10

50 * Ejemplo comparativo

55

60

65

ES 2 266 923 T3

REIVINDICACIONES

1. Un proceso que comprende poner en contacto una corriente de combustible que contiene impurezas organosulfuradas con un hidroperóxido orgánico en presencia de un catalizador obtenido mediante un método que comprende las etapas de:

(a) impregnar un sólido silíceo inorgánico con una fuente de titanio elegida del grupo consistente en:

(1) una disolución de un haluro de titanio en un disolvente de hidrocarburo no oxigenado; y

(2) una corriente de vapor de tetracloruro de titanio;

(b) calcinar el sólido silíceo impregnado para formar el catalizador; y

(c) opcionalmente, calentar el catalizador en la presencia de agua;

en donde una porción substancial de las impurezas organosulfuradas se convierten a sulfonas.

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que el haluro de titanio es tetracloruro de titanio.

3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de impregnación (a)(1) se lleva a cabo mediante combinar una disolución del haluro de titanio en el disolvente de hidrocarburo no oxigenado con el sólido silíceo inorgánico y a partir de entonces eliminar el disolvente de hidrocarburo.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el que el sólido silíceo inorgánico se elige del grupo consistente en sílice y MCM-41.

5. El proceso de la reivindicación 1, en el que el disolvente de hidrocarburo no oxigenado se elige del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos de C₅-C₁₂ átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos de C₈-C₁₂ átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos halogenados de C₁-C₁₀ átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos halogenados de C₈-C₁₀, y sus mezclas.

6. El proceso de la reivindicación 1, en el que el agua está substancialmente excluida hasta después de que la etapa (b) esta completada.

7. El proceso de la reivindicación 1, en el que el método de obtener el catalizador comprende una etapa adicional después de la etapa (c) de tratamiento del catalizador con agente sililante.

8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa de calcinación (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 500°C.

9. El proceso de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se desarrolla en una atmósfera substancialmente libre de oxígeno.

10. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de t-butilo.

11. El proceso de la reivindicación 1, en el que el hidroperóxido orgánico está substancialmente libre de alcohol.

12. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de combustible es una corriente de combustible diesel y el hidroperóxido orgánico es hidroperóxido de t-butilo.

13. El proceso de la reivindicación 12, en el que la etapa de impregnación (a)(1) se lleva a cabo mediante combinar una disolución del haluro de titanio en el disolvente de hidrocarburo no oxigenado con el sólido silíceo inorgánico y a partir de entonces eliminar el disolvente de hidrocarburo.

14. El proceso de la reivindicación 12, en el que el sólido silíceo inorgánico se elige del grupo consistente en sílice y MCM-41.

15. El proceso de la reivindicación 12, en el que el disolvente de hidrocarburo no oxigenado se elige del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos de C₅-C₁₂ átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos de C₈-C₁₂ átomos de carbono, hidrocarburos alifáticos halogenados de C₁-C₁₀ átomos de carbono, hidrocarburos aromáticos halogenados de C₈-C₁₀, y sus mezclas.

16. El proceso de la reivindicación 12, en el que el agua está substancialmente excluida hasta después de que la etapa (b) esta completada.

17. El proceso de la reivindicación 12, en el que el método de obtener el catalizador comprende una etapa adicional después de la etapa (c) de tratamiento del catalizador con agente sililante.

ES 2 266 923 T3

18. El proceso de la reivindicación 12, en el que la etapa de calcinación (b) se desarrolla a una temperatura de al menos 500°C.

5 19. El proceso de la reivindicación 12, en el que la etapa (b) se desarrolla en una atmósfera substancialmente libre de oxígeno.

20. El proceso de la reivindicación 12, en el que el hidroperóxido de t-butilo está substancialmente libre de alcohol de t-butilo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65