

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116- -00008-0000

Fecha: 2012-11-30 09:10:08 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 12 MODELOIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 329 CTOINFORMACION Folios: 69

RE: Solicitud Patente de Invención No. **10-131.116**
Solicitante **AUTERRA, INC.**
Oficio **15447**

Yo, **ANDRES MARQUEZ ACOSTA**, identificado como aparece al pie de mi firma, con domicilio en la Calle 11B No. 41-53, Medellín, Antioquia, obrando como apoderado de **AUTERRA, INC.** domiciliado en Malta, New York, U.S.A., solicitante de la patente en cuestión, en respuesta al oficio No. 15447 notificado por fijación en lista el 04 de septiembre de 2012, me permito manifestar:

1. Cambio de Modalidad

El examinador establece en su concepto técnico que "*Se presenta la solicitud como patente de modelo de utilidad y según el contenido de la solicitud el objeto de la invención se refiere a un método... se sugiere al solicitante hacer la conversión de la solicitud a patente de invención...*".

A este respecto, el solicitante desea proceder a realizar la conversión de tipo de protección de patente de modelo de utilidad a patente de invención, para lo cual me permito adjuntar al presente memorial el recibo de pago 47695421-4 de noviembre de 2012 por un valor de \$265.000 que corresponde al costo asociado con una patente de invención teniendo en cuenta el valor cancelado con la presentación de la solicitud inicial el 22 de octubre de 2010.

En este sentido, agradezco se proceda con el análisis de la presente solicitud como una patente de invención considerando las recomendaciones realizadas por esa Superintendencia y la aceptación de dicha sugerencia por parte del solicitante, tal como se indicó previamente.

2. Solicitudes Divisionales

El artículo 36 de la Decisión 486 establece que "*El solicitante podrá, en cualquier momento del trámite, dividir su solicitud en dos o más fraccionarias, pero ninguna de éstas podrá implicar una ampliación de la protección que corresponda a la divulgación contenida en la*

10-131.116

solicitud inicial... Cada solicitud fraccionaria se beneficiará de la fecha de presentación y, en su caso, de la fecha de prioridad de la solicitud inicial'.

Así las cosas, me permito solicitar la división de la presente solicitud de la siguiente forma:

a. Solicitud divisional 10-131.116 A

La primer solicitud divisional se titula "COMPOSICIÓN DE CATALIZADOR POLIMÉRICO PREPARADA MEDIANTE LA REACCIÓN DE UN GRUPO DE ENLAZAMIENTO CON UN CATALIZADOR BIS(POLIOL)OXOTITANIO(IV)" y contiene dos (2) reivindicaciones, las cuales corresponden a las antiguas reivindicaciones 11 a 12 tal como fueron presentadas inicialmente ante ese despacho. Esta solicitud divisional está dirigida a una composición de catalizador polimérico preparada mediante una reacción específica, tal como se define tanto en el título como en las reivindicaciones indicadas.

Con el fin que se lleve a cabo este proceso, me permito adjuntar al presente memorial la siguiente documentación:

- Descripción y reivindicaciones correspondientes a la solicitud divisional A, junto con las respectivas figuras que se encuentran en el expediente original 10-131.116.
- Recibo de pago 47695419-2 de noviembre de 2012, correspondiente al valor de la tasa oficial por concepto de la presentación de la solicitud divisional en cuestión.

b. Solicitud divisional 10-131.116 B

La segunda solicitud divisional se titula "PROCESO DE SULFOXIDACIÓN MEDIANTE UNA CORRIENTE DE FLUIDO DE HIDROCARBURO RICA EN AZUFRE A UNA COMBINACIÓN DE PUNTO DE MEZCLA/REACTOR/PUNTO DE INYECCIÓN" y contiene diecinueve (19) reivindicaciones, las cuales corresponden a las antiguas reivindicaciones 26 a 44 tal como fueron presentadas inicialmente ante ese despacho. Esta solicitud divisional está dirigida a un proceso de sulfoxidación que comprende principalmente proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección y proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre que se suministra a por lo menos dicha primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección, tal como se define tanto en el título como en las reivindicaciones indicadas.

Con el fin que se lleve a cabo este proceso, me permito adjuntar al presente memorial la siguiente documentación:

- Descripción y reivindicaciones correspondientes a la solicitud divisional B, junto con las respectivas figuras que se encuentran en el expediente original 10-131.116.
- Recibo de pago 47695420-3 de noviembre de 2012, correspondiente al valor de la tasa oficial por concepto de la presentación de la solicitud divisional en cuestión.

Así mismo, solicito muy amablemente a esa Superintendencia tener en cuenta el Protocolo 17.398 en relación con los poderes y demás documentos legales que se requieran para las dos solicitudes divisionales.

Adicionalmente, considerando las disposiciones del artículo 36 de la Decisión 486, muy amablemente solicito a ese despacho que las solicitudes divisionales presentadas se beneficien de las fechas de presentación de la prioridad de la solicitud inicial, es decir, de la prioridad US 61/039,619 del 26 de marzo de 2008.

Finalmente, me permito aclarar que ninguna de las solicitudes divisionales involucra una ampliación de la divulgación contenida en la solicitud inicial.

Ahora bien, el solicitante procede a dar respuesta a las objeciones realizadas por el examinador en su concepto técnico para la solicitud principal (madre), a lo cual se permite manifestar:

3. Modificaciones a la solicitud

En primer lugar, considerando las disposiciones del artículo 34 de la Decisión 486 para que el solicitante pueda modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, me permito adjuntar a este memorial nueva descripción y nuevo capítulo reivindicatorio en los cuales se realizaron las siguientes modificaciones:

- Se modificó el título de la invención por "MÉTODO DE SULFOXIDACIÓN QUE UTILIZA UN CATALIZADOR QUE COMPRENDE UN COMPUESTO METÁLICO $M_mO_m(OR)_n$ " de acuerdo con la materia definida en las nuevas reivindicaciones.
- Así mismo, se modificó todo el capítulo reivindicatorio con el fin de eliminar todos los términos que pueden ser considerados como imprecisos o generales y así definir específicamente la invención que se desea proteger.

Con relación a las modificaciones anteriormente mencionadas, el solicitante manifiesta que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la solicitud en estudio y se realizaron con el fin de superar las objeciones de claridad, unidad de invención y nivel 10-131.116

inventivo, planteadas por el examinador en el oficio para el cual se está presentando respuesta.

2. **Cumplimiento de los requisitos de patentabilidad**

a. **Claridad de las reivindicaciones**

Con relación a la claridad de las reivindicaciones de la solicitud definida en el artículo 30 de la Decisión 486, me permito indicar que mediante las modificaciones realizadas en el capítulo reivindicatorio quedan subsanadas la totalidad de las objeciones planteadas por el examinador en el oficio 15447, tomando en consideración el hecho que las nuevas reivindicaciones 1 a 23 definen un método de sulfoxidación que es novedoso e inventivo en el estado de la técnica.

De otra parte, el examinador objetó el uso del término "*preferentemente*" toda vez que el mismo es considerado como impreciso y ni define la invención, a lo cual el solicitante manifiesta que dicha expresión simplemente es utilizada para indicar que un rango específico de uno general, es preferido para la invención, pero en ningún momento esta expresión pretende alejar al experto en la materia o al lector de la invención a proteger, sino que por el contrario lo que se desea es limitar el alcance de la misma definiendo el rango **preferido**, hecho que ha sido utilizado por mucho tiempo y ha sido aceptado en una pluralidad de casos por esa Superintendencia sin objeciones.

En consecuencia, el solicitante establece que las nuevas reivindicaciones 1 a 23 cumplen con el requisito de claridad tal como se encuentra definido en el artículo 30 de la Decisión 486 y definen materia que es clara para una persona versada en la materia.

b. **Unidad de invención**

Con relación al cumplimiento del requisito de unidad de invención definido en el artículo 25 de la Decisión 486, el solicitante manifiesta que gracias a las modificaciones realizadas a la solicitud relacionadas con las solicitudes divisionales y que se definen en el punto 2 del presente memorial, la presente solicitud principal (madre) cumple con el requisito de unidad de invención, al igual que las respectivas solicitudes divisionales, toda vez que cada una de éstas define un único concepto inventivo común, siguiendo las recomendaciones realizadas por el examinador en su concepto técnico.

c. **Nivel inventivo**

Con relación al cumplimiento del requisito de nivel inventivo, el examinador indicó en el 10-131.116 .

oficio 15447 que las antiguas reivindicaciones 1, 2, 3, 6, 8, 9, 13, 15, 16, 24, y 25 de la presente solicitud carecen de novedad a la luz de los documentos D1 (US 2006180501) y D2 (US 4374949), donde dichas anterioridades enseñan *"un método de desulfuración para derivados de tiofeno contenidos en hidrocarburos"* y *"una composición y proceso para producir una resina de poliéster de color verde en presencia de catalizadores de titanid"*, respectivamente.

De este modo, me permito indicar que el artículo 18 de la Decisión 486 establece que *"Se considerará que una invención tiene nivel inventivo, si para una persona del oficio normalmente versada en la materia técnica correspondiente, esa invención no hubiese resultado obvia ni se hubiese derivado de manera evidente del estado de la técnica"*.

Así las cosas, teniendo en cuenta las disposiciones del artículo 18 y lo indicado por el examinador en su concepto técnico con relación a los documentos D1 y D2, el solicitante desea manifestar que no existe ninguna motivación para combinar las enseñanzas de dichas anterioridades, considerando que para que haya falta de nivel inventivo por parte de la presente invención debe haber algún tipo de motivación para combinar las referencias y esta combinación debe enseñar todos y cada uno de los elementos de la invención divulgada. En este caso, un experto en la materia no estaría motivado a combinar las enseñanzas de D1 con D2 dado que la química y el mecanismo de reacción no son el mismo o siquiera similar en su naturaleza. D1 enseña que los catalizadores de óxido de metal son utilizados para absorber compuestos que contienen sulfuro una vez ellos se han oxidado por medio de un agente de oxidación. D2, sin embargo, falla en enseñar o sugerir (y por lo tanto falla en motivar a un experto en la materia) el uso del catalizador de policondensación de titanio, introducido para remover el alcohol y el exceso de agua después del paso de esterificación de D2, con el propósito de absorber compuestos que contienen sulfuro. Tampoco existe ninguna enseñanza o sugerencia en D2 que dichos catalizadores de Ti son siquiera capaces de absorber compuestos que contienen sulfuro. Así, debido a que D2 no enseña o sugiere que el catalizador de policondensación de Ti es capaz de absorber compuestos que contienen sulfuro, se puede declarar que un experto en la materia carece de motivación para reemplazar el catalizador de óxido de metal de D1 con el catalizador de Ti de D2 con el propósito de absorber sulfuro como se describe en el documento D1.

Adicionalmente, cabe resaltar el hecho que hay falta de motivación de combinar D1 y D2, dado que estas anterioridades deben enseñar todos y cada uno de los elementos de la invención reivindicada por el solicitante, de forma individual con el fin de anticiparla. Así, ninguno de los documentos D1 o D2 enseña todos los elementos de la invención reclamada definida en el nuevo capítulo reivindicatorio.

D1 específicamente falla en enseñar un catalizador compuesto de la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$, por el contrario D1 simplemente enseña un catalizador de óxido de metal. Los óxidos de metal tienen una fórmula parecida a M_mO_n en donde m y n son enteros independientes. Por lo tanto, debido a que no se enseña o sugiere un catalizador con la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$, todos y cada uno de los elementos de las reivindicaciones no se enseñan y por lo tanto no se anticipan en el estado del arte.

D2 también falla en enseñar todos y cada uno de los elementos de la invención reivindicada. En particular, D2 falla en enseñar una corriente de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto de sulfuro, un agente oxidante, poner en contacto un hidrocarburo con un agente oxidante en presencia de un catalizador con la fórmula $M_mO_m(OR)_n$ lo que resulta en la oxidación de por lo menos un compuesto de sulfuro. Debido a que todos estos elementos no se enseñan en D2, dicho documento también falla en anticipar la invención reivindicada.

De este mismo modo, aún si el examinador determina que hay motivación de combinar D1 y D2, la combinación propuesta de las anterioridades falla en enseñar todos y cada uno de los elementos de las limitaciones en la reivindicación. La combinación propuesta de D1 con D2 falla en mencionar un agente de transferencia de fase o solvente. La combinación propuesta de las referencias también falla en divulgar cualquier forma de un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV). Además, la combinación propuesta de D1 y D2 falla en enseñar un catalizador de metal con la fórmula $M_mO_m(OR)_n$ que se incorpora en el polímero como tal. D1 simplemente enseña la absorción de un catalizador de óxido de metal a los productos de sulfona que se desean remover, el catalizador de D1 no se incorpora en el núcleo de hidrocarburo como se reivindica en la presente invención. D2 también falla en enseñar dicha incorporación en el núcleo del polímero. Así, D2 únicamente enseña el uso de un catalizador de éster de alquilo de titanio para remover agua y productos de alcohol de esterificación. D2 divulga un catalizador de óxido de Hierro que se incorpora en el núcleo del poliéster recientemente formado, pero el catalizador no tiene la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$. Por lo tanto, teniendo en cuenta que la combinación de D1 y D2 propuesta por el examinador en su concepto técnico falla en enseñar estos elementos reclamados por el solicitante, el solicitante afirma que las antiguas reivindicaciones 2 a 10 y 18 a 25 cumplen los requisitos de patentabilidad.

Ahora bien, el solicitante manifiesta que D2 no es un documento análogo y por lo tanto, no debe ser combinado con D1. La combinación propuesta por el examinador de las referencias D1 y D2 falla en establecer un caso de obviedad, toda vez que el documento D2 no es considerado como estado del arte relevante para la presente invención. Con el fin que una referencia sea análoga, ésta debe estar en el mismo campo técnico de la invención o ser razonablemente pertinente al problema dirigido por el inventor. Así,

primero, el documento D2 no está en el mismo campo técnico de la presente invención, toda vez que la invención del solicitante se aplica al campo de sintetizar catalizadores de sulfoxidación y reacciones de sulfoxidación de catalizador para remover sulfuro de corrientes de hidrocarburo. Por el otro lado, D2 se relaciona con la formación de resinas de poliéster a través de un proceso de dos pasos de esterificación y policondensación, lo que resulta en resinas de poliéster de color verde.

En segundo lugar, D2 falla en ser razonablemente pertinente al problema abordado por el inventor, toda vez que la presente invención remueve compuestos de sulfuro de hidrocarburos a través del uso de sulfoxidación y un catalizador de metal lo cual facilita la remoción del sulfuro de los hidrocarburos, mientras que D2 no está relacionado con el mecanismo de acción de sulfoxidación y remoción de sulfuro de todo el hidrocarburo. D2 enseña la formación de resinas de poliéster a través de un proceso de dos pasos, donde el primer paso es esterificación que hace una reacción de un ácido con un alcohol para formar un ester y agua. El segundo paso es policondensación en donde el agua y alcohol se retiran permitiendo de este modo que las uniones de ester formen un poliéster.

Además, llamamos la atención del examinador al hecho que el catalizador divulgado en D2 falla en actuar en una forma análoga como el catalizador descrito por el solicitante, y por lo tanto, no es considerado como combinable con D1. D2 específicamente enseña el uso de un ester que contiene Fe (hierro) preparado por esterificación. El hierro se une con el ácido utilizado en el proceso de esterificación por medio de deshidratación, lo que resulta en un ester que contiene hierro. El siguiente paso de D2 es llevar a cabo una reacción de condensación en donde un compuesto de titanio cataliza la reacción de policondensación removiendo de este modo el alcohol utilizado para formar el ester y los subproductos de agua del paso de esterificación. A diferencia del catalizador de metal de la presente invención con la fórmula química $M_mO_m(OR)_n$ la cual actualmente incorpora el metal del catalizador en la química de vinculación del hidrocarburo mientras que el sulfuro se oxida y se remueve, el compuesto de Ti utilizado en la reacción de policondensación de D2 actualmente no se vincula en el núcleo del poliéster, por el contrario, el ester original que contiene hierro permanece parte del polímero que forma uniones de ester con otras moléculas de ester que contienen fierro, formando así un poliéster que contiene hierro (ver párrafo [000101] que divulga un ejemplo con bis(glicerol)oxotitanio(IV) unido a la superficie de soporte o núcleo de un polímero). Claramente es claro que el comportamiento del catalizador de titanio en D2 no es análogo al catalizador de metal enseñado por el solicitante, debido a que el catalizador de titanio no se enseña D2 que sea capaz de remover compuestos de sulfuro oxidados, únicamente alcohol y agua. Por lo tanto, debido a que el catalizador de D2 falla en ser razonablemente pertinente al problema abordado por el inventor relacionado con la remoción de sulfuro de hidrocarburos, el catalizador de titanio de D2 no es análogo y no debe ser combinable con

el documento D1.

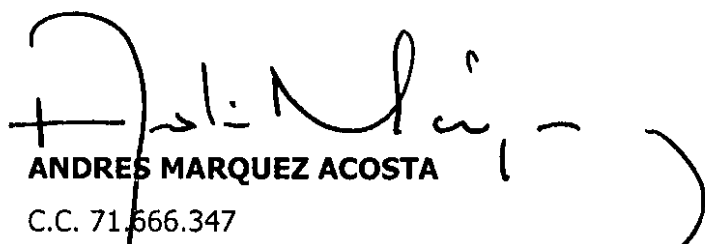
Así las cosas, una persona versada en la materia no se vería motivada a combinar las enseñanzas de los documentos D1 y D2, y por lo tanto, la presente invención cumple con el requisito de novedad tal como se encuentra definido en el artículo 18 de la Decisión 486, toda vez que presenta una serie de ventajas y soluciones a un problema existente en el estado del arte que no se había solucionado con ningún documento en el arte previo.

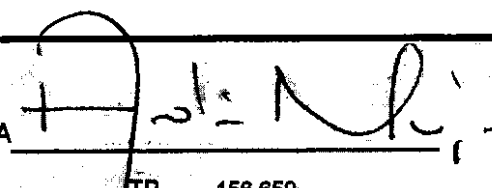
Finalmente, el solicitante considera conveniente mencionar a esa Superintendencia que la presente invención ha sido emitida como patente en varios países, donde se realizó un análisis de patentabilidad similar al realizado por ese despacho, dentro de los que se encuentran Algeria (Patente 7449), Aruba (Patente 01090325) y Nigeria (Patente NGC2010652) y se ha recibido notificación de concesión en Estados Unidos y Rusia.

En conclusión, me permito establecer que debido a las modificaciones enunciadas en el punto 1 del presente memorial y los argumentos expuestos anteriormente, la presente solicitud cumple cabalmente con los requisitos de claridad, unidad de invención y nivel inventivo respecto al método de sulfoxidación, expuesto en las nuevas reivindicaciones 1 a 23.

Por lo tanto, solicito a ese despacho reconocer estos requisitos y conceder el privilegio de patente de modelo de utilidad a la solicitud de mi mandante.

Señor Superintendente,


ANDRES MARQUEZ ACOSTA
C.C. 71.666.347
TP 156.659

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		Espacio reservado para el adhesivo de radicación	
FORMULARIO ÚNICO DE CONVERSIÓN, DIVISIÓN Y FUSIÓN DE SOLICITUDES			
1 SOLICITUD DE: ☒ Conversión ☐ División ☐ Fusión			
☐ Patente de Invención ☒ Patente de Modelo Utilidad ☐ Registro de Diseño Industrial ☐ Esquemas de Trazado para Circuitos Integrados			
2 SOLICITANTE	Nombre: AUTERRA, INC. Dirección: 10 HERMES ROAD MALTA, NEW YORK, 12020 U.S.A. Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS Lugar de Constitución: ESTADOS UNIDOS Teléfono: Fax: E-mail:		IDENTIFICACIÓN ☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☒ Otro Cúal <u>CERTIFICATE OF INCORPORATION</u> Número _____
	Nombre: ANDRES MARQUEZ ACOSTA Dirección: CALLE 11B Nro 41-53 LOMA LALINDE, MEDELLIN, COLOMBIA Teléfono: 604 04 50 Fax: 604 04 50 E-mail: amarquez@contextointelectual.com En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sírvase indicar el numero de radicación (del poder). _____		IDENTIFICACIÓN ☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cúal _____ Número <u>71.666.347</u> TP <u>156.659</u>
4 CONVERSIÓN	5 DIVISIÓN	6 FUSIÓN	
Expediente No.: <u>10-131116</u>	Expediente No.: _____	Expediente No.: _____	
De: <u>MODELO DE UTILIDAD</u>	No. de divisionales: _____	Expediente No.: _____	
A: <u>PATENTE DE INVENCIÓN</u>	_____	_____	
7 Comprobante de pago No. <u>47695421-4</u> Fecha _____			
8 Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa. ☐ Poderes, si fuere el caso. ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de la persona jurídica peticionaria, en cuanto no estén inscritas en alguna Cámara de Comercio Colombiana. ☐ Copia de la solicitud divisional.			
9 NOMBRE <u>ANDRES MARQUEZ ACOSTA</u> FIRMA  C.C. <u>71.666.347</u> TP <u>156.659</u>			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página			

MÉTODO DE SULFOXIDACIÓN Y REACTIVO DE SULFOXIDACIÓN CATALÍTICA CON CATALIZADOR QUE COMPRENDE UN COMPUESTO METÁLICO $M_mO_m(OR)_n$

CAMPO TÉCNICO

La divulgación se refiere generalmente a compuestos catalizadores, procesos catalíticos, y métodos para sintetizar compuestos catalíticos. Específicamente, la divulgación se refiere a reacciones de sulfoxidación, catalizadores para sulfoxidación, métodos de síntesis de catalizadores de sulfoxidación, y sistemas y métodos de reacciones de sulfoxidación catalítica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Existe actualmente una necesidad mundialmente reconocida para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburo como los combustibles de gasolina y diesel. La reducción de azufre en dichas corrientes de hidrocarburo puede mejorar sumamente la calidad del aire debido al impacto negativo que tiene el azufre en el rendimiento de los componentes sensibles al azufre tales como los convertidores catalíticos automotrices. La presencia de óxidos de azufre en el escape de motor automotriz puede inhibir y eventualmente envenenar los catalizadores de metal noble en los convertidores catalíticos y la emisión de aquellos óxidos de azufre pueden tener un impacto negativo en el medio ambiente. Las emisiones de los convertidores catalíticos ineficientes o envenenados contienen niveles de muchos otros materiales no deseados, tales como: hidrocarburos sin combustión sin metano, óxidos de nitrógeno, y monóxido de carbono. Dichas emisiones pueden ser fotoconvertidas mediante la luz solar generando ozono a nivel del suelo, conocido además como smog.

Las gasolinas térmicamente procesadas tales como, por ejemplo, gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente (en adelante referidas en forma colectiva como "gasolina desintegrada") contienen, en parte, olefinas, aditivos aromáticos, azufre, y compuestos que contienen azufre. Dado que la mayoría de gasolinas, tales como, gasolinas automotrices, gasolinas para carreras, gasolinas para aviación, gasolinas para botes, y similares contienen mezclas de, por lo menos en parte, gasolina desintegrada, la reducción del azufre en la gasolina desintegrada facilitará inherentemente la reducción de los niveles de azufre en la mayoría de gasolinas, incluyendo: gasolinas automotrices, gasolinas para carreras, gasolinas para aviación, gasolinas para botes, y similares.

Existe un reconocimiento público creciente de que la gasolina con bajo contenido de

azufre reduce las emisiones automotrices y mejora la calidad del aire. De este modo, las reglas de la US Environmental Protection Agency (Agencia Estadounidense para la Protección del Medio Ambiente) se han centrado hasta la fecha en el nivel requerido de la reducción, las áreas geográficas que necesitan de gasolina con bajo contenido de azufre, y el marco temporal para la implementación.

Como el problema sobre el impacto de la contaminación automotriz del aire continua, queda claro que se requerirá un esfuerzo adicional para reducir el nivel de azufre en los combustibles automotrices. En el 2008, los estándares de la US Environmental Protection Agency requerirán efectivamente que toda mezcla de gasolina vendida en los Estados Unidos de Norteamérica cumpla un nivel de azufre de 30-ppm.

Además de la necesidad de estar en condiciones de producir combustibles automotrices con bajo contenido de azufre, existe además la necesidad de implementar los sistemas y procesos que tendrán un mínimo efecto en el contenido de olefina de dichos combustibles para mantener el número de octanaje (tanto el número de octanaje de investigación como del motor). Dichos sistemas y procesos serían convenientes puesto que la saturación de las olefinas afecta grandemente el número de octanaje. Dicho efecto adverso en el contenido de la olefina se debe generalmente a las graves condiciones normalmente empleadas, tales como durante la hidrosulfuración, para remover los compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, tiofenos, benzotiofenos, alquil tiofenos, alquilbenzotiofenos, alquil dibenzotiofenos y similares) que son algunos de los compuestos más difíciles que contiene azufre para remover de la gasolina desintegrada. Además, existe la necesidad de evitar sistemas y procesos en donde las condiciones sean tales que el contenido aromático de la gasolina desintegrada se pierda a través de la saturación. De este modo, existe la necesidad que los sistemas y procesos logren la desulfuración y mantengan el número de octanaje.

Sin embargo, los actuales procesos pueden tener efectos adversos en el contenido de olefina que generalmente se puede deber a las graves condiciones normalmente empleadas, tales como durante la hidrosulfuración, para remover los compuestos tiofénicos (tales como, por ejemplo, tiofenos, benzotiofenos, alquil tiofenos, alquilbenzotiofenos, alquil dibenzotiofenos y similares).

Al remover el azufre de los combustibles de diesel mediante hidrodesulfuración, el número de cetano es típicamente mejorado; sin embargo existe un gran costo en el consumo de hidrógeno, puesto que el hidrógeno es consumido tanto por las reacciones de hidrodesulfuración e hidrogenación aromática.

Además de la necesidad de remover el azufre de las gasolinas desintegradas, existe además la necesidad de que la industria del petróleo reduzca el contenido de azufre en los combustibles de diesel. En general, es mucho más difícil remover el azufre del combustible de diesel en comparación con la gasolina. Además, la alta presión y la alta temperatura requeridas por la hidrodesulfuración requieren una costosa infraestructura de equipo de capital y un alto costo operativo para alcanzar los niveles bajos de azufre decretados.

De este modo, existe la necesidad de un sistema y proceso de desulfuración sin un consumo significativo de hidrógeno para proporcionar un proceso más económico para el tratamiento de las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel.

Algunos catalizadores de la técnica anterior incluyen ácidos ásperos, tales como ácido sulfúrico, que son difíciles de separar de la mezcla de reacción y tienen una conversión incompleta demostrada de componentes de reacción deseados. Los catalizadores de metal de transición son típicamente más fáciles de separar de la mezcla de reacción debido a sus propiedades físicas y químicas sustancialmente diferentes. Los catalizadores heterogéneos de estado sólido son particularmente fáciles de separar de las mezclas de reacciones líquidas y gaseosas.

Como resultado de la falta de éxito en proporcionar un proceso exitoso y económicamente factible para la reducción de los niveles de azufre en las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel combinado con el hecho de que los suministros de aceite crudo están desarrollando más acidez (rico en azufre) cada día, es evidente que existe una necesidad de mejores sistemas catalizadores y procesos para la desulfuración de dichas corrientes de hidrocarburo que tengan un mínimo efecto en los niveles de octano mientras se logra altos niveles de remoción de azufre.

De este modo, existe la necesidad de un proceso de desulfuración catalítica que sea económico y eficiente para el tratamiento de corrientes de hidrocarburo que contienen azufre, por ejemplo, crudo y destilados de aceite crudo.

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

Un primer aspecto de la divulgación se refiere al método de asulfoxidación que comprende: proporcionar una corriente de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto de azufre; proporcionar un oxidante; proporcionar un catalizador que comprende un compuesto metálico representado por la fórmula general $MmOm(OR)_n$; y contactar la corriente de hidrocarburo con el oxidante en presencia del catalizador, dando como resultado la oxidación de por lo menos un compuesto de azufre.

Un segundo aspecto de la divulgación se refiere a una composición catalizadora apolimérica preparada mediante la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV), en donde Q y Q' comprenden cada uno independientemente un isocianato, anhídrido, sulfonil haluro, bencil haluro, haluro de ácido carboxílico, haluro de ácido fosforilo, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OH pendiente del catalizador, y en donde R comprende un grupo de enlazamiento.

Un tercer aspecto de la divulgación se refiere a un reactivo de sulfoxidación catalítico que comprende: un agente/solvente de transferencia de fase; un catalizador que comprende un complejo metálico representado por la fórmula general $M_mOm(OR)_n$ disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase; y un oxidante disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.

Un cuarto aspecto de la divulgación se refiere a un proceso de sulfoxidación A que comprende las etapas de: proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre; suministrar la corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar un oxidante; suministrar el oxidante a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; mezclar el oxidante con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección para producir una mezcla; proporcionar una corriente de fluido prótico polar; proporcionar un catalizador; combinar la mezcla con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la etapa de combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar por lo menos una primera combinación de separador/secador; transferir la corriente de mezcla desde por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección a por lo menos una primera combinación de separador/secador; separar por lo menos una primera corriente del producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar húmeda; secar la corriente de fluido prótico polar húmeda en la primera combinación de separador/secador; devolver la corriente de fluido prótico polar seca al primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar por lo menos un segundo reactor; transferir la corriente de hidrocarburo rica en azufre al segundo reactor; calentar la corriente de hidrocarburo rica en azufre en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda

corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente, de coque enriquecido con azufre; proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador; combinar las dos corrientes sustancialmente libres de azufre en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador, y separar la combinación resultante en una corriente de producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Las características de la divulgación se establecen en las reivindicaciones que se acompañan. La divulgación misma, sin embargo, será entendida en referencia a la siguiente descripción detallada de las realizaciones ilustrativas al leerse en conjunto con los dibujos que se acompañan, en donde:

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de una realización del proceso de sulfoxidación, de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 2 es un diagrama que ilustra las estructuras moleculares típicas de los compuestos organosulfurados encontrados en los productos de petróleo.

La Figura 3 es una representación gráfica de un mecanismo de oxidación convencional anterior.

La Figura 4 es una representación gráfica del mecanismo de sulfoxidación catalizado con ácido de Lewis de la presente divulgación.

La Figura 5 es una representación gráfica de varias reacciones químicas representativas que se pueden presentar en los grupos hidroxilo del catalizador de la presente divulgación.

Las Figuras 6A1-3 son representaciones gráficas del catalizador de la presente divulgación en una superficie de una perla de poliestireno modificado, con tres funcionalidades de enlazador reactivo comercialmente disponibles, que interactúan de una manera para enlazar el catalizador de titanio con la superficie de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 6B es una representación gráfica generalizada de la estructura del catalizador de titanio enlazado en la superficie, como se describe en 6A1-3 en una forma general, en donde el enlazador puede ser cualquier enlazador que experimenta una reacción química con la fracción de hidroxilo del catalizador, de modo que produce una fracción química conectada con poliestireno.

La Figura 6C es incluso una representación gráfica más general de un catalizador de enlazado con la superficie de la presente divulgación, en donde la superficie puede ser cualquier otra superficie, que tenga un enlazador reactivo químico que también puede reaccionar con la fracción de hidroxilo de una manera similar que las descritas en 6A1-3.

La Figura 6D es incluso una representación gráfica más generalizada de la presente divulgación de un catalizador enlazado con la superficie, en donde la fracción hidroxilo del catalizador de la presente divulgación puede estar conectada de cualquier forma química a una superficie.

La Figura 7 es una representación gráfica de la estructura generalizada de un catalizador polimérico representativo de la presente divulgación, en donde el grupo definido como enlazador puede ser una fracción química que puede reaccionar con las funcionalidades de hidroxilo del catalizador de la presente divulgación, de modo que con esto se forma una estructura de cadena alternativa.

La Figura 8 es una fotografía de un catalizador funcionalizado de isocianato de poliestireno que muestra las especies químicas de titanio reaccionadas en la superficie de las esferas de poliestireno de acuerdo con la presente divulgación.

La Figura 9 es una fotografía de una variante posible del catalizador integrado en el soporte polimérico de acuerdo con la Figura 7.

La Figura 10 es una representación gráfica de un mecanismo de reacción indiscriminado de olefinas que perácidos de acuerdo con los reactivos de sulfoxidación previos.

La Figura 11 es un diagrama de flujo del proceso de una realización alternativa de un proceso de sulfoxidación de acuerdo con las realizaciones de la presente divulgación.

La Figura 12 es una ilustración gráfica de los experimentos cinéticos químicos realizados de acuerdo con la presente divulgación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Si bien esta divulgación contiene muchos detalles específicos, deberá entenderse que se pueden hacer varios cambios y modificaciones sin apartarse del ámbito de la tecnología aquí descrita. El ámbito de la tecnología no deberá interpretarse de forma alguna como limitada al número de componentes constituyentes, la concentración de componentes

constituyentes, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, la temperatura empleada, el orden de combinación de los constituyentes de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como ejemplos. Las representaciones y esquemas aquí mostrados están destinados para propósitos ilustrativos y de ninguna manera deberán interpretarse como limitantes en el número de componentes constituyentes, la conectividad, las etapas de reacción, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, el orden de las etapas de reacción de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como una ayuda para el entendimiento. Los ejemplos aquí descritos se refieren a la remoción de azufre de las corrientes de hidrocarburo y se refieren a los catalizadores apropiados para usar en la desulfuración oxidativa de las corrientes de fluido de aceite crudo, combustibles de diesel, y gasolinas desintegradas (por ejemplo, gasolina térmicamente procesada tal como la gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente). Además, los ejemplos aquí descritos se refieren a métodos para la remoción de compuestos de azufre a partir de corrientes de fluido de gasolina desintegrada y combustibles de diesel empleando catalizadores metálicos.

En general, "sustituido" según se usa aquí se refiere a un grupo alquilo, cicloalquilo, cicloalquilalquilo, heterociclilo o heterociclilalquilo, como se define más adelante (por ejemplo, un grupo alquilo) en el que uno o más enlaces con un átomo de hidrógeno allí contenido se remplazan mediante un enlace con átomos sin nitrógeno o sin carbono. Los subgrupos sustituidos incluyen además grupos en los que uno o más enlaces con un(unos) átomo(s) de carbono o hidrógeno se remplazan mediante uno o más enlaces, incluyendo enlaces dobles o triples, con un heteroátomo. De este modo, un grupo sustituido será sustituido con uno o más sustituyentes, salvo que se especifique lo contrario. En algunas realizaciones, un grupo sustituido está sustituido con 1, 2, 3, 4, 5 ó 6 sustituyentes. Ejemplos de grupos sustituyentes incluyen: halógenos (es decir, F, Cl, Br e I); grupos hidroxilos, alcoxi, alquenoxi, heterocicliloxi y heterociclilalcoxi; carbonilos (oxo); grupos carboxilos; ésteres; éteres; uretanos; alcoxilaminas; tioles; sulfuros; solfóxidos; sulfonas; sulfonilos; sulfonamidas; aminas; N-óxidos; isocianatos; cianatos; tiocianatos; nitro; nitrilos (es decir, CN); y similares.

Los grupos de anillo sustituido tales como los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarilo sustituidos incluyen además anillos y sistemas de anillo fusionado en los que un enlace con un átomo de hidrógeno es remplazado con un enlace con un átomo de carbono. Por lo tanto, los grupos cicloalquilo, arilo, heterociclilo y heteroarill sustituidos también pueden ser sustituidos con grupos alquilo o alquenilo sustituidos o instituidos como se define más adelante.

Los grupos alquilo incluyen grupos alquilo de cadena recta o ramificada que tienen de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono o, en ciertas realizaciones, de 1 a 8, 1 a 6, ó 1 a 4 átomos de carbono. Los grupos alquilo incluyen además grupos cicloalquilo como se define más adelante. Ejemplos de grupos alquilo de cadena recta incluyen aquellos con 1 a 8 átomos de carbono tales como grupos metilo, etilo, n- propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo y n-octilo. Ejemplos de grupos alquilo ramificados incluyen, pero sin limitación, grupos isopropilo, isobutilo, terc-butilo, neopentilo, isopentilo, y 2,2-dimetilpropilo. Los grupos alquilo sustituidos representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados más adelante.

Los grupos alquenilo incluyen grupos cicloalquilo de cadena recta o ramificada como se define anteriormente, excepto que por lo menos existe un enlace doble entre los dos átomos de carbono. De este modo, los grupos alquenilo tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono en algunas realizaciones, de 2 a 10 átomos de carbono en otras realizaciones, y de 2 a 8 en otras realizaciones. Los ejemplos incluyen, pero sin limitación vinilo, allilo, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$, $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, ciclohexenilo, ciclohexadienilo, butadienilo, pentadienilo y hexadienilo, entre otros. Los grupos alquenilo sustituidos representativos pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, mono-, di- o tri-sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos cicloalquilo son grupos alquil cíclicos tales como, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. En algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene 3 a 8 elementos de anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono de anillo fluctúa de 3 a 5, 3 a 6, ó 3 a 7. Los grupos cicloalquilo incluyen además sistemas de anillo mono-, bicíclico y policíclico. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces con grupos sin hidrógeno y grupos sin carbono como se define anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos incluyen además anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada como se define anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, 2,2-, 2,3-, 2,4-, 2,5- ó 2,6- grupos ciclohexilo disustituidos, que pueden ser sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos cicloalquilalquilo son grupos alquilo como se definen anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo es remplazado con un enlace con un grupo cicloalquilo como se define anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilalquilo tienen de 4 a 20 átomos de carbono, 4 a 16 átomos de carbono, y

típicamente 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las porciones de alquilo, de cicloalquilo o tanto de alquilo como cicloalquilo del grupo.

Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, di- o tri- sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados más adelante.

Los grupos arilo son hidrocarburos aromático cíclicos que no contiene heteroátomos. Los grupos arilo incluyen sistemas de anillo monocíclico, bicíclico y policíclico. De este modo, los grupos arilo incluyen, pero sin limitación, grupos fenilo, azulenilo, heptalenilo, bifenilenilo, indacenilo, fluorenilo, fenantrenilo, trifenilenilo, pirenilo, naftacenilo, crisenilo, bifenilo, antracenilo, indenilo, indanilo, pentalenilo, y naftilo. En algunas realizaciones, los grupos arilo contienen 6 a 14 átomos de carbono, y en otras de 6 a 12 o incluso, 6 a 10 átomos de carbono en las porciones de anillo de los grupos.

Aunque la frase "grupos arilo" incluye grupos que contienen anillos fusionados, tales como sistemas de anillo aromático-alifático fusionado (por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo, y similares), no incluye grupos arilo que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo o halo, enlazados con uno de los elementos anillos. Más bien, los grupos tales como toloilo están referidos como grupos arilo sustituidos.

Los grupos arilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más una vez. Por ejemplo, los grupos arilo monosustituidos incluyen, pero sin limitación, grupos 2-, 3-, 4-, 5- ó 6- fenilo o naftilo sustituidos, que pueden estar sustituidos con sustituyentes como los mencionados anteriormente.

Los grupos aralquilo son grupos alquilo como se definen anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se remplaza con un enlace con un grupo arilo como se define anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos aralquilo contienen 7 a 20 átomos de carbono, 7 a 14 átomos de carbono o 7 a 10 átomos de carbono. Los grupos aralquilo sustituidos pueden ser sustituidos en las porciones de alquilo, arilo o tanto alquilo como arilo del grupo. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero sin limitación, grupos bencilo y fenetilo y grupos alquilo (cicloalquilarilo) fusionados tales como 4-etil-indanilo. Los grupos aralquilo sustituidos representativos pueden ser sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los descritos anteriormente.

Los grupos heterocíclicos incluyen compuestos de anillo aromático (también referidos

como heteroarilo) y no aromáticos que contienen 3 o más elementos de anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo tal como, pero sin limitación, N, O y S. En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos incluyen 3 a 20 elementos de anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen 3 a 6, 3 a 10, 3 a 12 ó 3 a 15 elementos de anillo. Los grupos heterocíclicos abarcan sistemas de anillo insaturados, parcialmente saturados y saturados, tales como, por ejemplo, grupos imidazolilo, imidazolinilo e imidazolidinilo. Sin embargo, la frase "grupo heterocíclico" no incluye grupos heterocíclicos que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo, oxo o halo, enlazados con uno de los elementos de anillo. Más bien, estos están referidos como "grupos heterocíclicos sustituidos". Los grupos heterocíclicos incluyen, pero sin limitación, grupos aziridinilo, azetidinilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tiazolidinilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, dioxolilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, pirrolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, oxatiano, dioxilo, ditianilo, piranilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditianilo, dihidroditionilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizínilo, benzotriazolilo, bencimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditianilo, benzoxatianilo, benzotiazinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabencimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo, purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinolizínilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftalenilo, dihidrobenzotiazinilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxinilo, tetrahidroindolilo, tetrahidroindazolilo, tetrahidrobencimidazolilo, tetrahidrobenzotriazolilo, tetrahidropirrolopiridilo, tetrahidropirazolopiridilo, tetrahidroimidazopiridilo, tetrahidrotriazolopiridilo, y tetrahidroquinolinilo. Los grupos heterocíclicos sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que están 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6- sustituidos, o disustituidos con varios sustituyentes tales como los mencionados anteriormente e incluidos posteriormente, pero sin limitación, sustituciones de anillo fusionado, por ejemplo, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos son variantes de anillo fusionado del grupo benzotiofenilo mencionados anteriormente, y sus grupos heterocíclicos sustituidos representativos incluso adicionales pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que son 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6- sustituidos o disustituidos tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos heterociclilalquilo son grupos alquilo como se define anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo se reemplaza con un enlace con un

grupo heterocíclico como se define anteriormente. Los grupos heterociclilalquilo sustituidos pueden ser sustituidos en las porciones de alquilo, el heterociclilo o tanto alquilo como heterociclilo del grupo. Los grupos alquilo heterociclilo representativos incluyen, pero sin limitación, 4-etil-morfolinilo, 4-propilmorfolinilo, furan-2-il metilo, furan-3-il metilo, piridina-3-il metilo, tetrahidrofuran-2-il etilo, e indol-2-il propilo. Los grupos heterociclilalquilo sustituido representativos pueden estar sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos alcoxi son grupos hidroxilo (-OH) en los que el enlace con el átomo de hidrógeno es remplazado con un átomo de carbono de un grupo alquilo sustituido o insustituido como se define anteriormente. Ejemplos de grupos alcoxi lineales incluyen pero sin limitación metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, pentoxi, hexoxi y similares. Ejemplos de grupos alcoxi ramificados incluyen pero sin limitación isorpropoxi, secbutoxi, terc-butoxi, isopentoxi, isohexoxi y similares.

Ejemplos de grupos cicloalcoxi incluyen pero sin limitación ciclopropiloxi, ciclobutiloxi, ciclopentiloxi, ciclohexiloxi, y similares. Los grupos alcoxi sustituidos representativos pueden ser sustituidos una o más veces con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Las realizaciones aquí descritas se refieren a la remoción de azufre de las corrientes de hidrocarburo. Las realizaciones aquí descritas se refieren a catalizadores apropiados para usar en la desulfuración oxidativa de las corrientes de fluido de hidrocarburo de aceite crudo, combustibles de diesel, y gasolinas desintegradas (por ejemplo, gasolina térmicamente procesada tal como gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente) y destilados derivados de las mismas. Las realizaciones aquí descritas se refieren a sistemas y métodos para la remoción de compuestos de azufre de corrientes de fluido de gasolina desintegrada y combustibles de diesel empleando los catalizadores mencionados. Las realizaciones aquí descritas se refieren además a los productos de combustible y lubricantes derivados de las corrientes de fluido de hidrocarburo tratadas con catalizador descritas en la presente divulgación.

Las composiciones catalizadoras aquí descritas pueden comprender complejos metálicos. En algunas realizaciones, el complejo metálico puede estar representado por la fórmula $MmOm(OR)_n$, en donde M es un complejo metálico, tal como, por ejemplo, titanio o cualquier metal, incluyendo, pero sin limitación, renio, tungsteno, u otros metales de transición solos o en combinación que origina la conversión química de las especies de azufre, como se describe aquí. R es un grupo de carbono que tiene por lo menos 3 átomos

de carbono, en donde en cada ocurrencia R puede ser individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, o un heterocicilalquilo que contiene por lo menos un grupo OH. Los subíndices m y n pueden ser cada uno independientemente números enteros entre alrededor de 1 y aproximadamente 8. R puede ser sustituido con halógenos tales como F, Cl, Br e I. En algunas realizaciones, el alcóxido metálico comprende bis(glicerol)oxotitanio(IV), en donde M es Ti, m es 1, n es 2, y R es un grupo glicerol. Otros ejemplos de alcóxidos metálicos incluyen bis(etilenglicol)oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), y bis(sorbitol)oxotitanio(IV).

Los catalizadores aquí descritos pueden usarse solos o en combinación en las reacciones catalizadas aquí descritas en donde el metal M es cualquier metal que origina la conversión química de las especies de azufre, como se describe aquí.

Hay un aspecto aquí que puede comprender un complejo metálico conteniendo polímero. En algunas realizaciones, el complejo metálico conteniendo polímero puede estar representado gráficamente mediante las Figuras 6-9.

En algunas realizaciones, los catalizadores aquí descritos pueden estar contactados con una solución de fluido orgánico (tal como un hidrocarburo) o corriente conteniendo por lo menos un compuesto de azufre, en presencia de un oxidante (agente oxidante), dando como resultado que el catalizador cataliza la oxidación del compuesto de azufre, dando como resultado el compuesto de azufre oxidado que tiene una mayor solubilidad en la solución de catalizador que en el fluido de hidrocarburo. Ejemplos de fluidos orgánicos apropiados incluyen, pero sin limitación, gasolinas (incluyendo las gasolinas desintegradas como se describe anteriormente), combustible de diesel, aceites para reactor, aceites pesados, aceite crudo pesado y agrio, otros productos derivados típicos de los productos de refinería de petróleo e intermedios, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de dichos compuestos de azufre incluyen, pero sin limitación, alquiltios, tioles aromáticos, sulfuros aromáticos, sulfóxidos aromáticos, alquiltiofeno, tiofenos aromáticos, otros compuestos refractarios que contienen azufre, y combinaciones de los mismos.

Los catalizadores aquí descritos pueden ser utilizados en procesos de reacción bifásicos, en donde los compuestos de azufre son por lo menos parcialmente extraídos fuera del fluido orgánico y dentro de la fase acuosa, dando como resultado dejar el fluido de hidrocarburo como esencialmente libre de azufre o a una concentración de azufre reducida. Ejemplos de agentes/solventes de transferencia de fase apropiados incluyen

líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, ácido octenoico, ácido butenoico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácidos aromáticos sustituidos con alquilo, similares, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de oxidantes apropiados incluyen, pero sin limitación, O_3 , H_2O_2 , $NaOCl$, O_2 , aire, compuestos de permanganato, óxido nitroso, otros oxidantes apropiados que fácilmente reaccionan con el catalizador para hacer que la reacción de sulfoxidación se presente de acuerdo con la presente divulgación. El oxidante puede ser suministrado en forma de un sólido, un líquido o gas, y combinaciones de los mismos.

La reacción aquí descrita puede realizarse dentro del rango de temperatura desde alrededor de $20^\circ C$ a aproximadamente $90^\circ C$, tal como entre alrededor de $20^\circ C$ y aproximadamente $50^\circ C$. Las temperaturas de reacción mayores pueden acelerar la velocidad de reacción entre el compuesto de azufre y el oxidante. Los esquemas de reacción que usan temperaturas mayores de $90^\circ C$ pueden ser obstaculizados por una descomposición no productiva de algunos oxidantes, tales como peróxidos.

La concentración del catalizador puede estar en el orden de alrededor de 100,00% a 0,00004% por peso con respecto al azufre elemental, tal como desde alrededor de 110,00% a aproximadamente 0,0004% por peso con respecto al peso del azufre elemental. El catalizador puede estar presente en forma homogénea (tal como disuelto en un alcohol luego añadido a la fase prótica polar, por ejemplo) o en forma heterogénea (tal como un sólido, tal como en los casos en donde el catalizador tiene una baja solubilidad en el agente/solvente de transferencia de fase). Los catalizadores sólidos como se describen aquí pueden comprender cualquier forma apropiada que produzca una actividad catalítica eficiente. Por ejemplo, un catalizador puede comprender un complejo, un complejo agrupado, una mezcla de isómeros, un material nano-dimensional, un complejo metálico que contiene un polímero o una mezcla de los mismos. Los materiales nano-dimensionales pueden comprender nanopartículas del catalizador, en donde las nanopartículas pueden ser producidas mediante hidrólisis controlada. Las nanopartículas pueden ser sinterizadas después de la formación. Las nanopartículas así producidas pueden usarse como componentes de soluciones orgánicas, suspensiones y compuestos, y similares.

En algunas realizaciones, un fluido de hidrocarburo que contiene un compuesto de azufre puede ponerse en contacto con un agente/solvente de transferencia que contiene el catalizador, en presencia de un oxidante. El catalizador puede catalizar la oxidación del compuesto de azufre, dando como resultado su conversión en un compuesto que es soluble en el agente/solvente de transferencia, en donde el compuesto de azufre oxidado puede ser luego extraído y removido del fluido de hidrocarburo. El fluido puede estar en

contacto con la solución catalizadora en un proceso continuo o en un proceso por lotes. Por ejemplo, una corriente de hidrocarburo (conteniendo el compuesto de azufre) puede ponerse en contacto con la solución catalizadora en una posición dentro de un reactor de lecho fijo o en una posición para que un reactor de lecho de flujo durante un tiempo de permanencia suficiente permita que suceda la conversión (oxidación) del compuesto de azufre, seguido por la separación de la corriente de hidrocarburo esencialmente libre de azufre de la corriente catalizadora conteniendo ahora azufre. Las dos fases de separación pueden ser luego separadas y los materiales (tales como el catalizador y los solventes) pueden ser reciclados según se necesite.

La Figura 1 es un diagrama de flujo del proceso de una realización de un proceso de sulfoxidación tal como el descrito anteriormente. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido orgánico rico en azufre en el proceso en el punto de mezcla 1, en donde el fluido orgánico puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente. La fuente Q puede comprender un oxidante introducido en el sistema en el punto de inyección 10, en donde el oxidante puede comprender los oxidantes descritos anteriormente, en donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido orgánico en el punto de mezcla 1. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica en las realizaciones en donde el oxidante se produce mediante electrólisis.

La mezcla del punto de mezcla 1 puede combinarse con un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla bifásica de aceite-reacción, dando como resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2. El catalizador puede ser como el descrito anteriormente. El catalizador puede entrar en el reactor 2 en forma de un sólido o líquido, y puede ser transferido al reactor 2 desde el punto de mezcla 11. En algunas realizaciones, la mezcla realizada en los puntos de mezcla 1 y 11 puede realizarse en el reactor 2, y el reactor 2 puede ser un mezclador estático o un reactor de lecho fijo, un reactor de agitación continua, cuando el catalizador es un sólido, y las mezclas de reactivo son líquidas y otros métodos conocidos para realizar las reacciones bifásica catalíticas.

La corriente B bifásica de aceite-reacción puede ser transferida desde el reactor 2 al separador 3, en donde el extractante polar rico en azufre E puede ser separado del refinado e bajo en azufre (o esencialmente libre de azufre). El extractante E rico en azufre (comprendiendo compuestos de azufre oxidado y una solución catalizadora) puede ser transferido desde el separador 3 a una torre de destilación 4, en donde las cargas generales destiladas F (extractante sustancialmente puro, tal como un solvente) pueden separarse vía destilación desde los componentes pesados destilados G, en donde los componentes pesados destilados pueden comprender compuestos de azufre oxidados (tales como sulfotas orgánicas) y un catalizador. En ciertas realizaciones, el separador 3 y

la torre de destilación 4 pueden combinarse en una sola torre de destilación. Las cargas generales destiladas F pueden ser devueltas al punto de mezcla 11 o al separador 3. Las cargas generales destiladas F recirculadas al separador 3 pueden extraer además compuestos de azufre en el separador 3, dando como resultado un refinado E que es esencialmente libre de azufre. En algunas realizaciones, el extractante rico en azufre E puede representar aproximadamente 15% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B y el refinado C de bajo contenido de azufre (o esencialmente libre de azufre) puede representar aproximadamente 85% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B.

Los componentes pesados destilados G pueden ser transferidos al extractor 5, en donde el catalizador puede ser extraído a través de un proceso H usando la torre de destilación 6, y el solvente puede ser devuelto al extractor 5 mediante el proceso I. El concentrado catalizador K puede ser devuelto al punto de mezcla 11. Los restantes componentes pesados J que contienen sal ricos en azufre pueden ser transferidos desde el extractor 5 al extractor 7, en donde las sales pueden ser removidas a través de una salida de lavado N y devueltas al reactor 10. En donde el oxidante es NaOCl, el proceso en el extractor 7 puede comprender una extracción de sal, El extractor 7 puede comprender un lavado de solvente cuando se usan otros oxidantes. Se puede introducir agua en el extractor 7 a través de la entrada 1.

La corriente M pesada rica en azufre (por ejemplo, componentes orgánicos ricos en azufre) se puede transferir desde el extractor 7 hacia el reactor 8. El reactor 8 puede comprender un reactor de alta temperatura y puede utilizar un catalizador, tal como un catalizador de lecho sólido. En el reactor 8, los componentes pesados ricos en azufre pueden ser fraccionados catalíticamente en SO_2 y compuesto orgánicos, en donde el SO_2 puede ser removido del reactor 8 en la salida de SO_2 P en forma de un gas. Los compuestos orgánicos recuperados o producidos en el reactor 8 (por ejemplo, aceite, etc.) pueden ser transferidos desde el reactor 8 hacia el punto de mezcla 9 en donde los compuestos orgánicos O se mezclan con el refinado sustancialmente bajo de azufre C y pueden ser transferidos a la salida D de la corriente del producto de hidrocarburo de bajo contenido de azufre.

EJEMPLOS

Una posible realización de la Preparación de Bis(Glicerol) Oxotitanio(IV)

El oxidloruro de titanio (2 kilogramos (kg), Millenium Chernicals) se diluyó con agua desionizada 2 kg) Y luego se añadió a un frasco de fondo redondo de 20 litros (l)

conteniendo glicerina (2 kg). La mezcla se dejó agitar hasta que se consiguió un color pajizo. El frasco de fondo redondo de 20 l fue luego calentado a 50° C al vacío (-25 pulgadas de Hg) en un evaporador giratorio para remover el exceso de agua y ácido clorhídrico. Cuando no se notó ningún condensado líquido, el frasco fue recargado con agua (0.651) y se evaporó en forma giratoria para remover más el exceso de agua y ácido clorhídrico. Esto se repitió dos veces adicionales. Después de la evaporación final, el líquido viscoso de color pajizo fue pesado (2.64 kg) y se diluyó con metoxipropanol (0.85 kg) para reducir la viscosidad. Luego esto se neutralizó con trietilamina (3.3. kg, 33% de peso/peso en etanol). La solución neutralizada combinada fue luego refrigerada durante varias horas produciendo agujas tipo varillas de clorhidrato de trietilamina. EL clorhidrato de trietilamina se removió mediante filtración al vacío. El filtrado se añadió lentamente a acetona (70 L) haciendo que el producto se precipite en forma de un sólido blanco. Luego la acetona fue decantada y se obtuvo un residuo sólido blanquecino. El residuo sólido blanquecino fue luego lavado vigorosamente con hexanos (20 L) para producir un polvo blanco fino. El polvo se recolectó mediante filtración (> 63% producido en base a Ti). % de Ti calculado: 16.98. Análisis: 16.7; mp DSC (dec) 27° C; ESI-MS (modo positivo) 245 amu; ¹H-NMR (DMSO-d₆) 4.25 (br s, 4H), 3.45 (m, 2 H), 3.38 (m, 4H), 3.31 (m, 4 H).

Una Posible Realización de la Preparación de Complejos de Titanilo Polimérico

Se añadió dimetil sulfóxido (DMSO) a una botella de vidrio de 120-250 mL conteniendo una barra de agitación. Se añadió el monómero al DMSO, seguido por bis(glicerol)oxotitanio(IV), añadiendo en una proporción de mol de 1:1 respecto al monómero. La suspensión se calentó con agitación en un baño de agua fijado a 70° C durante 1-4 horas, tiempo después del cual la mezcla se convirtió en una solución transparente. Después de enfriar a temperatura ambiental, la mezcla se transfirió a un vaso de precipitados y el producto se precipitó usando 5X de acetona. Después de aproximadamente 10-20 minutos, el precipitado se recolectó mediante filtración al vacío y se secó durante toda la noche en un horno de vacío. Las producciones son aproximadamente 90+%.

Método General A:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 partes por millón (ppm) (aproximadamente 0.76 gramos de DBT disuelto en 8.33 gramos de tetralina). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo una alícuota medida de un

40% por peso de solución del catalizador de sulfoxidación de titanilo, bis(glicerol)oxotitanio(IV), en metanol y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante. Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). Las alícuotas de la fase de aceite fueron retiradas en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión del DBT. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General B:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 ppm (aproximadamente 0.76 gramos de DBT disuelto en 8.33 gramos de tetralina). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético y el catalizador sólido con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo luego una cantidad medida del oxidante. El baño calentado de circulación se usó para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM) típicamente fijado en 323 K (50° C). Las alícuotas de la fase de aceite fueron retiradas en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General C:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 ppm. Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético y una alícuota medida de 40% por peso de solución del catalizador en metanol y luego se añadió una cantidad medida del oxidante al aceite modelo en un reactor a presión revestido de vidrio. La reacción se calentó en un baño de circulación se usó para controlar la temperatura (± 0.1 K, J-KEM) típicamente fijado en 323 K (50° C). El tiempo de reacción comenzó con la presurización con aire. La reacción se detuvo en varios intervalos de tiempo y se analizó mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General D:

Se realizó la desulfuración oxidativa del diesel crudo (21100 ppm de azufre) combinando

ácido acético glacial y las alícuotas de la solución catalizadora de titanio (40% por peso en metanol) y peróxido de hidrógeno con el diesel en un reactor por lotes de vidrio. Se usó un baño calentado de recirculación para controlar la temperatura (323 K, ± 0.1 K) del reactor (J-KEM). Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400 revoluciones por minuto (rpm) durante 30-60 minutos. La fase de diesel se removió de la fase ácida usando un embudo separador de 1000-mL. Luego se extrajo el diesel tres veces con ácido acético glacial fresco. El ácido acético residual en el diesel se removió mediante evaporación giratoria. El contenido de azufre del diesel se monitoreó en cada etapa del proceso ODS usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XR.

Método General E:

Se preparó un aceite modelo disolviendo benzotiofenos (BT), 4- metildibenzotiofenos (MDBT), y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMBT) en tetralina (~500 ppm S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 40% de catalizador en una solución de MeOH y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H₂O₂). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión de los cuatro componentes de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General F:

Un aceite modelo se preparó disolviendo dibenzotiofeno (DBT) en tetralina (1- 2% de S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético (5x de fase de aceite) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo cantidades variadas de catalizador y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H₂O₂) (2-5.5 de equivalentes molares). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo de algunos experimentos y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de la conversión del componente de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General G

Se preparó un aceite modelo disolviendo DBT (72.4 mg, 0.39 mmoles), benzotiofeno (BT) (54.1 mg, 0.4 mmoles), 4-metildibenzotiofeno (4-DMBT) (81.0 mg, 0.41 mmoles), y 4,6-dimetilbenzotiofeno (DMBT) (78.5 mg, 0.37 mmoles) en decalina.

El experimento de oxidación se realizó combinando ácido acético (12 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 μ de un 40% por peso de la solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 2.8 gramos de 50% de solución de H_2O_2 (proporción de O:S de 26:1). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante media hora con las alícuotas extraídas en intervalos de 5, 15 Y 30 minutos (se dejó que suceda la separación de fase completa en cuyo momento se tomó una muestra y se anotó el tiempo). Los datos se muestran en la Figura 12 trazada en comparación con los resultados del ácido Tungstosfórico (TPA) (Yazu).

Ejemplos 1-18

Las reacciones se realizaron variando el volumen del catalizador (Vol.), el nivel de oxidante (Oxidante, concentración de H_2O_2), la resistencia al ácido (25% de ácido acético versus ácido acético glacial), y la temperatura (T) de acuerdo con el Método General A y se analizó el porcentaje de conversión (% de producción) después de 1 hora. El catalizador fue una solución de metanol de bis(glicerol)oxotitanio(IV). El volumen de ácido estaba entre alrededor de 8.35 y aproximadamente 8.37 g. La cantidad de oxidante era aproximadamente 2.80 g. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 1.

ci- clo	Ácido	Vol.	Oxidante	T	% producción
2	25% acético	10 μ l	H_2O_2 (25%)	50°C	16.6
4	Ácido acético glacial	10 μ l	H_2O_2 (25%)	50°C	40.9
6	25 acético	10 μ l	H_2O_2 (25%)	50°C	1.9
8	Acido acético glacial	10 μ l	H_2O_2 (25%)	50°C	100
10	25 acético	10 μ l	H_2O_2 (50%)	50°C	1.4
12	Ácido acético glacial	10 μ l	H_2O_2 (50%)	50°C	96.4

14	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	3.6
16	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
17	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
18	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
1	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
3	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	3.9
5	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0.2
7	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	28.3
9	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
11	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	9
13	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.3
15	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	89.8

Tabla 1

Ejemplo 19:

El ejemplo 16 (anterior) fue repetido trazando alícuotas para el análisis a intervalos de 10 minutos durante 4 minutos. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 2:

Tiempo (minutos)	% Conversión
10	63.4
20	98.8
30	100
40	100

Tabla 2

Ejemplo 20:

El ejemplo 19 (anterior) fue repetido excepto que la velocidad de rotación fue duplicada desde alrededor de 200 rpm a aproximadamente 400 rpm. Para las reacciones aquí descritas, la velocidad de mezcla de las reacciones puede optimizarse para producir un

intermezclado máximo del reactivo. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 15 y 25 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 3.

Tiempo (min)	% Conversión
5	50.6
15	99.2
25	100

Tabla 3

Ejemplo 21:

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que la proporción de masa del ácido acético a la tetralina se duplicó. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 10, y 12 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 4.

Tiempo (min)	% Conversión
5	99.3
10	100
12	100

Tabla 4

Ejemplo 22

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que la concentración del peróxido de hidrógeno se redujo a 3 equivalentes de mol con respecto a DBT. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 15 y 25 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 5.

Tiempo (min)	% Conversión
5	84.4
15	100

25	100
----	-----

Tabla 5

Ejemplo 23:

El ejemplo 20 (anterior) fue repetido excepto que se usó aire como el oxidante a presión ambiental de acuerdo con el Método General C. Después de 87 horas, la reacción alcanzó 0.6% de conversión.

Ejemplo 24:

El ejemplo 23 (anterior) fue repetido excepto que se usó aire como el oxidante en 150 psi de acuerdo al Método General C. Después de 1 hora, la reacción alcanzó 0.6% de conversión.

Ejemplos 25-41:

Las reacciones se realizaron variando la cantidad del volumen del catalizador (peso), el nivel del oxidante (Oxidante, concentración de H₂O₂), resistencia al ácido (25% de ácido acético versus ácido acético glacial), y temperatura (T) de acuerdo con el Método General B y se analizó para la conversión porcentual (% de producción) después de 1 hora. La temperatura RT representa la temperatura ambiental, aproximadamente 20° C. El catalizador era bis(glicerol)oxotitanio(IV) sólido. El volumen de ácido estaba entre alrededor de 8.34 y aproximadamente 8.38 g. La cantidad de oxidante era aproximadamente 2.80 g. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 6.

ci-clo	Ácido	Peso	Ox	T	% producción
25	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	0
26	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	84.9
27	25% acético	84.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	3.5
28	Ácido acético glacial	84.1 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
29	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1.3
30	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	99.2

31	25% acético	83.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	2.7
32	Ácido acético glacial	83.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
33	Ácido acético glacial	84.0 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
34	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
35	Ácido acético glacial	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	11.6
36	25% acético	84.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
37	Ácido acético glacial	84.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	92.9
38	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
39	Ácido acético glacial	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	21
40	25% acético	84.3 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.5
41	Ácido acético glacial	84.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	95.9

Tabla 6

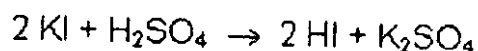
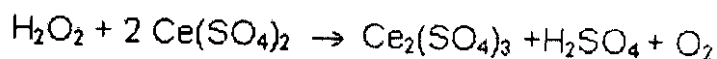
Ejemplo 42:

La oxidación cuantitativa de DBT se nota cuando se emplea 6 equivalentes de mol de NaOCl en lugar de H₂O₂ como el oxidante de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 22.

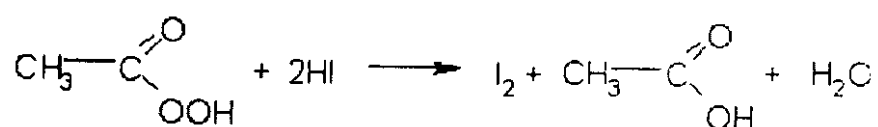
Una Posible Realización de
la Selectividad de Utilización del Oxidante

El contenido de peróxido de hidrógeno de cada fase se determinó mediante titulación con Sulfato Cérico, de acuerdo con la ecuación 1. Después de alcanzar el final de la titulación, se añadió un exceso de yoduro de potasio a la solución. El ácido hidroyódico formado en los medios ácidos reacciona con el ácido peracético para liberar yodo, de acuerdo con la ecuación 2. Luego se usó una solución estándar de tiosulfato de sodio para titular el yodo liberado, como se muestra en la ecuación 3. El punto final de esta titulación se usó para calcular el contenido de ácido peracético de cada fase.

(1)



(2)



(3)



Se realizaron titulaciones manualmente usando reactivos frescos estandarizados comercialmente disponibles. Los procedimientos se realizaron rápidamente y a baja temperatura (0° C) para evitar degradaciones no deseadas.

Oxidaciones

El experimento de oxidación utilizó diesel de destilación primaria (1.7446% de S) combinado con tres equivalentes de ácido acético glacial en un reactor por lotes de vidrio abierto. A esto se añadió una alícuota medida de aproximadamente 40% por peso de solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol seguido por una cantidad medida del oxidante (50% H_2O_2 , Aldrich) (5 equivalentes de mol: S). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (aproximadamente ± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). La reacción se agitó a aproximadamente 1000 rpm durante aproximadamente 1 hora con una agitación superior. Un control de reacción sin catalizador de Ti fue similarmente realizado para cuantificar la degradación autotérmica del peróxido de hidrógeno en ausencia del catalizador durante el mismo periodo.

Titulaciones

Se añadió una cantidad exactamente pesada de la fase de muestra a un frasco de Erlenmeyer conteniendo aproximadamente 2 ml de 5 N de ácido sulfúrico refrigerado en hielo, aproximadamente 25 g de hielo (cubos triturados) y aproximadamente 3 gotas de

una solución indicadora de ferroína.

La muestra fue titulada con aproximadamente 0.1 N de sulfato de cerio(IV) hasta que la apariencia del color cambió de salmón a azul claro (punto final). El volumen del sulfato de cerio(IV) usado (Vol 1) se registró en el punto final.

Luego aproximadamente 10 ml de una solución al 20% de yoduro de potasio se añadió a la muestra titulada y se diluyó a aproximadamente 300 ml con agua desionizada (color pardo). Esto fue luego titulado con aproximadamente 0.1 N de tiosulfato de sodio hasta que el color pardo se tornó pálido. Se añadieron unas cuantas gotas de solución de almidón y la titulación continuó hasta que la solución se tornó de púrpura a salmón/rosado. El volumen final de tiosulfato de sodio se registró como el punto final.

El contenido de peróxido de hidrógeno en la muestra (% por peso) se calculó de la siguiente manera:

% de H₂O₂ =Sulfato de Ce(IV) x 170.07/Peso de la Muestra (mg)

El contenido del ácido peracético en la muestra (% por peso) se calculó de la siguiente manera:

% de PAA =mL tiosulfato x 380.17/Peso de la Muestra (mg)

El procedimiento mencionado se repitió para cada fase de la mezcla de reacción (fase de ácido acético y fase de diesel) por triplicado y los datos se informaron como resultado medio.

Resultados

Los experimentos de oxidación se realizaron intencionalmente con las proporciones mostradas en la Tabla 1 con la finalidad de demostrar completamente la selectividad única demostrada por el catalizado bis(glicerol)oxotitanio(IV) frente a la sulfoxidación.

Tabla 7 Proporciones Experimentales

Ácido acético : Diesel (p : P)	3 : 1
H ₂ O ₂ : Azufre(mol : mol)	5 : 1

Azufre: Ti (mol : mol)	20 : 1
H ₂ O ₂ : Ti (mol : mol)	100 : 1

Los experimentos catalizados con Ti se compararon con los experimentos de control realizados sin el catalizador de Ti. El análisis mediante GC-SCD (condiciones de inserción) muestra especies que sustancialmente no tienen azufre en la fase de diesel del ciclo catalizado con Ti, mientras que el control carente de Ti mostró muy poco compuesto S removido y una pequeña cantidad removida era más probablemente mediante extracción.

La concentración del peróxido y el perácido en cada fase es además informativa con respecto a la distribución de equilibrio alcanzada en el sistema por lotes.

Tabla 8 Resultados de Titulación (moles) (Avg de 3 titulaciones)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Corriente	Sin Ti Dsl Control 1 hr	Ti Decalina 1 hr+	Sin Decalina 1 hr	Sin catalizado de Decalina 1 hr	+ROH Ti Decalin 1 hr	Catalizador Diesel 1 hr	Catalizador Diesel 12 min	Catalizador Diesel 8 min	
[Peróxido]	0.2724	0.2749	0.2723	0.2724	0.2732	0.2724	0.2723	0.2749	
Fase Acétic [H ₂ O ₂]	0.2114	0.1994	0.2099	0.2441	0.2456	0.1125	0.1744	0.1861	
[Perácido] Fase acétic	0.0111	0.0124	0.0097	0.0307	0.0287	0.0083	0.0056	0.0060	
Fase de ac [H ₂ O ₂]	0.0011	0.0006	N/A	0.0006	0.0006	0.0005	0.0007	0.0007	
[Perácido] Fase de ac	0.0007	0.0002	N/A	0.0004	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003	
Total [Oxidante] Dejado	0.2243	0.2126	0.2196	0.2757	0.2752	0.1220	0.1810*	0.1931 *	

[H ₂ O ₂] a	N/A	N/A	N/A	0.0000	0.0000	0.1090	0.0913*	0.0818*
Sulfona								
@100%								
[Oxidante]	0.0481	0.0623	0.0527	0.0000	0.0000	0.0414	0.0000*	0.0000*
Perdido								

* Conversión incompleta (?); Re-ran 2x extra para confirmar (1 er ciclo en v1.1 sat con el almuerzo)

Los resultados en la Tabla 8 demuestran claramente que el tiempo de contacto puede ser un parámetro relevante para la selectividad del oxidante. La pérdida de peróxido puede ocurrir más probablemente vía la evolución de oxígeno puesto que la misma cantidad de pérdida de oxidante ocurre con o sin una fase de aceite (Columnas 3 Y 4). Minimizar el tiempo de contacto parece beneficiar la selectividad (Columnas 8 y 9). De manera interesante, el diesel de ciclo crudo muestra una pérdida sustancial de oxidante sin el catalizador de Ti (Columna 2) en contraste con el sistema de decalina sin el catalizador de Ti (Columna 5). El diesel de ciclo crudo no contiene metales capaces de catalizar la reacción de evolución de oxígeno, y eso puede explicar la observación anteriormente mencionada. Además, la oxidación directa de las especies de azufre de acuerdo con la Figura 2 (Mercaptanos, etc.) en el diesel presenta otra trayectoria potencial para la utilización del oxidante en ausencia del catalizador. Claramente, la pérdida de peróxido puede ser minimizada acortando el tiempo de contacto, disminuyendo la concentración de oxidante, y aumentando la proporción de Azufre:Ti (para mejorar la velocidad). El tiempo óptimo del ciclo para completar la conversión y la selectividad máxima bajo estas condiciones parece ser 20 minutos o menos en base a los sistemas modelo.

Los experimentos de oxidación se realizaron con las proporciones mostradas en la Tabla 9 con la finalidad de demostrar completamente la única selectividad demostrada por el catalizado de bis(glicerol)oxotitanio(IV) hacia la sulfoxidación.

Tabla 9 Proporciones Experimentales

Ácido acético : Decalina (p : P)	5 : 1
H2O2 : Azufre (mol : mol)	2.4 : 1
Azufre: Ti (mol : mol)	14 : 1
H2O2 : Ti (mol : mol)	33.3 : 1
Tiempo de Reacción	20 min

La conversión del dibenzo tiofeno (DBT) se ensayó mediante la cromatografía líquida a alta presión (HPLC) y la selectividad del oxidante se midió mediante titulación. Los resultados están tabulados en la siguiente Tabla 10.

Tabla 10

Moles de peróxido In	0.0132
Moles de Oxidante Remanente (Titulación)	0.0023
% Conversión a Sulfona (HPLC)	99.5%
% Conversión (Titulación)	99.1%
Selectividad del Oxidante	99+%

La selectividad del oxidante en el sistema modelo anterior fue mayor de 99%.

Conclusión

En resumen, la oxidación catalizada del bis(glicerol)oxotitanio(IV) de los compuestos de azufre en el diesel modelo parece poseer una selectividad del oxidante bien alta para la forrnación de sulfona (99% +). La pérdida de peróxido en el diesel de ciclo recto parece sensible al tiempo de contacto. Según se muestra anteriormente, la selectividad del oxidante fue por lo menos mayor de 99.0%.

Selectividad del Substrato

Ejemplo 43

Una posible realización de un efecto indiscriminado de los catalizadores de la técnica anterior en olefinas se demuestra gráficamente mediante el mecanismo mostrado en la Figura 10. Para examinar la selectividad hacia los substratos de olefina usando el catalizador de la presente divulgación, se realizaron experimentos que emplean substratos olefínicos externos, internos y mezclados externos e internos.

Se preparó un aceite modelo disolviendo independientemente la olefina (estireno, transestilbeno y limoneno) a 10% por peso en d8-tolueno (6 gramos). Los experimentos de oxidación se realizaron combinando ácido acético (18 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 µL de un 40% por peso de una solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes de mal de una solución al 50% de H2O2 (base de olefina). Se usó un baño calentado de circulación para

controlar la temperatura ($\pm 0.1K$) del reactor (J- KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante una hora con alícuotas extraídas en 25 minutos y 1 hora para la conversión. Después de 15 minutos no se notó oxidación para la olefina mediante el análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear (NMR) ^1H y ^{13}C . Después de aproximadamente 1 hora, no se observó oxidación para el estireno y se notó solamente una epoxidación parcial (13%) para el trans-estilbeno durante ese periodo.

El aceite modelo se preparó disolviendo carbazol (10%) ind8-tolueno (6 gramos). El experimento de oxidación se realizó combinando ácido acético (18 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 μL , de un 40% por peso de una solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes de mol de 50% de una solución de H_2O_2 (base de nitrógeno). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura ($\pm 0.1K$) del reactor (J- KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante una hora con las alícuotas extraídas en 15 minutos y 1 hora para la conversión. Después de 15 minutos, se notó una oxidación completa para el carbazol como se evidencia mediante la desaparición de la extensión N-H mediante ^1H -NMR. El catalizador pareció oxidar las aminas aromáticas.

Experimento 44

Se realizó el examen del efecto del proceso catalítico de la presente divulgación en hidrocarburos bencílicos terciarios empleando una variación del Método General A, remplazando el DBT por cumeno de acuerdo con las cantidades mostradas en la siguiente tabla. La reacción se examinó mediante técnicas de cromatografía y se compararon los resultados para todas las entradas frente a los estándares. No se observaron productos de oxidación de cumeno. Específicamente, en una corriente de aceite que contiene hidrocarburos bencílicos, el catalizador de la presente divulgación no parece afectar en forma adversa el contenido del producto en la corriente de aceite. El catalizador de la presente divulgación parece ser específico altamente en contenido de azufre. En particular, si el oxidante fuera a atacar en forma adversa a los hidrocarburos, entonces la calidad del combustible que fue finalmente destilado se reduciría. Los experimentos 43 y 44 muestran que el proceso catalítico de la presente divulgación no oxida las olefinas de manera significativa ni los hidrocarburos bencílicos, dichos resultados se consideran novedosos y únicos con respecto a la presente divulgación.

Tabla 11

Decalina Qty	Qty Ácido	Catalizador	Oxidizante	Temp (°C)	Tiempo
--------------	-----------	-------------	------------	-----------	--------

(g)	(g)	Qty (l)	Qty (g)		
12.01	24.0357	100	6.0451	50	5
12.01	24.0357	100	6.0451	50	10
12.01	24.0357	100	6.0451	50	15
12.01	24.0357	100	6.0451	50	20
12.01	24.0357	100	6.0451	50	30
12.01	24.0357	100	6.0451	50	45

Posibles Realizaciones de los Experimentos de Alimentación de Refinería

Se realizaron experimentos en varias fuentes de alimentaciones de refinería, tal como Diesel de Ciclo Crudo (~2.12% de S), Gasóleo Combinado (2.90% de S), Gasóleo al Vacío (3.25% de S), y aceite crudo (6.05%). El ácido acético, el catalizador y el oxidante se añadieron de acuerdo con las alimentaciones. Las reacciones se realizaron en recipientes de vidrio calentados en un baño de agua (45-55° C) durante tiempos variables. Las alícuotas de la capa de aceite se tomaron durante y después de la reacción que se va a analizar para el contenido de azufre usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XRF. Algunos experimentos incluyeron una completa separación de capas usando un frasco de separación y un evaporador giratorio de BÜCHI.

Tabla 12

Alimentación de Refinería	Alimentación Qty (g)	Qty Acético (g)	Peróxido Qty (g)	Azufre Final
Diesel Puro	30.015f	90.1	6.79	13.6 ppm
Gasóleo	25.992	75.04	8.64	1.02%
Comb. Gasóleo	20.053	20.08	5.46	0.91%
Crudo	1.43	50.0	0.52	0.524%

Se confirmó mediante una extensa experimentación que un catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido que contiene la composición bis(glicerol)oxotitanio(IV) aquí descrita, cuando se enlaza con una superficie de soporte (polímero orgánico u óxido inorgánico) o en la parte principal de un polímero, es efectivo para oxidar compuestos de azufre de las

corrientes de fluido orgánico. Los compuestos de azufre oxidado resultantes pueden ser sustancialmente removidos usando técnicas de separación comúnmente conocidas. Los oxidantes apropiados pueden incluir, pero sin limitación, H_2O_2 , NaOCl, O_2 , aire, mezclas de los mismos, y otros oxidantes apropiados que reaccionan fácilmente con el catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido para afectar la sulfoxidación deseada. Los agentes/solventes de transferencia de fase apropiados pueden incluir, pero sin limitación, líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, y similares. Las corrientes de fluido orgánico apropiadas pueden incluir, pero sin limitación, gasolinas, diesel, aceites de inyección, aceites pesados, aceite crudo agrio y pesado, y otros productos derivados típicos de los productos de refinería e intermedios. Los substratos del compuesto de azufre apropiados pueden incluir, pero sin limitación, tioles alquilo o aromáticos, -sulfuros, -sulfóxidos, tiofenos alquilo o aromáticos y otros compuestos que contienen azufre refractario.

Los catalizadores de sulfoxidación de titanilo sólido utilizados en los experimentos fueron variantes heterogéneas del catalizador anteriormente descrito. Las temperaturas empleadas fueron relativamente moderadas (*ambiente* a 90°C , típicamente menos de 50°C). Las concentraciones de los catalizadores de sulfoxidación de titanilo sólido fueron usualmente menos de 0.004.

Hay muchos compuestos organosulfurados en los productos de petróleo con estructuras moleculares típicas que se ilustran en la Figura 2. Los compuestos tiofénicos (azufre de anillo) con los sustituyentes de alquilo ebullicionan a menudo significativamente más que los compuestos matrices mencionados. Cada átomo de carbono o grupo metilo R, R' aumenta el punto de ebullición en 20° a 40°F (12°C a 22°C). La oxidación del azufre tiende a aumentar sustancialmente el punto de ebullición, algunas veces en varios cientos de grados C, facilitando la separación mediante técnicas térmicas. Además, la sulfoxidación cambia sustancialmente la polaridad de la facilidad de separación del producto mediante extracción. De este modo, la sulfoxidación proporciona varios medios alternativos para remover los compuestos de azufre no deseados de las corrientes de hidrocarburo que contienen azufre.

Una Posible Realización del Mecanismo de Oxidación Convencional

La teoría convencional OSD describe la sulfoxidación que se presenta inicialmente para formar sulfóxidos y posteriormente los sulfóxidos se transforman en sulfonas vía la reacción con el oxígeno activo en forma de un perácido generado *in situ* por la iteracción de un ácido con un oxidante (es decir, peróxido de hidrógeno) en presencia de un catalizador ácido (Figura 3). Las condiciones de reacción son relativamente moderadas

(presión atmosférica, 95°F a 212°F). Típicamente, la mezcla de reacción consiste de dos fases; sin embargo, a temperaturas mayores de 50° C puede resultar una fase simple. La extracción sustancial de sulfona se presenta a partir de la fase ligera (que se entiende que tiene una densidad menor que la fase pesada) en la fase pesada, reduciendo la concentración neta de azufre en la fase de hidrocarburo.

Según se ilustra en la Figura 3, la reacción incluye un ataque nucleofílico del enlace de azufre mediante un reactivo de perácido, lo cual genera un intermedio de hidroxí azufre que experimenta un reordenamiento para producir un subproducto tradicional de ácido orgánico y un intermedio de sulfóxido. El intermedio de sulfóxido puede experimentar además las mismas reacciones químicas, ataque nucleofílico con otro reactivo de perácido para producir un subproducto de ácido carboxílico y el producto final de sulfona. Si la reacción se detiene en una primera etapa y no experimenta un segundo ataque químico mediante un reactivo de perácido, la reacción puede detener una etapa intermedia de azufre-óxido, como se muestra en la parte inferior de la Figura 3.

La mencionada reacción, como se ilustra en la Figura 3, se consideró inicialmente como el mecanismo de reacción química operativo. Sin embargo, después de hacer un estudio cinético químico detallado variando los grupos de sustitución en la posición cuatro o seis del dibenzotiofeno, se hizo un importante descubrimiento. Los patrones de sustitución en la estructura química sugieren que el mecanismo de reacción involucra el centro de titanio en el mecanismo de oxidación, como se muestra en el diagrama más detallado de la Figura 4.

Los experimentos cinéticos parecen demostrar que los diversos compuestos de azufre reaccionan con el catalizador a diferentes velocidades. Con referencia ahora al mecanismo de reacción ilustrado en la Figura 4 y el trazo de la cinética que emplea el método general G ilustrado en la Figura 2, se cree que una especie de titanio 50, tal como, por ejemplo, bis(glicerol)oxotitanio(IV), y las versiones poliméricas aquí descritas, reacciona con los compuestos de azufre 52 y similares, para formar un estado intermedio 56. Durante esta reacción, el átomo de oxígeno unido a la especie de titanio 50 se transfiere a la especie de azufre 52 a través de una serie de etapas de reacción de reordenamiento en el estado de equilibrio intermedio, 56. La constitución química del compuesto de azufre 52 tiene un impacto dramático en cuán rápidamente interactúa con la composición catalizadora 50.

Como se establece anteriormente, la Figura 4 ilustra el mecanismo de reacción que da como resultado la formación de sulfóxido y últimamente hacia la formación de los productos de sulfona 64. Una característica del catalizador es cuando el compuesto de azufre 52 se aproxima al centro de titanio, el compuesto de azufre completa la

coordinación dativa en el centro de titanio antes de que el compuesto de azufre reaccione con la fracción de enlace doble de titanio oxígeno para formar el intermedio de óxido de azufre. Una característica del catalizador es que incluye fracciones de hidroxilo coordinadas en forma latente de los ligandos que estabilizan el estado de oxidación del titanio de modo que el azufre se completa frente a los hidroxilos coordinados en forma latente. Actualmente se cree que la selectividad del catalizador está dictada por la resistencia del hidroxilo respecto al ambiente de coordinación del titanio.

Aunque no se desea estar unido a la teoría, se cree actualmente que los resultados más ventajosos de la presente divulgación se consiguen de acuerdo con el mecanismo de reacción ilustrado en la Figura 4.

Actualmente se cree que la oxidación organoasulfurada se presenta en dos etapas de reacción. En la primera etapa, el compuesto de azufre puede reaccionar irreversiblemente con el catalizador y el oxidante para formar un sulfóxido. El sulfóxido puede estar además en el catalizador y el oxidante para formar azufre. La velocidad de formación del sulfóxido parece ser menor que la velocidad de formación de la sulfona de la misma molécula.

Los datos cinéticos de la Figura 12 que usan el catalizador de la presente divulgación han demostrado que la reactividad sigue el orden $DBT > BT > MDBT > DMDBT$. Esta tendencia relativa difiere sustancialmente de la descrita en Petro Star y además por Qian en donde observan que la formación de sulfona sigue la tendencia: $DMDBT > MDBT > NBT > DBT > BT$ usando catalizadores de la técnica anterior. En realidad, la extensión de la reacción y la selectividad de la sulfoxidación parecen indicar que el catalizador desempeña un solo papel en el mecanismo de reacción, como se describe gráficamente en la Figura 4.

En resumen, la Figura 4 ilustra un ejemplo representativo de un catalizador de especie de titanio 50, tal como, por ejemplo, bis(glicerol)oxotitanio(IV) o un catalizador de titanio sólido derivado como se describe anteriormente en la presente divulgación, que puede ser útil para remover la especie de azufre 52 y similares compuestos de azufre, como se define en la Figura 2, de los productos de petróleo. El catalizador de la especie de titanio 50 reacciona con los compuestos de azufre para formar un estado intermedio 56. Durante esta reacción, el átomo de oxígeno unido al catalizador de especie de titanio 50 se transfiere a la especie de azufre 52 a través de una serie de etapas de reacción de reordenamiento en un estado de equilibrio intermedio, 56, el oxidante se ilustra al entrar en el estado de equilibrio en 57 para formar un nuevo estado en 58. La reacción continúa a través del estado en 59 hasta que se rompe el enlace entre el catalizador de especie de titanio 50 y la especie de azufre 52 y la especie del subproducto dando como resultado que el componente de sulfóxido 60 sea liberado o eliminado de ser un enlace con el catalizador

de especie de titanio 50, regenerando el catalizador de especie de titanio 50.

El componente de sulfóxido 60 eliminado puede ser luego reciclado mediante el mismo y exacto ciclo de proceso de reacción 62 y tiene eventualmente dos átomos de oxígeno enlazados con el componente sulfóxido 60, estando el segundo componente de sulfóxido de átomo de oxígeno formado ilustrado en 64. Específicamente, según se muestra en el lado izquierdo de la Figura 4, el componente de sulfóxido 60 puede reaccionar en presencia del catalizador de especie de titanio 50 y puede generar el estado de transición de equilibrio 82. El estado de transición de equilibrio 82 puede reaccionar además con otro equivalente del oxidante 57 y puede formar un estado de transición intermedio 86. El estado de transición intermedio 86 puede reordenarse luego, regenerando el catalizador de especie de titanio 50 en forma de un catalizador de especie de titanio 50 y produciendo el subproducto sulfona 64 y el subproducto oxidante 88.

Los átomos de oxígeno del catalizador de especie de titanio 50 pueden ser continuamente regenerados en un ciclo continuo por el oxidante mediante el mecanismo anteriormente descrito. En este punto, se cree que cualquier material capaz de transferir oxígeno al catalizador de especie de titanio que permite que ocurra la química descrita en el ciclo de reacción puede funcionar como un oxidante.

Posibles Realizaciones de Catalizadores Heterólogos

Los catalizadores de titanilo que tienen funcionalidades de hidroxilo, que no están involucrados en la quelación al centro de Ti, son capaces de experimentar reacciones típicas de los grupos hidroxilo orgánicos libres (Figura 5).

El poder habilitador de esta capacidad distingue marcadamente el catalizador de la composición de bis(glicerol)oxotitanio(IV) de los catalizadores de titanato tradicionales y las composiciones como se demuestran aquí. El número de composiciones y químicas habilitadoras novedosas y únicas que pueden surgir de la capacidad de enlazamiento del catalizador con las superficies (Figura 6A-D) o de encajarlo en la parte principal de los polímeros y copolímeros (Figuras 7 y 9) mediante la reacción con monómeros bifuncionales hace del catalizador bis(glicerol)oxotitanio(IV) un avance revolucionario en la química del titanio.

La Figura 5 ilustra varios tipos de químicas de reacción que pueden convertir la forma soluble del catalizador en una forma insoluble enlazada con polímero del catalizador. Básicamente, las reacciones ilustran múltiples modos de habilitar composiciones novedosas y únicas que contienen la fracción de titanilo.

La Figura 6A 1-3 ilustra varias posibles realizaciones de catalizadores de titanio enlazado en la superficie. Según se ilustró, el círculo PS representa una esfera de sustancialmente poliestireno que se puede adquirir comercialmente. La esfera de poliestireno puede adquirirse conteniendo isocianato, cloruro ácido, cloruro bencílico y otros grupos funcionales reactivos capaces de enlazarse químicamente con la fracción de hidroxilo del catalizador produciendo un producto de catalizador enlazado en la superficie.

La Figura 6 ilustra además varias especies catalíticamente activas enlazadas en la superficie de acuerdo con la presente divulgación. Una especie enlazada en la superficie ilustrada es una especie de poliestireno funcional de isocianato (6 A 1) que puede reaccionar con el grupo hidroxilo del catalizador con el cual puede dar como resultado un complejo de amida catalíticamente activa enlazado en la superficie con la perla de poliestireno. La Figura 6 A2 ilustra la reacción de una perla de poliestireno funcional de haluro ácido que puede dar como resultado un complejo de éster activo catalítico enlazado en la superficie. La Figura 6 A3 ilustra una especie enlazada en la superficie de haluro bencílico que puede reaccionar con el grupo hidroxilo que puede generar un catalizador enlazado con éter en la superficie de una perla de poliestireno.

Las Figuras 6 B-C se ilustran la utilización de un enlazador entre el catalizador y la superficie de enlazamiento, ilustrando la Figura 6D el catalizador que está enlazado directamente con una superficie.

Los enlazadores representativos se ilustran en la Figura 5 y pueden incluir, pero sin limitación, isocianatos, haluros ácidos, haluros de sulfonilo, haluro bencílico y anhídridos y mezclas de los mismos.

La Figura 7 ilustra una estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente divulgación. La versión polimérica del catalizador contiene un grupo de enlazamiento. El grupo de enlazamiento puede ser derivado del producto químico funcional de la fórmula general $Q-R-Q'$ en donde Q y Q' son cada uno independientemente grupos reactivos químicos que reaccionan con los grupos hidroxilo en el catalizador. Q y Q' pueden comprender, por ejemplo, isocianatos, anhídridos, haluros de sulfonilo, haluros bencílicos, haluros de ácido carboxílico, haluros de ácido fosforilo, cloruros de sililo o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo pendiente -OH del catalizador. Un componente adicional del grupo de enlazamiento se representa mediante R, en donde R puede comprender grupos alquilo (incluyendo grupos alquilo lineales, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos y sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo

alquilo), típicamente con 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos arilo (incluyendo grupos arilo sustituidos), típicamente de alrededor de 6 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos aralquilo (incluyendo grupos aralquilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, tal como bencilo o similares, grupos alquilarilo (incluyendo grupos alquilarilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos alcoxi (incluyendo grupos alcoxi sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo alcoxi), típicamente de alrededor de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos polialquilenoxi (incluyendo grupos polialquilenoxi sustituidos), tales como grupos polietilenoxi, grupos polipropilenoxi, grupos polibutilenoxi, y similares, típicamente de alrededor de 3 a aproximadamente 60 unidades de alquilenoxi repetidas, preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 30 unidades de alquilenoxi repetidas, y más preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 20 unidades de alquilenoxi repetido, aunque el número de unidades de alquilenoxi repetidas puede estar fuera de estos rangos. El resultado de hacer reaccionar el grupo de enlazamiento y el catalizador produce un catalizador heterogéneo que puede ser descrito como un copolímero tipo AB. Si se emplea más de un tipo de grupo de enlazamiento, de acuerdo con la presente divulgación, el catalizador polimérico producido puede ser descrito de manera más general como un copolímero.

La Figura 8 es una fotografía de una realización específica del catalizador enlazado con poliestireno descrito en la Figura 6 y representa además, en un ejemplo generalizado, los tipos de ejemplos de enlace de superficie y enlace de poro descritos en las Figuras 6B-D.

La Figura 9 ilustra otra estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente

divulgación. La Figura 9 es una fotografía de un catalizador polimérico particular de la presente divulgación que ilustra el catalizador polimérico específico que se integra con una fracción enlazadora bifuncional, produciendo un catalizador polimérico sólido altamente reticulado, de acuerdo con la presente divulgación.

Los siguientes ejemplos son el resultado de la experimentación extensa que evalúa los atributos de rendimiento de la variante heterogénea del bis(glicerol)oxotitanio(IV) de la presente divulgación. Como resultado de esta experimentación extensa hasta la fecha, se considera que el proceso catalítico de sulfoxidación que integra la composición catalítica de la presente divulgación representa un método efectivo en el costo, seguro, confiable, y sumamente eficiente para reducir los niveles de azufre en los combustibles de transporte.

Posibles Realizaciones de la Preparación de Catalizadores Heterogéneos

Se realizaron experimentos de acuerdo con el Método General H, como se define más adelante. En algunos casos, el catalizador de un experimento se lavó, se filtró y se volvió a usar en otros experimentos.

Método General H

Se suspendió dianhídrido pirometálico (PMDA, 2.18 g, 0.01 moles) en 20 ml de acetonitrilo (u opcionalmente DMSO dependiendo de la solubilidad de PMDA y/o el catalizador) en una botella de vidrio de 100 ml conteniendo una barra de agitación magnética girando a una velocidad para mezclar suficientemente los componentes. Se añadió bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) con mezcla vigorosa a 80° C. La reacción continuó durante 4 horas. Después de refrigerar la mezcla de reacción a temperatura ambiental, se continuó agitando durante una hora adicional. Los contenidos se vertieron muy lentamente en 150 ml de acetona originando un precipitado blanco. Los sólidos recolectados se secaron en un horno al vacío durante toda la noche (22° C). La producción fue mayor de 90%.

Ejemplo 45

Se hizo reaccionar dianhídrido de 3,3',4,4'-benzofenona tetracarboxílico (BTDA, 3.22 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el Método General H. La producción fue mayor de 90%.

Ejemplo 46

Se hizo reaccionar dianhídrido de 4,4'-bifenol A (BPADA, 5.20 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el mencionado Método General H. Se obtuvo una producción mayor de 90%.

Ejemplo 47

Se hizo reaccionar anhídrido 5-(2,5'-dioxotetrahidrol) -3-metil-3-ciclohexeno- 1,2-dicarboxílico (B-4400, 2.64 g, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los procedimientos en el Método General H. Se obtuvo una producción mayor de 90%.

Ejemplo 48

Se hizo reaccionar Etilenglicol bis(anhídrido trimelítico) (TMEG-200, 4.10, 0.01 moles) con bis(glicerol)oxotitanio(IV) (2.58 g, 0.0105 moles) de acuerdo con los métodos del Método General H. Se obtuvo una producción de más de 90%.

La Figura 7 ilustra los productos genéricos de las mencionadas reacciones y la Figura 9 representa el catalizador preparado anteriormente en el ejemplo 46. Los ejemplos anteriormente descritos emplean anhídridos telequéricos que son además capaces de reticulación. El material polimérico catalítico sólido resultante se empleó además para la catálisis de sulfoxidación de acuerdo con los sistemas y métodos de la presente divulgación.

La Figura 11 es un diagrama de flujo del proceso de otra realización de un sistema y el proceso para la sulfoxidación de un fluido de hidrocarburo rico en azufre que emplea catalizadores tales como los anteriormente descritos. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre dentro del sistema en el punto de mezcla 1, en donde la corriente de fluido de hidrocarburo puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente en el párrafo 50. La fuente Q puede comprender un antioxidante introducido en el sistema en el punto de inyección 10, en donde el oxidante puede comprender los oxidantes descritos anteriormente en el párrafo 53, en donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido de hidrocarburo en el punto de mezcla 1 para formar una mezcla. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica de modo que el oxidante se produce mediante electrólisis o la fuente Q puede comprender una planta de producción de oxidante que suministra el oxidante a modo de fuente Q.

La mezcla del punto de mezcla 1 puede combinarse con una corriente de fluido prótico polar F y un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla de reacción, dando como

resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2. El catalizador puede ser cualquiera de los descritos en el párrafo 48. El reactor 2 puede ser un reactor de lecho fijo, un mezclador estático con un reactor de lecho fijo, un reactor continuamente agitado, o cualquier otro reactor conocido capaz de realizar reacciones catalíticas con mezclas de reacción.

Una corriente de mezcla del producto bifásico B puede resultar de la reacción en el reactor 2 y puede ser transferida desde el reactor 2 al separador 12, en donde una corriente del producto de hidrocarburo esencialmente libre de azufre C puede separarse de una corriente de hidrocarburo rica en azufre R y una corriente de fluido prótico polar F que resulta de la separación en el separador 12. La corriente de fluido prótico polar F se seca en un secador 13 (produciendo una corriente de agua W) antes de ser reciclada al reactor 2.

La corriente de hidrocarburo rica en azufre R se calienta en el reactor 15 para producir una corriente orgánica esencialmente libre de azufre O y una corriente de coque enriquecido con azufre S. Las corrientes de hidrocarburo esencialmente libres de azufre C y O se combinan en el punto de mezcla 9 y la combinación resultante se separa en una corriente del producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre D.

En algunas realizaciones de los sistemas de sulfoxidación y los métodos de acuerdo con la presente divulgación el punto de mezcla/reactor/punto de inyección puede combinarse en un único componente que proporciona una corriente de fluido de hidrocarburo rico en azufre que se suministra a por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección. Se puede proporcionar un oxidante, siendo el oxidante suministrado a por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección, en donde el oxidante puede mezclarse con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos un primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección para producir una mezcla. Se proporciona una corriente de fluido prótico polar y un catalizador y la mezcla puede combinarse con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos el primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección. La corriente de mezcla de por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección se suministra a un primer separador de combinación/secador en donde la corriente de mezcla puede separarse de por lo menos una primera corriente de producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar. La corriente de fluido prótico polar en el primer separador de combinación/secador puede secarse y la corriente de fluido prótico polar seca se

devuelve a por lo menos el primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección. La corriente de hidrocarburo rica en azufre puede transferirse a un segundo reactor y la corriente de hidrocarburo rica en azufre puede calentarse en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente de coque enriquecido con azufre. Las dos corrientes sustancialmente libres de azufre pueden ser transferidas al primer punto de mezcla de combinación/separador en donde la combinación resultante puede separarse en una corriente del producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

En algunas realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de mezcla, el reactor y el punto de inyección.

En otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de mezcla y un reactor de combinación/punto de inyección.

Incluso en otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el reactor y un punto de mezcla de combinación/punto de inyección.

En ciertas realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para el punto de inyección y un punto de mezcla de combinación/reactor.

En otras realizaciones, el primer punto de mezcla de combinación/reactor/punto de inyección puede comprender componentes separados para cada punto de inyección, el punto de mezcla y el reactor.

Incluso en otras realizaciones, el separador de combinación/secador puede comprender componentes separados para cada separador y secador.

En algunas realizaciones, un primer punto de mezcla de combinación/separador puede comprender componentes separados para cada punto de mezcla y el separador.

En vista de lo precedente, será evidente que la necesidad mundialmente reconocida para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburo tales como los combustibles de gasolina y diesel ha sido exitosamente enfrentada utilizando los catalizadores de la

presente divulgación. Además, también será evidente de lo anterior que la necesidad de sistemas y procesos que tendrán un mínimo efecto en el contenido de olefina de dichos combustibles para mantener el número de octanaje (tanto el número de octanaje de investigación como del motor) ha sido exitosamente enfrentado utilizando los catalizadores de la presente divulgación.

Aún más, los datos experimentales hasta la fecha con respecto a los sistemas y métodos de la presente divulgación indican que la necesidad de evitar la pérdida del contenido aromático de la gasolina desintegrada mediante saturación ha sido exitosamente enfrentada. Incluso la necesidad de sistemas y procesos que consigan la desulfuración y mantenimiento del número de octanaje ha sido conseguida utilizando los planteamientos de la presente divulgación.

De acuerdo con los planteamientos de la presente divulgación, la necesidad de sistemas y procesos de desulfuración que funcionen sin un consumo significativo de hidrógeno para proporcionar un proceso más económico para el tratamiento de las gasolinas desintegradas y los combustibles de diesel ha sido también alcanzada mediante los planteamientos de la presente divulgación en comparación con los sistemas y procedimientos conocidos para los inventores de la presente divulgación al momento de desarrollarla.

REIVINDICACIONES

1. Un método de sulfoxidación que comprende:
 Proporcionar una corriente de hidrocarburo que incluye un compuesto de azufre;
 Proporcionar un oxidante;
 Proporcionar un catalizador que comprende un compuesto metálico representado mediante la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$; y
 Poner en contacto la corriente de hidrocarburo con el oxidante en presencia del catalizador, dando como resultado la oxidación de un compuesto de azufre.
2. El método de la reivindicación 1 que comprende además:
 Proporcionar un agente/solvente de transferencia de fase.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el agente/solvente de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste de ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, ácidooctenoico, ácido butenoico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácidos aromáticos sustituidos con alquilo, otros líquidos próticos pelaras, y mezclas de los mismos.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende:
 bis(poliol)oxotitanio(IV).
5. El método de la reivindicación 3, en donde el poliol comprende además:
 Etilenglicol, glicerol, eritritol, sorbitol, xilitol, pentaeritritol, un azúcar, un carbohidrato, y similares.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el método se realiza entre 20 grados Celsius y 90 grados Celsius.
7. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración del catalizador está entre 100.00% y 0.00004% por peso con respecto al azufre elemental.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador se incorpora en un polímero.
9. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador está enlazado con una superficie de soporte.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la superficie de soporte comprende:

Un polímero orgánico, un óxido inorgánico, o mezclas de los mismos.

11. El método de la reivindicación 10, en donde el óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste de silícatos, aluminatos, titanatos, independientemente y/o mezclas de los mismos.
12. El método de la reivindicación 10, en donde el polímero orgánico se selecciona del grupo que consiste de: poliestireno-co-divinilbenceno, conteniendo funcionalidades químicas reactivas que comprenden, isocianatos, anhídridos, haluros de sulfonilo, haluros bencílicos, haluros de ácido carboxílico, haluros de ácido fosforito, cloruros de sililo o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo pendiente -OH del catalizador.
13. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador es un sólido de una forma seleccionada del grupo que consiste de un polímero, un complejo, un complejo agrupado, una mezcla de isómeros, un material nano-dimensional y mezcla de los mismos.
14. El método de la reivindicación 1, en donde la corriente de hidrocarburo que incluye un compuesto de sulfuro, se selecciona del grupo que consiste de gasolina, combustible diesel, aceite de avión, aceite pesado, aceite crudo ácido pesado, otros productos e intermedios de refinería, y mezclas de los mismos.
15. El método de la reivindicación 1, en donde el oxidante se selecciona del grupo que consiste de compuestos de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, oxígeno, trióxígeno, aire, permanganato, óxido nitroso, y mezclas de los mismos y diferentes formas de los mismos.
16. Un reactivo de sulfoxidación catalítica que comprende:
 - Un agente/solvente de transferencia de fase;
 - Un catalizador que comprende un complejo metálico representado por la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$ disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase; y
 - Un oxidante disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.
17. El reactivo de la reivindicación 16, en donde el catalizador comprende bi(poliol)oxotitanio(IV).
18. El reactivo de la reivindicación 17, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste de bis(glicerol)oxotitanio(IV), bis(etilenglicol)oxotitanio(IV),

bis(eritritol)oxotitanio(IV), bis(sorbitol)oxotitanio(IV), y mezclas de los mismos.

19. Un método de sulfoxidación que comprende:

Introducir una corriente de hidrocarburo que incluye un compuesto de azufre en el sistema de reacción, incluyendo la corriente de hidrocarburo un compuesto de azufre que incluye un compuesto de azufre;

Introducir un agente/solvente de transferencia de fase en el sistema de reacción de modo que se forma una mezcla;

Introducir un catalizador en el sistema de reacción, comprendiendo el catalizador un complejo metálico representado por la fórmula general $M_mO_n(OR)_n$;

Introducir un oxidante en el sistema de reacción de modo que el catalizador cataliza una reacción de oxidación entre el oxidante y un compuesto de azufre; y

Separar un compuesto de azufre oxidado del sistema de reacción, estando un compuesto de azufre oxidado disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.

20. El método de la reivindicación 19, en donde el catalizador comprende bis(glicerol)oxotitanio(IV).

21. El método de la reivindicación 19, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste de bis(glicerol)oxotitanio(IV), bis(etilenglicol)oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), bis(sorbitol)oxotitanio(IV), y mezclas de los mismos.

22. El método de la reivindicación 19, en donde el catalizador está enlazado con una superficie de soporte.

23. El método de la reivindicación 19, en donde la superficie de soporte comprende un polímero orgánico, un óxido inorgánico, o mezclas de los mismos.

RESUMEN

Se divulgan catalizadores dispuestos a oxidar compuestos de azufre y sistemas y métodos para usar estos catalizadores para efectuar la remoción de azufre de aceite crudo y destilados de aceite crudo. El catalizador se dispone con una fracción de titanilo que sirve para coordinar selectivamente los compuestos de azufre y afectar su oxidación. El titanilo puede estar enlazado en un polímero o en la superficie de un polímero o en la superficie o en los poros de un soporte inorgánico. Los compuestos de azufre oxidado resultantes son fácilmente separados del aceite crudo inicial o las corrientes destiladas de aceite crudo mediante técnicas tradicionales de separación dispuestas como se describe en los sistemas y métodos descritos.

FIGURA 1

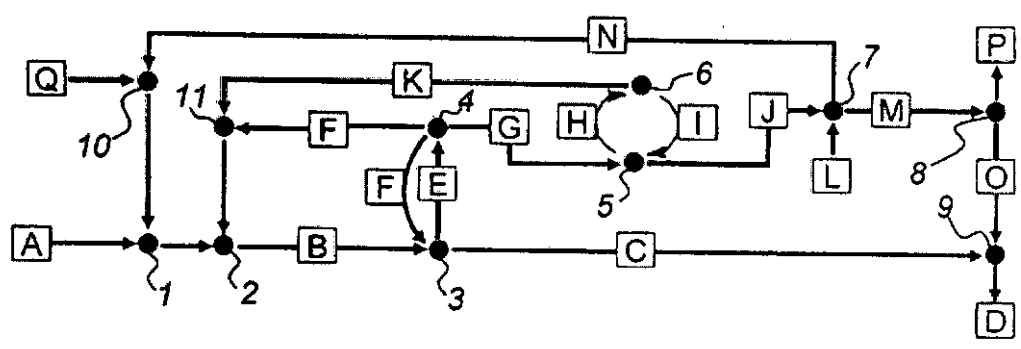


FIGURA 2.

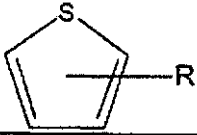
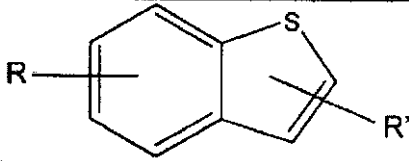
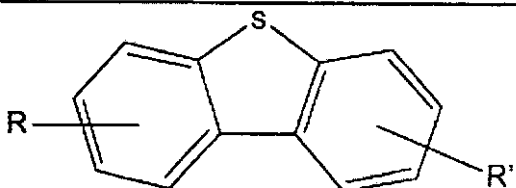
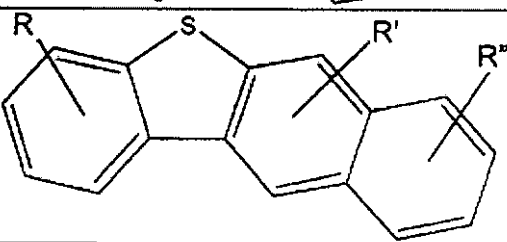
Nombre de especie	Estructura molecular	Bp (°F/°C)	Peso Molecular
Mercaptanos	RSH	N/A	N/A
Sulfuros	RSR'	N/A	N/A
Disulfuros	RSSR'	N/A	N/A
Tiofenos		180/84	84
Benzotiofenos		430/221	134
Dibenzotiofenos		630/332	184
Benzo-naphthothiophenes		700/371	234

FIGURA 3.

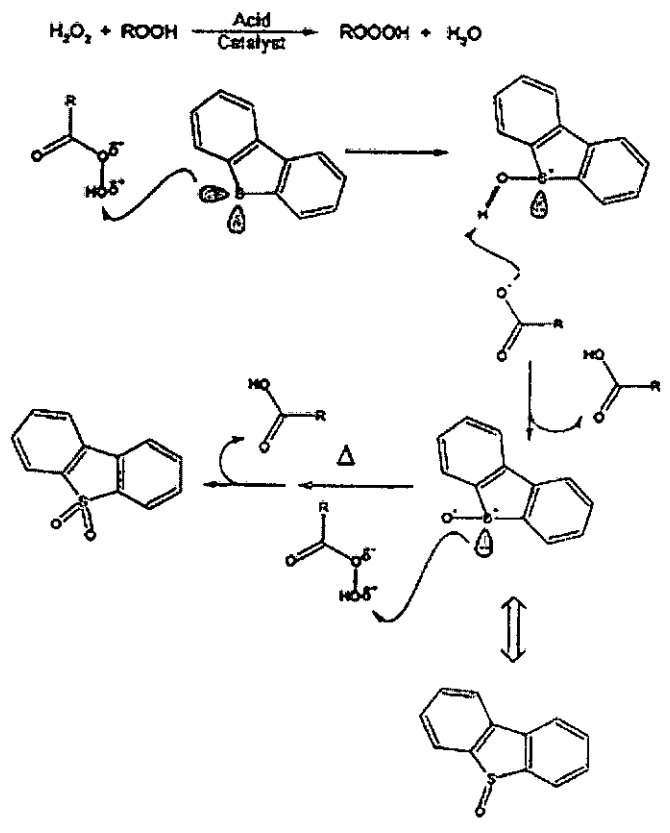


FIGURA 4.

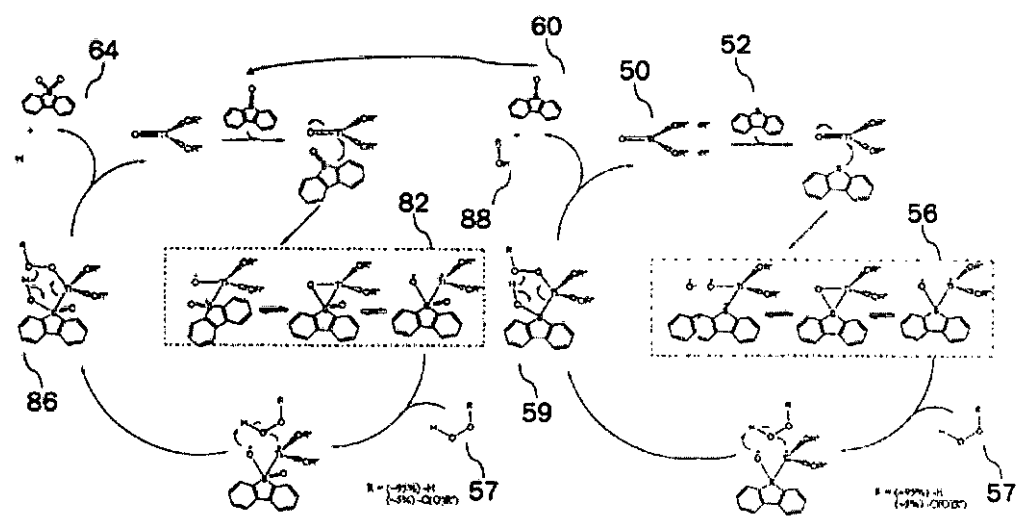


FIGURA 5.

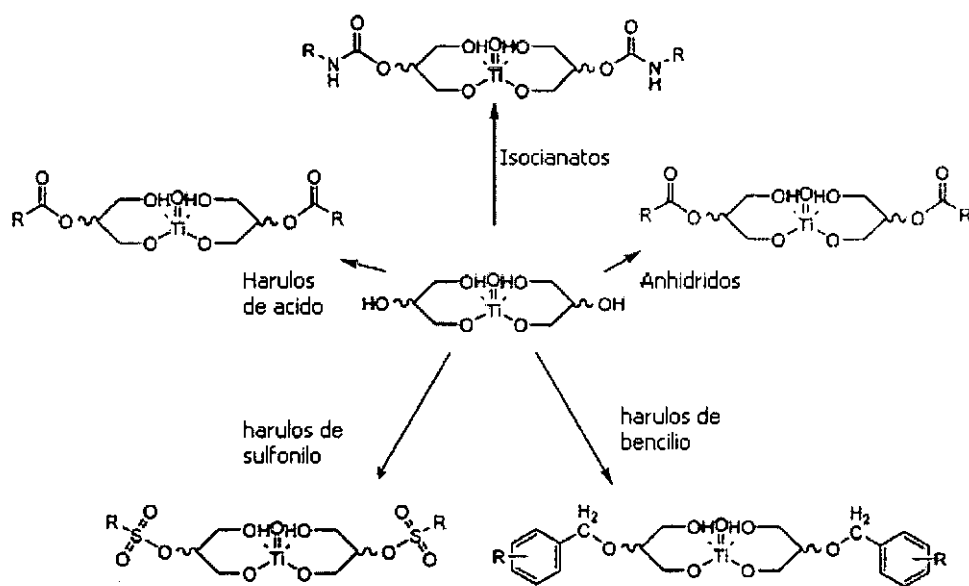


FIGURA 6.

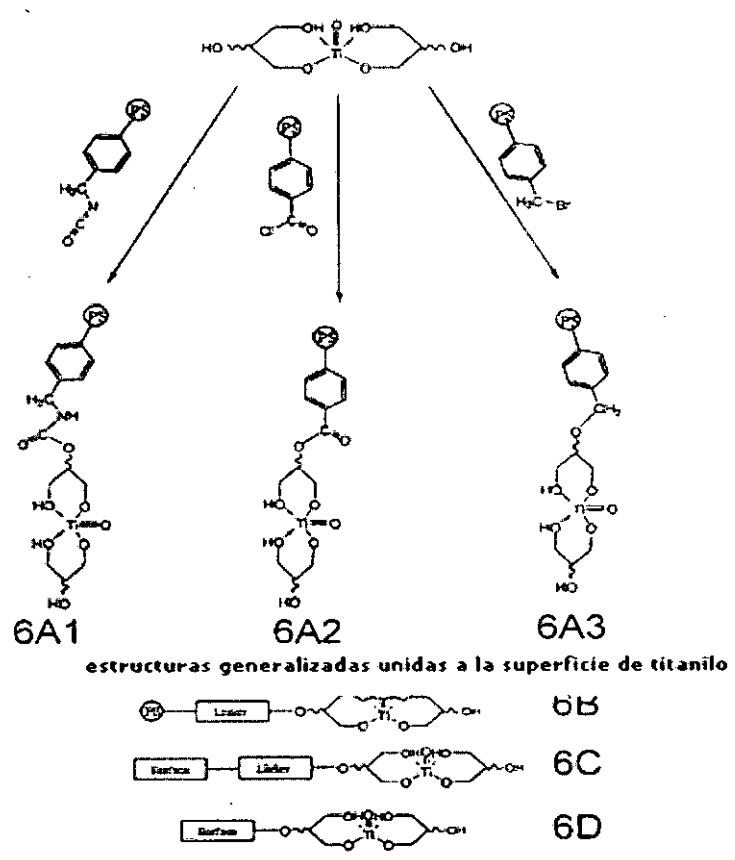


FIGURA 7.

Estructura generalizada de polimero catalizador

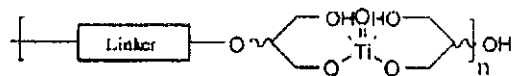


FIGURA 8.

En la superficie interior de poros



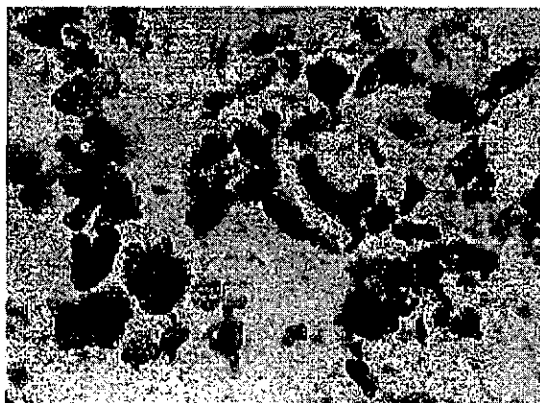
GIGURA 9.**INTEGRADO EN APOYO**

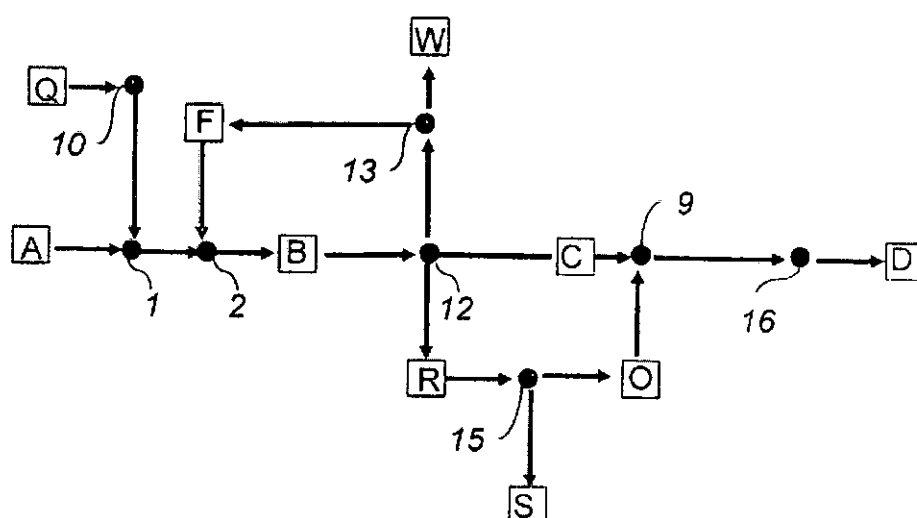
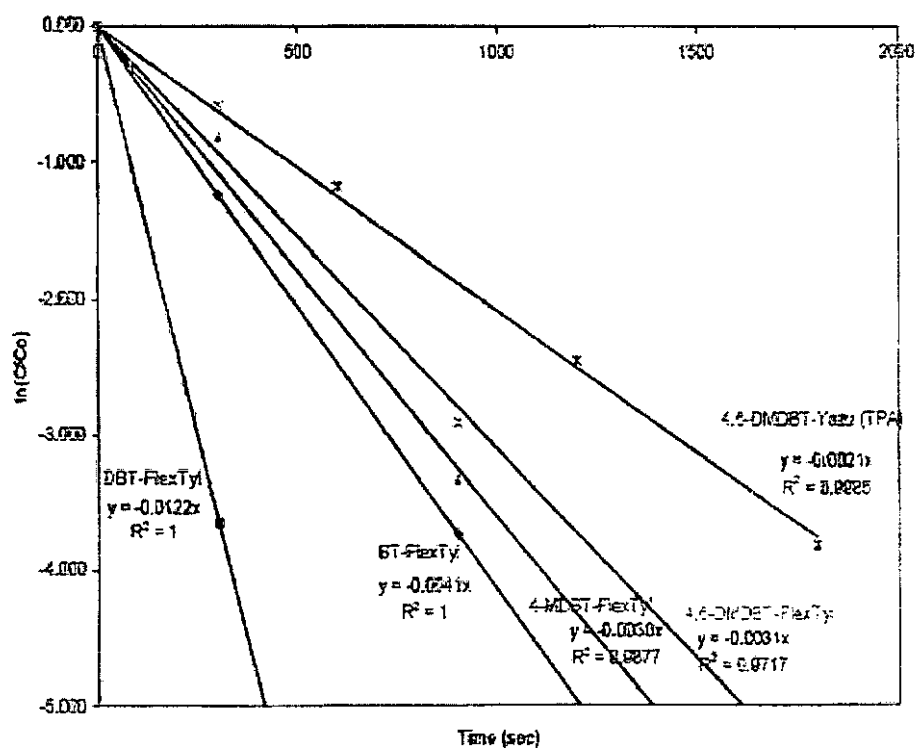
FIGURA 11.

FIGURA 12.



Psuedo - 1º orden de parcela para la oxidacion de
benzotiofenos (26:1 oxidante:s 9700s:ti ratio 2. acido
acetico: aceite relacion de masas

2-1-303-353 (CG-035/Marzo/2011)

Esta transacción está sujeta a verificación posterior. **Qué:** cheque(s) depositado(s) se reciben "Salvo buen provecho" de manera que la operación solo se efectúa selectiva si ellos, cheques, son pagados(s) por el/los banco(s) librados. En caso de que ellos cheques sean devueltos sin pago, esta operación se revertirá y ellos/los cheque(s) se entregará(n) por parte del Banco al titular de la cuenta en la que se depositó/los cheque(s). En consecuencia, la copia del comprobante de pago que se entrega al depositario sellada o firmada por el Banco, no implica constancia de pago respecto a las sumas no consignadas en efectivo.

2a Copia: Para el depositante