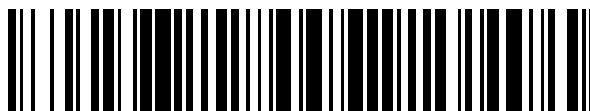


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 838**

51 Int. Cl.:

|                    |                              |           |
|--------------------|------------------------------|-----------|
| <b>B01J 23/10</b>  | (2006.01) <b>B01J 37/02</b>  | (2006.01) |
| <b>B01J 23/02</b>  | (2006.01) <b>B01J 35/02</b>  | (2006.01) |
| <b>B01J 23/83</b>  | (2006.01) <b>B01J 35/00</b>  | (2006.01) |
| <b>B01J 23/76</b>  | (2006.01) <b>B01J 27/053</b> | (2006.01) |
| <b>B01J 23/745</b> | (2006.01) <b>B01J 27/043</b> | (2006.01) |
| <b>C10G 27/12</b>  | (2006.01) <b>B01J 23/34</b>  | (2006.01) |
| <b>C10G 29/16</b>  | (2006.01) <b>B01J 23/28</b>  | (2006.01) |
| <b>C10G 27/04</b>  | (2006.01) <b>B01J 23/00</b>  | (2006.01) |
| <b>B01J 37/20</b>  | (2006.01)                    |           |
| <b>B01J 37/03</b>  | (2006.01)                    |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2013** **PCT/IB2013/002825**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014** **WO14049445**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013** **E 13820884 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020** **EP 2900370**

54 Título: **Métodos y composiciones para desulfuración de composiciones**

30 Prioridad:

**28.09.2012 IN 2879MU2012**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**08.09.2020**

73 Titular/es:

**ADITYA BIRLA SCIENCE AND TECHNOLOGY  
COMPANY PRIVATE LIMITED (100.0%)  
Aditya Birla Centre, 2nd Floor, C Wing, S.K. Ahire  
Marg, Worli  
Mumbai, Maharashtra 400 030, IN**

72 Inventor/es:

**CHAVAN, SANDEEP VASANT y  
KINI, HARSHAD RAVINDRA**

74 Agente/Representante:

**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

ES 2 781 838 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Métodos y composiciones para desulfuración de composiciones

## 5 Campo de la invención

Los métodos y composiciones desvelados en este documento se refieren a la desulfuración de una composición que comprende azufre, tal como, por ejemplo, petróleo.

## 10 Antecedentes de la invención

Las estrictas regulaciones ambientales se dirigen cada vez más a la reducción de los niveles permisibles de azufre en el petróleo y en el escape emitido tras quemar productos derivados del petróleo (por ejemplo, combustibles). Aunque no existe un consenso único de la cantidad de azufre permisible en el petróleo a nivel mundial, existen regulaciones gubernamentales obligatorias en todos los países. Por ejemplo, en Europa, el estándar de combustibles Euro V permite menos o igual a 10 partes por millón de azufre en el petróleo de tráfico rodado desde aproximadamente 2005. El contenido permisible de azufre para diesel ultrabajo en azufre (ULSD) utilizado en Estados Unidos desde septiembre de 2007, es menor o igual a 15 partes por millón, que es mucho menor que el estándar anterior de tráfico rodado de Estados Unidos para diesel con bajo contenido de azufre (LSD menor o igual a 500 partes por millón). En India, el contenido de azufre en el diésel utilizado anteriormente era menor o igual a 350 partes por millón, y desde el 1 de abril de 2010, las regulaciones indias se refieren al uso de ULSD con menos o igual a 15 partes por millón de azufre.

La razón principal para dirigirse al bajo contenido de azufre en el petróleo es frenar la contaminación ambiental. Alternativamente, los métodos para minimizar la contaminación mediante el tratamiento de las emisiones dan como resultado un aumento de los costes. El azufre adicional puede envenenar y reducir la vida útil de los catalizadores utilizados en los convertidores catalíticos de los automóviles que se utilizan para limpiar las emisiones de escape. Aunque ULSD es el combustible preferente hoy en día, ULSD tiene generalmente un contenido de energía menor debido al procesamiento pesado requerido para eliminar grandes cantidades de azufre, que conduce a una menor economía de combustible y mayores costes de combustible.

El aceite de alimentación de negro carbón (CBFO) es una materia prima primaria en la fabricación de negro carbón. CBFO puede adquirirse de refineries de petróleo o destiladores de alquitrán de hulla o unidades de craqueo de etileno. Uno de los principales problemas que enfrenta la mayoría de CBFO es el alto contenido de azufre. Este azufre conduce a graves problemas ambientales debido a emisiones de SO<sub>2</sub> durante la fabricación de negro carbón. Además, conduce a la corrosión de los equipos de fabricación y escape. Otro inconveniente importante es que pueden permanecer cantidades importantes de azufre del CBFO en el polvo final de negro carbón como contaminante. Por tanto, existe la necesidad de desarrollar un proceso comercialmente viable adecuado para la eliminación de "S" del CBFO.

Diversos métodos y composiciones útiles para la desulfuración de composiciones que comprenden azufre, tales como, por ejemplo, petróleo, se han explorado y aún se están explorando con la creciente severidad exigida por los gobiernos en la cantidad de azufre permitida en el petróleo y los gases de escape emitidos.

La patente de Estados Unidos 7.038.090 B1 desvela un proceso de oxidación de azufre de una composición que contiene hidrocarburos en presencia de un catalizador de metal de transición y oxígeno.

Por tanto, existe la necesidad de un proceso mejorado y rentable para la desulfuración del petróleo.

En el presente documento se proporcionan métodos y composiciones útiles para la desulfuración de composiciones que comprenden azufre, tales como, por ejemplo, petróleo.

## Sumario de la invención

De conformidad con el(los) fin(es) de la invención, según se realiza y se describe en general en el presente documento, la invención, en un aspecto, se refiere a un método para reducir la cantidad de azufre en una composición poniendo en contacto la composición con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación.

En este documento se divulga una composición que comprende un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^1_{1-x}M^3_xM^2O_3$ , en donde M<sup>1</sup> es un elemento de tierras raras, en donde M<sup>2</sup> es un metal de transición, en donde M<sup>3</sup> es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80. En una realización, el catalizador de oxidación está impregnado con un ácido, tal como, ácido sulfúrico.

También se divulga en este documento un método para reducir la cantidad de azufre en una composición que comprende azufre, comprendiendo el método las etapas de: (a) proporcionar una composición que comprende

azufre; y (b) poner en contacto la composición que comprende azufre con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{11-x}Sr_xM_2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un elemento de metal de transición, y en donde  $x$  es de 0,01 a 0,80, reduciendo de ese modo la cantidad de azufre en la composición que comprende azufre. En una realización, el catalizador de oxidación está impregnado con un ácido, tal como, ácido sulfúrico.

Mientras que los aspectos de la presente invención se pueden describir y reivindicar en una clase estatutaria particular, tal como la clase estatutaria del sistema, se hace únicamente por conveniencia y un experto en la materia comprenderá que cada aspecto de la presente invención se puede describir y reivindicar en una clase estatutaria. A menos que se indique expresamente lo contrario, no se pretende de ninguna manera que ningún método o aspecto expuesto en el presente documento se interprete como requiriendo que sus etapas se realicen en un orden específico. Por consiguiente, cuando un método reivindicado no indique específicamente en las reivindicaciones o descripciones que las etapas deben limitarse a un orden específico, no se pretende de ninguna manera que se infiera un orden, en ningún caso. Esto se mantiene para cualquier posible base no expresa para su interpretación, incluidos los temas de lógica con respecto a la organización de las etapas o del flujo operacional, el significado llano derivado de la organización gramatical o la puntuación, o el número o tipo de aspectos descritos en la memoria descriptiva.

### Descripción detallada

La presente invención se puede entender más rápidamente con referencia a la siguiente descripción detallada de la invención y los Ejemplos incluidos en la misma.

Debe entenderse que la terminología usada en este documento tiene el fin de describir solamente aspectos particulares y no pretende ser limitante. Aunque puede usarse cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento en la práctica o ensayo de la presente invención, a continuación, se describen métodos y materiales.

Todas las publicaciones mencionadas en el presente documento divulgan y describen los métodos y/o materiales en relación con los cuales se citan las publicaciones. Las publicaciones discutidas en el presente documento se proporcionan únicamente para su divulgación antes de la fecha de presentación de la presente solicitud. No ha de interpretarse que nada en el presente documento constituya una admisión de que la presente invención no tenga derecho a anteponer dicha publicación por virtud de una invención anterior. Además, las fechas de publicación proporcionadas en el presente documento pueden ser distintas de las fechas de publicación reales, que pueden requerir una confirmación independiente.

### 1. Definiciones

Como se usa en este documento, la nomenclatura para los compuestos, incluidos los compuestos orgánicos, se puede dar usando los nombres comunes, recomendaciones de la IUPAC, IUBMB o CAS para la nomenclatura.

Como se usa en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "una" y "el" o "la" incluyen los referentes en plural salvo que el contexto indique claramente otra cosa. Por tanto, por ejemplo, la referencia a "un agente de oxidación", incluye mezclas de dos o más de tales agentes de oxidación.

Los intervalos se pueden expresar como desde "aproximadamente" un valor particular y /o hasta "aproximadamente" otro valor particular. Cuando se expresa dicho intervalo, un aspecto adicional incluye desde un valor particular y/o hasta el otro valor particular. De forma similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, mediante el uso del antecedente "aproximadamente", se entenderá que el valor particular forma un aspecto adicional. Se entenderá adicionalmente que los puntos finales de cada uno de los intervalos son significativos tanto en relación con el otro punto final como independientemente del otro punto final. Se entiende también que en el presente documento se divulga un número de valores y que cada valor se divulga también en el presente documento como "aproximadamente" este valor particular además del valor mismo. Por ejemplo, si se divulga el valor "10", entonces se divulga también "aproximadamente 10". Se entiende también que cada unidad entre dos unidades particulares se divulgan también. Por ejemplo, si se divulgan 10 y 15, entonces 11, 12, 13 y 14 se divulgan también.

Las referencias en la memoria descriptiva y las reivindicaciones finales a partes en peso de un elemento o componente en particular en una composición representan la relación de peso entre el elemento o componente y cualquier otros elementos o componentes en la composición o artículo para los que se expresa una parte en peso. Por tanto, en un compuesto que contiene 2 partes en peso del componente X y 5 partes en peso del componente Y, X e Y están presentes en una relación en peso de 2:5, y están presentes en dicha relación independientemente de si los componentes adicionales están contenidos en el compuesto.

Como se usa en este documento, los términos "opcional" u "opcionalmente" significan que el evento o circunstancia descritos posteriormente se pueden producir o no, y que la descripción incluye casos en los que dicho evento o

circunstancia se produce y casos en los que no.

Como se usa en este documento el término "petróleo" se refiere a petróleo y productos derivados del petróleo. En diversas realizaciones, el petróleo puede incluir, sin limitación, productos seleccionados del grupo que consiste en 5 petróleo crudo, asfalto, alquitrán, petróleo refinado, productos destilados de petróleo como diesel, gasolina, queroseno, materia prima de negro carbón, aceite de alimentación de negro carbón, etc., y mezclas sintéticas formadas usando destilados de petróleo. Como se usa en este documento el término "azufre" ("*sulphur*", como se escribe en inglés del Reino Unido) se puede escribir alternativamente como "azufre" ("*sulfur*", como se escribe en inglés americano). En una realización, el petróleo puede ser materia prima de negro carbón. La materia prima de 10 negro carbón se conoce por el experto en la materia y generalmente se considera que es C<sub>12</sub> y componentes superiores ricos en naftaleno, metilindenos, antraceno, fluoreno, y otros componentes poliaromáticos. En otra realización, una materia prima de negro carbón puede comprender diversos aceites carboquímicos y/o petroquímicos, por ejemplo, que tienen un alto contenido de hidrocarburos aromáticos y/o que contienen una pluralidad de anillos condensados. En una realización, la materia prima de negro carbón se origina en el craqueo a 15 alta temperatura de fracciones de petróleo. En otra realización, el petróleo puede ser aceite residual. "Aceite residual", como se usa en este documento, se refiere a aceites petroquímicos resultantes de procesos de craqueo catalítico, por ejemplo, aceites de decantación de craqueo catalítico, o de la producción de olefinas en unidades de craqueo con vapor usando nafta o gasóleo como materia prima.

20 El término "desulfuración" se refiere a la reducción y/o eliminación de azufre y/o una especie que contiene azufre en una composición.

La expresión "elemento de tierras raras" se entiende por el experto en la materia e incluye, pero sin limitación, lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), samario (Sm), gadolinio (Gd), itrio (Y), neodimio (Nd), europio (Eu), terbio 25 (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), escandio (Sc), prometio (Pm), y lutecio (Lu).

Las expresiones "metal de transición" y "elemento de transición" se usan indistintamente en este documento y se entienden por el experto en la materia e incluyen, pero sin limitación, hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), escandio (Sc), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), zinc (Zn), itrio (Y), circonio (Zr), niobio 30 (Nb), molibdeno (Mo), tecnecio (Tc), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt), mercurio (Hg), y oro (Au).

## 2. Métodos y composiciones

35 Los métodos y composiciones desvelados en este documento son útiles para reducir la cantidad de azufre en una composición que comprende azufre.

Las realizaciones de los métodos desvelados en este documento proporcionan un proceso mejorado para la desulfuración de composiciones que comprenden azufre, tales como, petróleo. Se conoce que el petróleo crudo se 40 desulfura basándose en la oxidación de las especies de azufre por un agente oxidante adecuado en presencia de catalizadores de oxidación adecuados. Como se mencionó anteriormente, con la creciente rigurosidad en la cantidad permitida de azufre según los mandatos gubernamentales en varios países se están explorando continuamente métodos mejorados eficientes y rentables para la retirada de azufre, particularmente la retirada de azufre orgánico, del petróleo. Por consiguiente, en una realización, se proporciona un proceso para la desulfuración de 45 composiciones que comprenden azufre, tales como, petróleo.

Ventajosamente, se ha descubierto que los catalizadores empleados en este documento para el proceso de desulfuración pueden funcionar a temperaturas relativamente bajas, es decir, a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 20 °C a 150 °C. Además, los catalizadores empleados en este documento pueden, en una 50 realización, ser capaces de lograr una reducción mayor que igual a aproximadamente 97% de la cantidad de azufre en productos derivados del petróleo, por ejemplo, diesel, gasolina, etc. y mayor que aproximadamente 50% de la cantidad de azufre en las fracciones de petróleo crudo que queda después de la destilación de varios productos de petróleo.

55 Los métodos desvelados implican el uso de un sistema catalítico que puede aumentar la eficacia de agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno en la retirada de azufre de diversas composiciones. Los métodos y composiciones desvelados tienen una alta eficacia para la retirada de azufre de líquidos tales como aceites de petróleo, debido a la alta eficacia del sistema catalítico.

60 En una realización, el método desvelado es un método para desulfuración de petróleo.

En este documento se desvela una composición que comprende un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula M<sup>1</sup><sub>1-x</sub>M<sup>3</sup><sub>x</sub>M<sup>2</sup>O<sub>3</sub>, en donde M<sup>1</sup> es un elemento de tierras raras, en donde M<sup>2</sup> es un metal de transición, en donde M<sup>3</sup> es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80. En 65 una realización, el catalizador de oxidación está impregnado con un ácido, tal como, ácido sulfúrico.

- También se desvela en este documento un método para reducir la cantidad de azufre en una composición que comprende azufre, comprendiendo el método las etapas de: (a) proporcionar una composición que comprende azufre; y (b) poner en contacto la composición que comprende azufre con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un metal de transición, en donde  $M^3$  es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80, reduciendo de ese modo la cantidad de azufre en la composición que comprende azufre. En una realización, el catalizador de oxidación está impregnado con un ácido, tal como, ácido sulfúrico.
- 10 También se desvela en este documento un método de desulfuración de petróleo, comprendiendo el método poner en contacto una corriente de alimentación de petróleo con un catalizador de oxidación en presencia de un agente oxidante, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un metal de transición, en donde  $M^3$  es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80. En una realización, el catalizador de oxidación está impregnado con un ácido, tal como, ácido sulfúrico.
- 15 En una realización, la etapa de proporcionar una composición que comprende azufre comprende proporcionar una corriente de alimentación de una composición que comprende azufre.
- En una realización, la composición que comprende azufre comprende petróleo, por ejemplo, la composición que comprende azufre puede ser petróleo. En una realización, el petróleo puede ser productos destilados de petróleo o mezclas sintéticas formadas usando destilados de petróleo. Ejemplos no limitativos de productos destilados de petróleo incluyen diesel, gasolina, y queroseno. En un ejemplo, el petróleo puede ser diesel o gasolina. En otra realización, el petróleo puede ser petróleo crudo, asfalto, alquitrán, o petróleo refinado.
- 20 En una realización, el agente de oxidación puede comprender  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ácido acético, hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP), ácido fórmico, ácido sulfúrico, ácido nítrico,  $O_2$ , aire, u ozono, o una combinación de los mismos. Por ejemplo, el agente de oxidación puede comprender  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ácido acético, hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP), ácido fórmico, ácido sulfúrico, o ácido nítrico, o una combinación de los mismos. En otro ejemplo, el agente de oxidación puede comprender  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ácido acético o hidroperóxido de *terc*-butilo, o una combinación de los mismos. En otro ejemplo más, el agente de oxidación puede comprender  $H_2O_2$ .
- 25 En una realización, el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{1-x}Sr_xM^2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un metal de transición, y en donde x es de 0,01 a 0,80.
- 30 En una realización,  $M^1$  es un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), samario (Sm), gadolinio (Gd), itrio (Y), neodimio (Nd), europio (Eu), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), escandio (Sc), y lutecio (Lu). En otro ejemplo,  $M^1$  es un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en La, Y, Yb, Nd, Ce, y Tb. En otro ejemplo más,  $M^1$  es un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en La, Pr, Gd, Sm, Nd, y Ce. En otro ejemplo más,  $M^1$  es el elemento de tierras raras La.
- 35 En una realización,  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), escandio (Sc), titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), zinc (Zn), itrio (Y), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), tecnecio (Tc), rutenio (Ru), rodio (Rh), paladio (Pd), plata (Ag), cadmio (Cd), hafnio (Hf), tantalio (Ta), tungsteno (W), renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), platino (Pt), mercurio (Hg), y oro (Au). Por ejemplo,  $M^2$  puede ser un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Ru, Ir, Co, Rh, Pt, Pd, y Mo. En otro ejemplo,  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Mn, Ni, Co, Mo, y Cu. En otro ejemplo,  $M^2$  es el metal de transición Fe.
- 40 En una realización,  $M^3$  es Ca. En otra realización,  $M^3$  es Sr.
- En una realización,  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$  es  $M^{1-x}Sr_xM^2O_3$ .
- 45 En una realización,  $M^1$  es un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en La, Pr, Gd, Sm, Nd, y Ce;  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Mn, Ni, Co, Mo, y Cu; y  $M^3$  es Sr o Ca. En un ejemplo,  $M^1$  es un elemento de tierras raras seleccionado del grupo que consiste en La, Pr, Gd, Sm, Nd, y Ce;  $M^2$  es un metal de transición seleccionado del grupo que consiste en Fe, Mn, Ni, Co, Mo, y Cu; y  $M^3$  es Sr. En otro ejemplo,  $M^1$  es el elemento de tierras raras La;  $M^2$  es el metal de transición Fe; y  $M^3$  es Sr.
- 50 En una realización, en la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , x puede ser de 0,01 a 0,80. Por ejemplo, x puede ser de 0,10 a 0,50. En otro ejemplo, x puede ser de 0,10 a 0,30. En otro ejemplo más, x puede ser de 0,15 a 0,25. Si x es 0,20, entonces  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$  tiene la fórmula  $M^{1,80}M^{3,20}M^2O_3$ . Por tanto, la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$  puede ser en un ejemplo  $La_{0,80}Sr_{0,20}FeO_3$ .
- 55 En un aspecto, el catalizador de oxidación se impregna con solución de ácido sulfúrico.

En una realización, el catalizador de oxidación está en forma nanocristalina. Por tanto, la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$  puede estar en forma nanocristalina. En otra realización, el catalizador de oxidación puede estar en forma de sal. En otra realización más, la forma nanocristalina del catalizador de oxidación puede ser una forma de sal del catalizador de oxidación. Por ejemplo, el catalizador de oxidación puede impregnarse con una solución que comprende ácido sulfúrico, que forma la sal de ácido sulfúrico nanocristalina de  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ . Por tanto, en un ejemplo, el catalizador de oxidación puede impregnarse con una solución que comprende un ácido, tal como ácido sulfúrico. En una realización, la forma nanocristalina del catalizador de oxidación tiene un tamaño medio de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 100 nm, tal como por ejemplo, de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 80 nm; de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 50 nm; de aproximadamente 25 nm a aproximadamente 100 nm; o aproximadamente 50 nm a aproximadamente 100 nm.

En una realización, el catalizador de oxidación está presente en un disolvente orgánico. Ejemplos no limitantes de solventes orgánicos incluyen, alcanos, por ejemplo, pentano, hexano, heptanos, y octano. En otro ejemplo, el disolvente puede ser arilos, cicloalcanos, cicloalquenos, alquenos, y similares, por ejemplo tolueno, y xileno.

En una realización, poner en contacto la composición que comprende azufre con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación puede ocurrir a una temperatura de 20 °C a 150 °C, tal como de 60 °C a 150 °C.

En una realización, poner en contacto la composición que comprende azufre con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación puede ocurrir durante al menos 15 minutos, 30 min, 60 min, 90 min, 120 min, 180 min, 240 min, o 300 min.

En otras realizaciones, el orden de contacto puede variar y comprender cualquier orden adecuado para un producto deseado. En una realización, una composición que contiene azufre puede ponerse en contacto primero con un catalizador de oxidación y luego con un agente de oxidación. En otra realización, una composición que contiene azufre puede ponerse en contacto primero con un agente de oxidación y luego con un catalizador de oxidación. En otra realización, una composición que contiene azufre puede ponerse en contacto simultáneamente o sustancialmente simultáneamente con un catalizador de oxidación y un agente de oxidación.

En una realización, la cantidad de agente oxidante puede ser de aproximadamente 5% a aproximadamente 300% en volumen por volumen de la composición que comprende azufre. Por ejemplo, la cantidad de agente oxidante puede ser de aproximadamente 5% a aproximadamente 100% en volumen por volumen de la composición que comprende azufre. En otro ejemplo, la cantidad de agente oxidante puede ser de aproximadamente 20% a aproximadamente 80% en volumen por volumen de la composición que comprende azufre. En una realización, una cantidad de catalizador de oxidación empleado basado en el uso de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante está en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en volumen por volumen en aceite o petróleo.

En una realización, el catalizador de oxidación puede estar presente en una cantidad de disolvente en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 60% en peso en volumen. En una realización, cuando el catalizador de oxidación es un compuesto nanocristalino de fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , la reacción de oxidación puede realizarse en una cantidad de disolvente en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 60% volumen por volumen. En una realización, cuando el catalizador de oxidación de fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$  está impregnado con solución de ácido sulfúrico, la reacción de oxidación puede realizarse en una cantidad de disolvente en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 60% peso por volumen.

En una realización, los métodos desvelados en este documento pueden reducir la cantidad de azufre presente en la composición en al menos 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95%, 97%, 98%, 99% o 99,5%. En una realización, los métodos desvelados en este documento pueden reducir la cantidad de azufre en la composición en al menos 97%, 98%, 99%, o 99,5%, en donde la composición que comprende azufre comprende n-octano y tiofeno. En un ejemplo, los métodos desvelados en este documento pueden reducir la cantidad de azufre en la composición en al menos 85%, 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, o 99,5%, en donde la composición que comprende azufre comprende productos de petróleo destilados. En otro ejemplo, los métodos desvelados en este documento pueden reducir la cantidad de azufre en la composición en al menos 50%, 60%, 70%, u 80%, en donde la composición que comprende azufre comprende petróleo crudo. Por ejemplo, los métodos desvelados pueden reducir el contenido inicial de azufre en la composición de aproximadamente 20.000 ppm a aproximadamente 70 ppm cuando la composición comprende n-octano y tiofeno.

En una realización, la composición desvelada en este documento puede comprender además un disolvente. Ejemplos no limitantes de solventes orgánicos incluyen, alcanos, por ejemplo, pentano, hexano, heptanos, y octano. En otro ejemplo, el disolvente puede ser arilos, cicloalcanos, cicloalquenos, alquenos, y similares, por ejemplo tolueno, y xileno.

Al emplear los métodos desvelados en este documento, un método mejorado, eficaz y rentable para la desulfuración del petróleo puede hacerse posible a temperaturas de reacción más bajas y a partir de materiales de partida que

tienen una concentración relativamente alta de azufre.

En una realización, el catalizador de oxidación puede ser una forma nanocristalina de la sal de ácido sulfúrico del compuesto de fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ . En una realización, cuando el catalizador de oxidación puede ser una sal de ácido sulfúrico del compuesto de fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , el catalizador de oxidación puede tener un tamaño de cristalita en un intervalo de 5 nm a aproximadamente 100 nm. En una realización, una cantidad de catalizador de oxidación en forma nanocristalina empleada basada en el uso de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente oxidante en un intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% en volumen por volumen en aceite o petróleo.

Los métodos adecuados para sintetizar los catalizadores usados en este documento incluyen, pero sin limitación, métodos seleccionados del grupo que consiste en combustión de gel, citrato-nitrato, método solgel, hidrotérmico, sonoquímico etc. En una realización, el catalizador de oxidación sintetizado usando los métodos mencionados en este documento puede ser un compuesto nanocristalino. En una realización, el catalizador de oxidación se sulfona adicionalmente por tratamiento con ácido sulfúrico. En una realización, la forma nanocristalina en el tratamiento con ácido sulfúrico produce un catalizador de oxidación nanocristalino sulfonado.

En una realización, el método comprende una corriente de alimentación que contiene tiofeno en n-octano, en donde la desulfuración tiene una eficacia de al menos 97%. Por ejemplo, el proceso de desulfuración llevado a cabo en una corriente de alimentación que contiene una alta concentración inicial de azufre mayor o igual a 15.000 partes por millón puede producir un producto desulfurado que contiene menos o igual que 500 partes por millón de azufre.

En una realización, los métodos desvelados en este documento pueden reducir significativamente la cantidad de azufre en el petróleo que queda después de destilar cortes superiores tales como gasolina, diesel, queroseno, etc. Estos residuos, o aceite residual, se sabe que tienen típicamente un contenido de azufre mayor o igual que aproximadamente 20.000 partes por millón. Una solución de aceite residual en n-octano en una relación de volumen por volumen de 50:50 correspondiente a un contenido inicial de azufre de aproximadamente 20.000 partes por millón puede exhibir una reducción de azufre de al menos 50% usando los métodos desvelados en este documento.

### 30 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para proporcionar a los expertos en la materia una divulgación completa y una descripción de cómo los métodos y composiciones reivindicados en este documento se hacen, realizan y evalúan, y están destinados a ser puramente ejemplares de los métodos y composiciones y no están destinados a limitar el ámbito de la invención. Se han realizado esfuerzos para asegurar la precisión con respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.), pero deben tenerse en cuenta algunos errores y desviaciones. A menos que se indique otra cosa, las partes son partes en peso, la temperatura está en °C o es una temperatura ambiente, y la presión está en o cerca de la atmosférica.

La divulgación se ilustra adicionalmente con la ayuda de los siguientes ejemplos que no deben interpretarse como limitantes de la divulgación de ninguna manera.

#### A. Ejemplo 1

El catalizador  $La_{0,80}Sr_{0,30}FeO_3$  (LSF) se sintetizó utilizando el método de síntesis de combustión de gel. Por tanto, óxido de lantano [ $La_2O_3$  (99,99%)], nitrato de estroncio [ $Sr(NO_3)_2$  (99%)] y nitrato férrico [ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (98%)] se utilizaron como materiales de partida. Primero se disolvió una cantidad estequiométrica de óxido de lantano en  $HNO_3$  diluido (50%). A esta solución, se añadieron cantidades estequiométricas de nitrato de estroncio y nitrato férrico. Por último, se disolvió una cantidad apropiada de ácido cítrico en agua destilada y se añadió a esta solución de nitrato. La solución completa se deshidrató cuidadosamente a aproximadamente 80 °C para eliminar el exceso de agua. Después de la deshidratación térmica de la solución, se formó un gel viscoso. Tan pronto como se formó el gel viscoso, la temperatura de la placa caliente se aumentó a " 250 °C. El polvo obtenido después del autoencendido se calcinó a 600 °C durante 1 hora para obtener el polvo químicamente puro y cristalino.

Después de la síntesis del sistema catalizador  $La_{0,80}Sr_{0,20}FeO_3$  (LSF), el sistema se ensayó para la eficacia de desulfuración. Se preparó una solución de alimentación de azufre simulada usando una especie que contiene azufre, a saber, tiofeno (99%, espectroquímico) y el solvente orgánico n-octano (99%, Merck). La solución de trabajo simulada se preparó disolviendo tiofeno para obtener un contenido de azufre de 20.950 ppm. Aproximadamente 20 ml de estas soluciones de trabajo simuladas, se mezclaron con aproximadamente 1,0 g de catalizador LSF nanocristalino. Esta mezcla se tomó luego en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml equipado con agitador magnético y condensador de reflujo. El sistema se calentó en un baño de agua con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 70 °C. Después de que la mezcla alcanzara la temperatura, se añadieron gota a gota 60 ml de peróxido de hidrógeno (30%, Fisher Scientific) usando un embudo de adición, durante un período de 15 min. Se permitió que la reacción continuara durante 2,5 h. Después de finalizar la reacción, todo el sistema se dejó enfriar y se dejó sedimentar durante otros 15 minutos para que se formaran dos capas separadas de la mezcla

de reacción. Después de la oxidación las dos capas eran una capa de aceite (parte superior) y una capa acuosa (parte inferior). La capa de aceite de alimentación superior se filtró y se encontró que contenía un contenido de azufre tan bajo como 110 ppm, es decir, una desulfuración de aproximadamente 99%.

## 5 B. Ejemplo 2

El catalizador  $\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20}\text{FeO}_3$  (LSF) se sintetizó utilizando el método de síntesis de combustión de gel. Por tanto, óxido de lantano [ $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,99%)], nitrato de estroncio [ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99%)] y nitrato férrico [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%)] se utilizaron como materiales de partida. Primero se disolvió una cantidad estequiométrica de óxido de lantano en  $\text{HNO}_3$  diluido (50%). A esta solución, se añadieron cantidades estequiométricas de nitrato de estroncio y nitrato férrico. Por último, se disolvió una cantidad apropiada de ácido cítrico en agua destilada y se añadió a esta solución de nitrato. La solución completa se deshidrató cuidadosamente a aproximadamente 80 °C para retirar el exceso de agua. Después de la deshidratación térmica de la solución, se formó un gel viscoso. Tan pronto como se formó el gel viscoso, la temperatura de la placa caliente se aumentó a  $\approx 250$  °C. El polvo obtenido después del autoencendido se calcinó a 600 °C durante 1 hora para obtener el polvo químicamente puro y cristalino.

En este ejemplo, el catalizador sintetizado se impregnó con una solución de ácido sulfúrico (30%) durante un período de 24 h. El exceso de ácido se decantó y el catalizador se secó entonces en un horno a 100 °C. Además, el catalizador seco se calcinó a 600 °C durante 2 h, resultando en un catalizador LSF sulfonado. El catalizador LSF sulfonado se ensayó luego para su eficacia de desulfuración. Se preparó una solución de alimentación de azufre simulada usando una especie que contiene azufre, a saber, tiofeno (99%, espectroquímico) y disolventes orgánicos como n-octano (99%, Merck). La solución de trabajo simulada se preparó disolviendo tiofeno para obtener un contenido de azufre de 20.950 ppm. Aproximadamente 20 ml de esta solución de trabajo simulada se mezclaron con aproximadamente 1,0 g de catalizador LSF nanocristalino. Esta mezcla se tomó luego en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml equipado con agitador magnético y condensador de reflujo. El sistema se calentó en un baño de agua con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 70 °C. Después de que la mezcla alcanzara la temperatura, se añadieron aproximadamente 60 ml de peróxido de hidrógeno (30%, Fisher Scientific) gota a gota, usando un embudo de adición, durante un período de 15 min. Se permitió que la reacción continuara durante 2,5 h. Después de la finalización de la reacción, todo el sistema se dejó enfriar y se dejó sedimentar durante otros 15 minutos para que se formaran dos capas separadas de la mezcla de reacción. Después de la oxidación las dos capas eran una capa de aceite (parte superior) y una capa acuosa (parte inferior). la capa de aceite de alimentación superior se filtró y se encontró que contenía un contenido de azufre tan bajo como 70 ppm, es decir, una desulfuración de aproximadamente 99,5%.

## 35 C. Ejemplo 3

Para determinar el efecto del catalizador en la desulfuración, se realizó un experimento de control sin ningún catalizador. La solución de trabajo simulada se preparó disolviendo tiofeno para obtener un contenido de azufre de 12.000 ppm. Luego se tomaron alrededor de 20 ml de este material simulado en un matraz de fondo redondo de tres bocas y 100 ml equipado con agitador magnético y condensador de reflujo. El sistema se calentó en un baño de agua con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 80 °C. Después de que la mezcla alcanzara la temperatura, se añadieron gota a gota 100 ml de peróxido de hidrógeno (30%, Fisher Scientific), utilizando embudo de adición, durante un período de 15 min. Se permitió que la reacción continuara durante 5 h. Después de la finalización de la reacción, todo el sistema se dejó enfriar y se dejó sedimentar durante otros 15 minutos para que se formaran dos capas separadas de la mezcla de reacción. Así, después de la oxidación, las dos capas eran una capa de aceite (parte superior) y una capa acuosa (parte inferior). La capa de aceite de alimentación superior se filtró y se encontró que contenía un contenido de azufre tan alto como 11.900 ppm, es decir, una desulfuración de < 1,0%.

## D. Ejemplo 4

Este experimento se realizó para llevar a cabo la desulfuración de aceite de alimentación de negro carbón (CBFO). Para este fin, se preparó una mezcla al 50% de (CBFO-iso octano) con un contenido inicial de azufre de 2,11%. Se mezclaron aproximadamente 30 ml de esta solución con aproximadamente 0,5 g de catalizadores LSF nanocristalinos. La mezcla completa se tomó luego en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml equipado con agitador magnético y condensador de reflujo. El sistema se calentó en un baño de agua con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 75 °C. Después de que la mezcla alcanzara la temperatura, se añadieron gota a gota 10 ml de peróxido de hidrógeno (30%, Fisher Scientific), utilizando embudo de adición, durante un período de 15 min. Se permitió que la reacción continuara durante 1 h. Después de la finalización de la reacción, todo el sistema se dejó enfriar y se dejó sedimentar durante otros 15 minutos para que se formaran dos capas separadas de la mezcla de reacción. Así, después de la oxidación, las dos capas eran una capa de aceite (parte superior) y una capa acuosa (parte inferior). La capa de aceite de alimentación superior se filtró y se encontró que contenía un contenido de azufre tan alto como 11.900 ppm a partir de un contenido de azufre inicial de 21.100 ppm, es decir, una desulfuración de aproximadamente 44%.

## 65 E. Ejemplo 5



Este experimento se realizó para llevar a cabo la desulfuración de aceite de alimentación de negro carbón (CBFO). Para este propósito, se preparó una mezcla al 50% de (CBFO-iso octano) con un contenido inicial de azufre de 2,14%. Se mezclaron aproximadamente 30 ml de esta solución con aproximadamente 0,5 g de catalizadores LSF nanocristalinos sulfonados. La sulfonación del catalizador se llevó a cabo por impregnación en una solución de ácido sulfúrico (30%) durante un período de 24 h. El exceso de ácido se decantó y el catalizador se secó en un horno a 100 °C. Además, el catalizador seco se calcinó a 600 °C durante 2 h, resultando en un catalizador LSF sulfonado. La mezcla completa se tomó luego en un matraz de fondo redondo de tres bocas de 100 ml equipado con agitador magnético y condensador de reflujo. El sistema se calentó en un baño de agua con agitación continua a una temperatura de aproximadamente 65 °C. Después de que la mezcla alcanzara la temperatura, se añadieron gota a gota 10 ml de peróxido de hidrógeno (30%, Fisher Scientific), utilizando embudo de adición, durante un período de 15 min. Se permitió que la reacción continuara durante 1 h. Después de la finalización de la reacción, todo el sistema se dejó enfriar y se dejó sedimentar durante otros 15 minutos para que se formaran dos capas separadas de la mezcla de reacción. Así, después de la oxidación, las dos capas eran una capa de aceite (parte superior) y una capa acuosa (parte inferior). Luego se filtró la capa de aceite de alimentación superior y en este caso también se encontró que tenía un contenido de azufre tan alto como 10.900 ppm a partir de un contenido de azufre inicial de 21.490 ppm, es decir, una desulfuración de aproximadamente 50%.

Todos estos resultados se tabulan a continuación en las Tablas 1 y 2:

**Tabla 1**

| Sr. N.º | Alimentación simulada (ml) | Catalizador     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml) | Temp (°C) | Tiempo | Contenido de azufre | Retirada de S |
|---------|----------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------|--------|---------------------|---------------|
| 1.      | 20                         | LSF             | 60 ml.                             | 70        | 2,5 h. | 0,011%              | 99%           |
| 2.      | 20                         | LSF-sulfonado   | 60 ml.                             | 70        | 2,5 h. | 0,007%              | 99,5%         |
| 3.      | 20                         | Sin catalizador | 100 ml.                            | 80        | 5 h.   | 1,19%               | <1%           |

**Tabla 2**

| Sr. N.º | CBFO-Iso octano (ml) | Catalizador   | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (ml) | Temp (°C) | Tiempo (min.) | Contenido de azufre | Retirada de S |
|---------|----------------------|---------------|------------------------------------|-----------|---------------|---------------------|---------------|
| 4.      | 30                   | LSF           | 10.                                | 75        | 60            | 1,19%               | 44%           |
| 5.      | 30                   | LSF-sulfonado | 10                                 | 65        | 60            | 1,09%               | 50%           |

Las realizaciones anteriores cumplen los objetivos generales de esta divulgación como se resumió anteriormente. Sin embargo, los expertos en la materia entenderán claramente que la descripción anterior se ha realizado en términos de las realizaciones específicas más preferentes. Por tanto, pueden hacerse muchos otros cambios y modificaciones de manera clara y fácil que también son mejoras útiles y definitivamente fuera de la técnica existente sin apartarse del ámbito de la presente divulgación, que de hecho permanecen dentro de su ámbito general muy amplio, y cuya divulgación se definirá sobre la técnica existente mediante las reivindicaciones adjuntas.

## Referencias

- Anisimov, A. V., Fedorova, E. V., Lesnugin, A. Z., Senvavin. V. M., Asianov. L. A. Rvbakov. V. B. Tanrakanova.V., "Vanadium peroxocomplexes as oxidation catalysts of sulfur organic compounds by hydrogen peroxide in bi-phase systems", Catal.Today, 78.3 19-325 (2003)
- Ramírez-Verduzco L. F., Murrieta-Guevara F., Garcí'a-Gutiérrez, J. L., Saint Martin-Castan~on R., Martí'nez-Guerrero M., Montiel-Pacheco M., Mata-Dí'az R., Pet. Sci. Technol. 22, 129 (2004).
- Jose' Luis Garcí'a-Gutiérrez a,\* , Gustavo A. Fuentes b, Maria Eugenia Herná'ndez-Tera'n b, Ponciano Garcí'a b, Florentino Murrieta-Guevara a, Federico Jime'nez-Cruz, "Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity ", Applied Catalysis A: General 334, 366-373 (2008).
- Guoxian Yu, Shanxiang Lu \*, Hui Chen, Zhongnan Zhu, "Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon", Carbon 43, 2285-2294 (2005).
- Attar A., Corcoran W. H. "Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. Regenerable and non regenerable oxygen carriers". Ind. Eng Chem Prod Res Dev, 17(2), 102-9 (1978).
- Dolbear G. E, Skov E. R. "Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization" Am Chem Soc, 45, 375

(2000).

Tam P. S., Kittrell, J. R., Eldridge, J. W., "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction (I) Enhancement of extraction oil yield", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 321(1990).

Hulea V., Fajula F., Bousquet J., J. Catal. 198, 179 (2001).

Palomeque J., Clacens J.M., Figueras F., J. Catal. 211, 103 (2002).

Yazu K., Yamamoto Y., Furuya T., Miki K., Ukegawa K., Energ. Fuels 15, 1535 (2001).

Djangkung S., Murti S., Yang H., Choi K., Kora Y., Mochida I., Appl. Catal. A 252, 331 (2003).

March J., Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure, Wiley-Interscience, Nueva York, 1992.

Wang D, Qian E. W, Amano H, Okata K, Ishihara A, Kabe T. "Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide" Appl Catal A: Gen; 253(1):91-9 (2003).

Zannikos F, Lois E, Stournas S. "Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction". Fuel Process Technol, 42(1):35-45 1995.

Rappas, Alkis S. "Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels". Patente US 6.402.940, (2002).

Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., Kabe, T., "Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction", Energy Fuels, 14, 1232-1239 (2000).

Collins, F. M., Lucy, A. R., Sharp, C. J., "Oxidation desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis", Mol. Catal. A, 117,397-403 (1997).

Beatriz Zapata a,\* , Francisco Pedraza a, Miguel A. Valenzuela, "Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide, Catalysis Today 106, 219-221 (2005).

Yu G., Lu S., Chen H., Zhu Z, Energy Fuels 19,447 (2005).

Ramírez-Verduzco L.F., Torres-García, E., Gómez-Quintana R., González-Penabaz V., Murrieta-Guevara F., Catal. Today 98, 289 (2004).

Filippis P. de, Scarcella M., Energy Fuels 17, 1452 (2003).

Te M., Fairbridge, C., Ring, Z., "Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems", Appl. Catal. A Gen., 219, 267-280 (2001).

Chen L., Guo S. and Zhao D., Oxidative Desulfurization of Simulated Gasoline over Metal Oxide-loaded Molecular Sieve\* Chin. J. Chem. Eng., 15(4) 520-523 (2007).

Tam, P.S., Kittrell, J.R., Eldridge, J.W., "Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction Kinetic modeling of oxidation reaction", Ind. Eng. Chem. Res., 29, 324-329 (1990).

Shiraishi, Y., Taki, Y., Hirai, T., Komasaawa I., "Visible light-induced desulfurization process for catalytic cracked gasoline using an organic two-phase extraction system", Ind. Eng. Chem. Res., 38,4538-4544 (1999).

Shiraishi, Y., Hirai, T., "Desulfurization of vacuum gasoil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction", Energy Fuels, 18,37-40 (2004).

Mei, H., Mei, B.W., Yen, T.F., "A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization", Fuel, 82,405-414 (2003).

Shiraishi, Y., Tachibana, K., Hirai, T., Komasaawa, I., "Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction", Ind. Eng. Chem. Res., 41, 4362-4375 (2002).

Murata, S., Murata, K., Kidena, K., Nomura, M., "A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes", Energy Fuel, 18, 116-121 (2004).

Sun, G, Xia, D., "Effect of metallic salt to desulfurization of light oils", J. Fuel Chem. Technol., 29, 509-514 (2001).

Kong, L.Y., Li, G., Wang, X.S., "Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild conditions", Catal. Lett., 92, 163-167(2004).

## REIVINDICACIONES

1. Un método para reducir la cantidad de azufre en una composición que comprende azufre, comprendiendo el método las etapas de:
  - a. proporcionar una composición que comprende azufre; en donde la composición que comprende azufre comprende petróleo, y
  - b. poner en contacto la composición que comprende azufre con un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un metal de transición, en donde  $M^3$  es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80, en donde el catalizador de oxidación es una forma nanocristalina, en donde el agente de oxidación comprende  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico, ácido nítrico,  $O_2$ , aire, u ozono, o una combinación de los mismos,
- reduciendo de ese modo la cantidad de azufre en la composición que comprende azufre.
- El método de la reivindicación 1, en donde la composición que comprende azufre es petróleo.
- El método de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el agente de oxidación comprende  $H_2O_2$ .
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el elemento de tierras raras es La, Pr, Gd, Sm, Nd, y Ce; pero es preferentemente La.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el metal de transición es Fe, Mn, Ni, Co, Mo, y Cu; pero es preferentemente Fe.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde  $M^3$  es Sr.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde x es de 0,10 a 0,50, preferentemente de 0,10 a 0,30.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde en la etapa (b) el catalizador está presente en una cantidad de disolvente en un intervalo de un 1% a un 60% en peso por volumen.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la forma nanocristalina tiene un tamaño de 5 nm a 100 nm.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el contacto ocurre a una temperatura de 20 °C a 150 °C.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la cantidad de agente oxidante es de un 5% a un 300% en volumen por volumen de la composición que comprende azufre.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde el catalizador de oxidación está impregnado con una solución que comprende ácido sulfúrico.
- El método de la reivindicación 12, en donde el catalizador de oxidación es una forma nanocristalina de  $M^{1-x}Sr_xM^2O_3$  de una sal de ácido sulfúrico.
- El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde el catalizador de oxidación está presente en un disolvente orgánico.
- Una composición que comprende petróleo, azufre, un agente de oxidación y un catalizador de oxidación, en donde el catalizador de oxidación tiene la fórmula  $M^{1-x}M^3_xM^2O_3$ , en donde  $M^1$  es un elemento de tierras raras, en donde  $M^2$  es un elemento de metal de transición, y en donde  $M^3$  es Ca o Sr, y en donde x es de 0,01 a 0,80, y en donde el catalizador de oxidación está en forma nanocristalina, en donde el agente de oxidación se selecciona de  $H_2O_2$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_4$ , ácido acético, ácido fórmico, ácido sulfúrico, ácido nítrico,  $O_2$ , aire, u ozono, o una combinación de los mismos.
- La composición de la reivindicación 15, en donde  $M^3$  es Sr.

## REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del gran cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad a este respecto.

## Documentos de patentes citados en la descripción

- 10 • US 7038090 B1 [0006]
- US 6402940 B [0069]

## Literatura diferente de patentes citada en la descripción

- 15 • ANISIMOV, A. V. ; FEDOROVA, E. V. ; LESNUGIN, A. Z. ; SENVAVIN, V. M. ; ASIANOV, L. A. ; RVBAKOV, V. B. ; TANRAKANOVA, V. Vanadium peroxocomplexes as oxidation catalysts of sulfur organic compounds by hydrogen peroxide in bi-phase systems". *Catal. Today*, 2003, vol. 78.3, 19-325 [0069]
- RAMÍREZ-VERDUZCO L. F. ; MURRIETA-GUEVARA F. ; GARCÍA-GUTIERREZ, J. L. ; SAINT MARTIN-CASTAN-ON R. ; MARTÍNEZ-GUERRERO M. ; MONTIEL-PACHECO M. ; MATA-DÍAZ R. *Pet. Sci. Technol*, 2004, vol. 22, 129 [0069]
- 20 • JOSE' LUIS GARCÍA-GUTIERREZ A ; GUSTAVO A. FUENTES B ; MARIA EUGENIA HERNÁNDEZ-TERA'N B ; PONCIANO GARCÍA B ; FLORENTINO MURRIETA-GUEVARA A ; FEDERICO JIMÉNEZ-CRUZ. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, 2008, vol. 334, 366-373 [0069]
- 25 • GUOXIAN YU ; SHANXIANG LU ; HUI CHEN ; ZHONGNAN ZHU. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon*, 2005, vol. 43, 2285-2294 [0069]
- ATTAR A. ; CORCORAN W. H. Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. Regenerable and non regenerable oxygen carriers. *Ind. Eng Chem Prod Res Dev*, 1978, vol. 17 (2), 102-9 [0069]
- 30 • DOLBEAR G. E. ; SKOV E. R. Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization. *Am Chem Soc*, 2000, vol. 45, 375 [0069]
- TAM P. S. ; KITTRELL, J. R. ; ELDRIDGE, J. W. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction (I) Enhancement of extraction oil yield. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, vol. 29, 321 [0069]
- HULEA V. ; FAJULA F. ; BOUSQUET J. J. *Catal.*, 2001, vol. 198, 179 [0069]
- 35 • PALOMEQUE J. ; CLACENS J.M. ; FIGUERAS F. J. *Catal.*, 2002, vol. 211, 103 [0069]
- YAZU K. ; YAMAMOTO Y. ; FURUYA T. ; MIKI K. ; UKEGAWA K. *Energ. Fuels*, 2001, vol. 15, 1535 [0069]
- DJANGKUNG S. ; MURTI S. ; YANG H. ; CHOI K. ; KORA Y. ; MOCHIDA I. *Appl. Catal. A*, 2003, vol. 252, 331 [0069]
- MARCH J. *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. Wiley-Interscience, 1992 [0069]
- 40 • WANG D ; QIAN E. W ; AMANO H ; OKATA K ; ISHIHARA A ; KABE T. Oxidative desulfurization of fuel oil. Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using *tert*-butyl hydroperoxide. *Appl Catal A: Gen*, 2003, vol. 253 (1), 91-9 [0069]
- ZANNIKOS F ; LOIS E ; STOURNAS S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Process Technol*, 1995, vol. 42 (1), 35-45 [0069]
- 45 • OTSUKI, S. ; NONAKA, T. ; TAKASHIMA, N. ; QIAN, W. ; ISHIHARA, A. ; IMAI, T. ; KABE, T. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction. *Energy Fuels*, 2000, vol. 14, 1232-1239 [0069]
- COLLINS, F. M. ; LUCY, A. R. ; SHARP, C. J. Oxidation desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Mol. Catal. A*, 1997, vol. 117, 397-403 [0069]
- 50 • BEATRIZ ZAPATA A. Francisco Pedraza a, Miguel A. Valenzuela, "Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide. *Catalysis Today*, 2005, vol. 106, 219-221 [0069]
- YU G. ; LU S. ; CHEN H. ; ZHU Z. *Energy Fuels*, 2005, vol. 19, 447 [0069]
- RAMÍREZ-VERDUZCO L.F. ; TORRES-GARCÍA, E. ; GO'MEZ-QUINTANA R. ; GONZÁLEZ-PEN~A V. ; MURRIETA-GUEVARA F. *Catal. Today*, 2004, vol. 98, 289 [0069]
- 55 • FILIPPIS P. DE ; SCARCELLA M. *Energy Fuels*, 2003, vol. 17, 1452 [0069]
- TE M. ; FAIRBRIDGE, C. ; RING, Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and formic acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Appl. Catal. A Gen.*, 2001, vol. 219, 267-280 [0069]
- CHEN L. ; GUO S. ; ZHAO D. Oxidative Desulfurization of Simulated Gasoline over Metal Oxide-loaded Molecular Sieve. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2007, vol. 15 (4), 520-523 [0069]
- 60 • TAM, P.S. ; KITTRELL, J.R. ; ELDRIDGE, J.W. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction Kinetic modeling of oxidation reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1990, vol. 29 (324-3), 29 [0069]
- SHIRAIISHI, Y. ; TAKI, Y. ; HIRAI, T. ; KOMASAWA I. Visible light-induced desulfurization process for catalytic cracked gasoline using an organic two-phase extraction system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, vol. 38, 4538-4544 [0069]
- 65

- **SHIRAISHI, Y. ; HIRAI, T.** Desulfurization of vacuum gasoil based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Energy Fuels*, 2004, vol. 18, 37-40 [0069]
- **MEI, H. ; MEI, B.W.; YEN, T.F.** A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization. *Fuel*, 2003, vol. 82, 405-4 14 [0069]
- 5 • **SHIRAISHI, Y. ; TACHIBANA, K. ; HIRAI, T. ; KOMASAWA, I.** Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction. *Ind. Enn. Chem. Res.*, 2002, vol. 41, 4362-4375 [0069]
- **MURATA, S. ; MURATA, K. ; KIDENA, K. ; NOMURA, M.** A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy Fuel*, 2004, vol. 18, 116-121 [0069]
- 10 • **SUN, G ; XIA, D.** Effect of metallic salt to desulfurization of light oils. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2001, vol. 29, 509-514 [0069]
- **KONG, L.Y. ; LI, G.; WANG, X.S.** Kinetics and mechanism of liquid-phase oxidation of thiophene over TS-1 using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under mild conditions. *Catal. Lett.*, 2004, vol. 92, 163-167 [0069]