



Organizacion CSA Ltda

Industria y Comercio
INTENDENCIA

**SOLICITUD
E DE INVENCION**

00-28703

INVENTARIO DOCUMENTAL



Royal
Technologies S.A.
Bogotá, Colombia

CIÓN	TIPO UNIDAD DE CONSERVACIÓN	FOLIOS	CONTENIDO					Otros Documentos	Cual
			CR	FB	C	F	DB		
3431	PAPEL	15					1		

Conveniones: CR: Copias de Resoluciones FB: Formato Blanco C: Copias F: Fotocopias DB: Documento en Blanco

21. **EX**

54. **TITULO** Procedimiento para la solpuración de catalizadores de Hidrotratamiento

51. **CLASIFICACION INTERNACIONAL** B01J 37/20

71. **SOLICITANTE** Elf Atochem S.A

DOMICILIO Puteaux, Francia

74. **APODERADO** Lilia Maria Rodriguez D'Aleman

22. **SANTAFE DE BOGOTA, D.C.** Abril 19, 2000

827 48

01

LICA DE COLOMBIA

S C

SUPERINTENDENCIA

DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SION DE NUEVAS CREACIONES



00 28703

TUL

NTE

ENC

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00028703 00000000

Folios: 44

Fecha (AMD): 2000-04-18 17:20:43

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

Nombre y Apellidos o Razón Social

ELF ATOCHEM S.A.

EP 1046424 A1

(25-10-2000)

Nº de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

(B1 US 632520)

FR 2792551

País de Domicilio

FRANCIA

Departamento o Estado

Ciudad

PUTEAUX

Dirección

4 - 8 COURS MICHELET - LA DEFENSE 10 - 92800 PUTEAUX -
FRANCIA

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

Dirección

Carrera 11 numero 93-43 oficina 404, Santafe de Bogotá, S.A.

DATOS DEL INVENTOR Son (3) Inventores

Nacionalidad

(72) Nombre del Inventor (es)

1) CLAUDE BRUN - FRANCÉS

2) THIERRY CHOLLEY- FRANCÉS

3) GEORGES FREMY - FRANCÉS

Dirección y Domicilio

1) Clos Saint-Pierre, 64320 Idron, Francia

2) 230 Rue Vendôme, 69003 Lyon Francia

3) Chemin deCoulomme, 64390 Sauveterre de Bearn, Francia

Identificación

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención **PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO**

PRIORIDAD REIVINDICADA

Sí ☒

No ☐

(33) FRANCIA

(32) ABRIL 20, 1999

(31) Nº Solicitud 99.04967

Fuente Normativa: Convenio de París Art.4º

CLASIFICACION INTERNACIONAL

B01J 37/20

OLPA319

SRR



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

NIT : 800176089-2

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00028703 00000000

Folios: 44

Fecha (AMD): 2000-04-18 17:20:43

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 24,187

FECHA : ABRIL 13 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	Nº. PAGO	Vr. PAGO
CLARKE MOZET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	C50-00024-9	816262	3,218,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
	TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA INVENCION

La invención se relaciona con un procedimiento para la sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas. De acuerdo con la invención, se añade una pequeña cantidad de al menos un éster de ácido orto-ftálico al agente de sulfuración usado para sulfurar el catalizador. Los catalizadores sulfurados de manera convencional.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

- | | |
|---|-------------------------------------|
| Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica | ☒ |
| Podéres debidamente otorgados, o mención de su <u>protocolización</u> ante la S.I.C. 19888 | ☒ |
| Recibo de la tasa respectiva | ☒ |
| Si se reivindica prioridad, el certificado respectivo (copia legalizada) | ☒ |
| Traducción simple | ☒ |
| Capítulo descriptivo | ☒ |
| Dibujos, planos necesarios | ☐ |
| Título reivindicatorio | ☒ |
| Tarjeta archivo propietario según formato | ☒ |
| Tarjeta archivo temático según formato | ☒ |
| Extracto para resumen o para publicación según formato | ☒ |
| Arte final 12 x 12 cms | ☒ |

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE INVENCION Y DECLARO QUE LA INVENCION ES
NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA DEL APODERADO

C.C. 41.654.882

TP N° 20824 CSJ

PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACIÓN DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

La presente invención se relaciona con el campo de hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas y tiene más particularmente como objeto un procedimiento para la sulfuración de los catalizadores usados para esa finalidad.

Los catalizadores para el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas con los cuales se relaciona la presente invención, se emplean bajo condiciones adecuadas para convertir compuestos de organoazufre a sulfuro de hidrógeno, en presencia de hidrógeno, cuya operación se conoce como hidrodesulfuración (HDS) y para convertir compuestos de organonitrógeno a amoníaco en una operación conocida como hidrodesnitrogenación (HDN).

Estos catalizadores están basados generalmente en metales de los grupos VIB y VIII de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. Los catalizadores de hidrotratamiento más normalmente utilizados se formulan a partir de sistemas de cobalto-molibdeno (Co-Mo), níquel-molibdeno (Ni-Mo) y níquel-tungsteno (Ni-W) sobre soportes inorgánicos porosos, tales como alúminas, sílices o sílices/alúminas. Estos catalizadores, preparados industrialmente en muy grandes tonelajes, son suministrados al usuario en sus formas de óxido (por ejemplo, catalizadores de óxidos de cobalto-óxido de molibdeno sobre alúmina, simbolizados por la abreviatura: Co-Mo/alúmina).

Sin embargo, estos catalizadores son activos en operaciones de hidrotratamiento solo en forma de sulfuros metálicos. Es por esto por lo que, antes de utilizarse, han de ser sulfurados.

Con respecto a la activación de los catalizadores de hidrotratamiento, la sulfuración de estos catalizadores constituye una etapa importante a la hora de obtener su máximo comportamiento con respecto a HDS y HDN. Tal y como indican los autores de **Hidrotreating Catálisis (Catálisis, Vol. 11, 1996, p. 25, editado por J.R. Anderson y M. Boudart)**, la experiencia práctica ha demostrado que el procedimiento de sulfuración puede tener una influencia importante sobre la actividad y estabilidad del catalizador y se han dedicado grandes esfuerzos a mejorar los procedimientos de sulfuración.

El método más directo para la sulfuración de un catalizador consiste en tratar este último con sulfuro e hidrógeno mezclado con hidrógeno. Este método, que ha constituido el objeto de muchas patentes (US 3.016.347, US 3.140.994, GB 1.309.457, US 3.732.155, US 4.098.682, US 4.132.632, US 4.172.027, US 4.176.087, US 4.334.982, FR 2.476.118), solo se practica generalmente a escala de laboratorio, ya que el uso de sulfuro de hidrógeno presenta inconvenientes tan importantes que no permiten su uso en todos los puntos industriales.

Los procedimientos industriales para la sulfuración de los catalizadores se efectúan generalmente bajo una presión de hidrógeno con alimentaciones líquidas que comprende ya

5

compuestos de azufre como agentes sulfurantes. El método principalmente usado en el pasado por las refinerías consistía en sulfurar los catalizadores con los materiales de alimentación de petróleo comprendiendo azufre, pero esta técnica presentó importantes inconvenientes como consecuencia de la dificultad encontrada a la hora de convertir los compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno. Para evitar la reducción de los catalizadores por el hidrógeno, las sulfuraciones, iniciadas a baja temperatura, debían ser realizadas lentamente a alta temperatura con el fin de obtener la sulfuración completa de los catalizadores.

Se han propuesto aditivos que comprenden azufre para mejorar la sulfuración de los catalizadores. El método consiste en incorporar un compuesto de azufre (agente trazador) en un material de alimentación, tal como una nafta, o en una fracción específica, tal como un VGO (gasóleo de vacío) o un LGO (gasóleo ligero). La Patente US 3.140.994 fue la primera en reivindicar el uso de compuestos de diferentes naturalezas que son líquidos a temperatura ambiente: disulfuro de carbono, tiofeno, mercaptanes, disulfuros de dialquilo y disulfuros de diarilo. Los sulfuros orgánicos, en particular sulfuro de dimetilo, han constituido también el objeto de varias reivindicaciones. El disulfuro de dimetilo (DMDS) ha sido recomendado muy particularmente para la sulfuración de los catalizadores y un método eficaz para la sulfuración con disulfuro de dimetilo es el descrito en la Patente EP 64.429.

H. Hallie (Oil and Gas Journal, Dec. 20, 1982, pp 69-74) ha revisado estos procedimientos para la sulfuración bajo hidrógeno que se llevan a cabo directamente en reactores de hidrotratamiento. Estas diversas técnicas para la sulfuración de catalizadores, conocidas como técnicas "in situ", han sido comparadas y estudios al efecto han demostrado que la sulfuración con una alimentación líquida a la cual se ha añadido un agente sulfurante que tiene la propiedad de descomponerse a baja temperatura (alimentación trazada) constituye la mejor técnica de sulfuración. La técnica sin un agente sulfurante adicional (alimentación no trazada) da lugar a un catalizador sulfurado menos activo. El agente sulfurante que se prefiere añadir a la alimentación es el disulfuro de dimetilo.

Los polisulfuros orgánicos han sido reivindicados también como agentes sulfurantes para la sulfuración de los catalizadores. La Patente US 4.725.569 describe un método para el uso de polisulfuros orgánicos del tipo RS_xR' (en donde es posible que R y R' sean iguales o diferentes y en donde x es igual o mayor de 3), cuyo método comprende impregnar el catalizador a temperatura ambiente con una solución que comprende el polisulfuro, separar posteriormente el disolvente inerte y, por último, efectuar la sulfuración, bajo hidrógeno, del catalizador cargado en el reactor de hidrotratamiento. En la Patente EP 298.111, el polisulfuro del tipo RS_xR' , diluido en una alimentación líquida, se inyecta durante la sulfuración del catalizador en presencia de hidrógeno.

Los mercaptanes funcionalizados, tales como ácidos o ésteres mercaptocarboxílicos, ditioles, aminomercaptanes e hidroximercaptanes, así como ácidos o ésteres tiocarboxílicos,

6

se reivindican en la Patente EP 289.211 para la sulfuración de los catalizadores.

Más recientemente, se han desarrollado nuevas técnicas para la sulfuración de los catalizadores, las cuales comprenden dos etapas. En una primera etapa, conocida como una etapa "ex situ", el catalizador se activa previamente en ausencia de hidrógeno fuera de la refinería después de haber sido impregnado con un agente sulfurante. La sulfuración completa del catalizador se lleva a cabo en el reactor de hidrotratamiento en presencia de hidrógeno. La pre-sulfuración "ex situ" dispensa al refinador de inyectar un agente sulfurante durante la sulfuración del catalizador bajo hidrógeno. Las técnicas "ex situ" desarrolladas en la actualidad utilizan polisulfuros orgánicos o azufre como productos que comprenden azufre.

Una técnica industrial para la pre-sulfuración de catalizadores bajo condiciones "ex-situ", basada en el uso de polisulfuros orgánicos del tipo RS_xR' (en donde es posible que R y R' sean iguales o diferentes y en donde $x \geq 3$), ha constituido el objeto de la Patente EP 130.850. Este procedimiento consiste en impregnar el catalizador, en forma de óxido, con una solución de polisulfuros orgánicos, tales como polisulfuros de terc-nonilo (TPS 37 o TNPS, comercializados por Elf Atochem), en un hidrocarburo del tipo "white spirit". Esta etapa preliminar de incorporación de un compuesto de azufre de una naturaleza específica en el catalizador, viene suplementada por un tratamiento térmico del catalizador en ausencia de hidrógeno a temperaturas no superiores a 150°C . Esta operación tiene el efecto de separar el disolvente orgánico y de asegurar la fijación del azufre al catalizador por medio de los polisulfuros orgánicos. En esta etapa de pre-sulfuración, el catalizador es estable en aire y puede ser manipulado sin precauciones específicas. Se suministra en este estado al usuario quien, después de cargarlo en el reactor de hidrotratamiento, puede llevar a cabo la sulfuración del catalizador hasta su término bajo hidrógeno para la conversión completa de los metales a sulfuros metálicos.

Igualmente, se han reivindicado otros compuestos de polisulfuros orgánicos, con diferentes estructuras, para la pre-sulfuración de los catalizadores bajo condiciones "ex situ". Los productos recomendados en las Patentes FR 2.627.104 y EP 329.499 tienen la fórmula general: $R' (S_y-R-S_x-R-S_y)-R'$ y se obtienen a partir de olefinas y cloruro de azufre mediante una serie de etapas sucesivas que implican una reacción con un monohaluro orgánico, seguido por una reacción con un polisulfuro alcalino. En la Patente EP 338.897, los productos reivindicados se sintetizan a partir de olefinas y cloruro de azufre con una reacción adicional con una mercaptida alcalina o un mercaptato de polisulfuro alcalino.

El desarrollo de una técnica para la pre-sulfuración "ex situ" de los catalizadores empleando azufre en suspensión en un aceite (US 4.943.547) ha presentado tales problemas de aplicación industrial que ha sido necesario desarrollar un nuevo procedimiento para la sulfuración con azufre, el cual consiste en poner en contacto el catalizador con azufre y una olefina de alto punto de ebullición. El catalizador, así impregnado, se trata entonces térmicamente a una temperatura superior a 150°C y a continuación se lleva la sulfuración del

A

2

catalizador hasta su término bajo hidrógeno a temperaturas mayores de 200°C.

Muy recientemente, en la Patente FR -2.758.478, se ha revelado que el uso conjunto de un mercaptan terciario y de otro agente sulfurante, tal como disulfuro de dimetilo, por ejemplo, posibilita la obtención de catalizadores de hidrotratamiento que son más activos en relación a la hidrodesulfuración de alimentaciones hidrocarbonadas que los catalizadores sulfurados en ausencia de mercaptan terciario.

El objetivo de la presente invención consiste en lograr mejoras en la sulfuración de los catalizadores y en aumentar la actividad de los catalizadores, en particular para el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que el uso conjunto de un agente sulfurante y de un éster de ácido orto-ftálico posibilita la obtención de catalizadores que son más activos con respecto a la hidrodesulfuración de alimentaciones hidrocarbonadas que los catalizadores sulfurados en ausencia de dicho éster de ácido orto-ftálico.

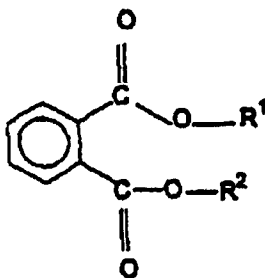
Por tanto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la sulfuración de catalizadores a base de uno o más óxidos metálicos, que comprende la etapa de tratar el catalizador con un agente sulfurante, caracterizado porque a este último se añade un éster de ácido orto-ftálico.

La presente invención se aplica igualmente bien a las técnicas para la sulfuración de los catalizadores bajo condiciones "in situ" así como a las técnicas realizadas bajo condiciones "ex situ".

En las sulfuraciones "in situ", los compuestos de azufre se introducen durante el tratamiento de los catalizadores en presencia de hidrógeno para la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. De acuerdo con la presente invención, el éster de ácido orto-ftálico se introduce al mismo tiempo que los compuestos de azufre que se emplean generalmente para generar, en presencia de hidrógeno, el sulfuro de hidrógeno que asegura la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos.

En las pre-sulfuraciones "ex situ", los compuestos de azufre se incorporan en los catalizadores antes de su tratamiento para la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. De acuerdo con la presente invención, el éster de ácido orto-ftálico puede ser incorporado como una mezcla con el compuesto de azufre.

Los ésteres de ácido orto-ftálicos según la presente invención corresponden a la siguiente fórmula general:



7

en donde R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquilo (lineal o ramificado), cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo siendo posible que este radical comprenda de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos.

Los ésteres de ácido orto-ftálico preferidos según la invención son aquellos en donde los radicales R^1 y R^2 representan radicales alquilo idénticos que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono y, más particularmente, orto-ftalato de dimetilo, orto-ftalato de dietilo y orto-ftalato de bis(2-etilhexilo) debido a su disponibilidad industrial y a su coste moderado.

Los agentes de sulfuración considerados en la presente invención pueden consistir en cualquier agente de sulfuración conocido para el experto en la materia, tal como la propia alimentación a hidrodesulfurar, disulfuro de carbono, sulfuros, disulfuros o polisulfuros orgánicos, tales como polisulfuros de di(terc-nonilo) y polisulfuros de di(terc-butilo), compuesto de tiofeno u olefinas que comprende azufre obtenidas por calentamiento de olefinas con azufre.

La proporción de éster de ácido orto-ftálico que se puede emplear como una mezcla con compuestos que comprenden azufre de diferentes naturalezas, es de 0,05 a 5% en peso. La proporción usada será preferentemente de 0,1 a 0,5% (1000 a 5000 ppm).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin por ello limitarla.

Ejemplo comparativo 1 (Sulfuración con disulfuro de dimetilo)

El ensayo se llevó a cabo en una unidad piloto del tipo Catatest con 75 ml de un catalizador de hidrodesulfuración comercial constituido por óxidos de cobalto y molibdeno soportado sobre alúmina.

Como alimentación de sulfuración se utiliza un gasóleo resultante de la destilación atmosférica de petróleo crudo (gasóleo de destilación directa; de aquí en adelante GOSR) al cual se había añadido 2% en peso de disulfuro de dimetilo.

La sulfuración se llevó a cabo bajo una presión de 35 bares, un volumen espacial horario (HSV) de 2 h^{-1} y una relación H_2 /hidrocarburo (HC) de 250 Sl/l, del siguiente modo: ←

- subida de la temperatura desde 150°C a 220°C a la velocidad de 30°C/h bajo la alimentación de sulfuración;
- control continuo del contenido en H_2S en los gases que salen del reactor;
- mantenimiento de una fase estacionaria de temperatura en 220°C hasta obtener 0,3% en volumen de H_2S en los gases.
- subida de la temperatura a 350°C a la velocidad de 30°C/h .
- fase estacionaria de 14 horas a 350°C ;
- detención de la alimentación de sulfuración y cambio a la alimentación de ensayo.

La actividad del catalizador sulfurado fue evaluada con una alimentación de ensayo

constituída también por un gasóleo resultante de la destilación atmosférica de petróleo crudo pero sin aditivo.

Las características de alimentación de ensayo (GOSR) se recogen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Tipo de alimentación		GOSR
Densidad relativa, 15°C	g/cm ³	0,8741
Nitrógeno	Ppm	239
Azufre	% en peso	1,1
ASTM D86		
SP	°C	227,3
5% vol.	°C	274,5
10% vol.	°C	292,0
30% vol.	°C	315,5
50% vol.	°C	332,0
70% vol.	°C	348,0
90% vol.	°C	367,0
95% vol.	°C	373,0
FP	°C	373,7

Después de la fase estacionaria de sulfuración a 350°C, la alimentación de ensayo se inyectó en sustitución de la alimentación de sulfuración y la temperatura se llevó a 360°C, permaneciendo idénticas las otras condiciones (presión, relación H₂/HC y HSV).

Después de una fase de estabilización, se midió la actividad del catalizador a 360°C y se expresó en términos de actividad en volumen relativa con respecto a la hidrodesulfuración (RVA), calculándose esta RVA del siguiente modo:

Después de cada activación con DMDS, con o sin aditivo, se calcula la constante de actividad con respecto a HDS (k) a partir del contenido en azufre residual de la alimentación de ensayo. La RVA es la relación de esta constante de actividad con respecto al ensayo de referencia (catalizador sulfurado con DMDS), expresada como un porcentaje, es decir, 100 x k/k_{ref}. De este modo, la RVA del catalizador sulfurado con DMDS es del 100%.

Ejemplo 2

La alimentación de sulfuración usada en el Ejemplo 1 fue sustituida por el mismo gasóleo GOSR al cual se había añadido 2% de una mezcla constituida por DMDS conteniendo 2000 ppm de orto-ftalato de dietilo (DEP). La RVA, calculada a 360°C, se indica en la Tabla 2. Únicamente se considera la temperatura de 360°C ya que ésta es la que posibilita la obtención de un contenido en azufre residual en la región de 500 ppm de acuerdo con la especificación de un gasóleo.

Ejemplo 3

Para confirmar resultados se repitió el Ejemplo 1 utilizando DMDS únicamente como agente de sulfuración. El resultado se ofrece en la Tabla 2.

Ejemplo 4

Para confirmar resultados se repitió el Ejemplo 2 usando DMDS conteniendo 2000 ppm de DEP. El resultado se ofrece en la Tabla 2.

Ejemplo 5

La alimentación de sulfuración según el Ejemplo 1 fue sustituida por el mismo gasóleo GOSR al cual se había añadido 2% de DMDS conteniendo 1000 ppm de DEP.

Los resultados se ofrecen en la Tabla 2.

Tabla 2: Resultados

EJEMPLO	1	2	3	4	5
Agente de Sulfuración	DMDS Solo	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS Solo	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS + 1000 ppm de DEP
RVA a 360°C	100	113	100	112	115

El Ejemplo 2 muestra claramente que el uso conjunto de DEP y DMDS durante la sulfuración se traduce en un catalizador que es significativamente más activo que el del Ejemplo 1 (sulfuración sin orto-ftalato).

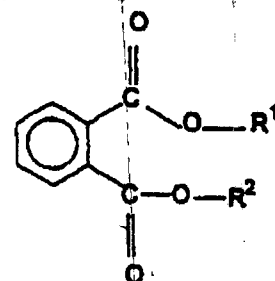
El Ejemplo 3 muestra la buena reproducibilidad del método.

Los Ejemplos 4 y 5 confirman el efecto realzador de los ftalatos sobre la actividad de hidrodesulfuración y también muestran la baja proporción que se puede emplear para obtener dicho efecto.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento que comprende una etapa de tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración, caracterizado porque a este último se añade un éster de ácido orto-ftálico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un éster de ácido orto-ftálico de fórmula general:



en donde los símbolos R^1 y R^2 , que son iguales o diferente, representan cada uno de ellos un radical alquilo, cicloalquilo, alilo, alquilarilo o arilalquilo, siendo posible que este radical comprenda de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente 1 más heteroátomos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque este éster usado es un orto-ftalato de dialquilo, comprendiendo cada uno de los radicales alquilo idénticos de 1 a 8 átomos de carbono, con preferencia orto-ftalato de dimetilo, orto-ftalato de dietilo u orto-ftalato de bis (2-etilhexilo).

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad usada de éster de ácido orto-ftálico es de 0,05 a 5% con respecto al peso de agente de sulfuración y con preferencia de 0,1 a 0,5%.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente de sulfuración es una alimentación que ha de ser hidrodesulfurada, disulfuro de carbono, un sulfuro, disulfuro o polisulfuro orgánico, un compuesto de tiofeno o una olefina que comprende azufre.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de sulfuración es disulfuro de dimetilo.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja en presencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de sulfuración "in situ".

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja primeramente en ausencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de pre-sulfuración "ex situ".

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es un catalizador a base de óxidos de molibdeno, tungsteno, níquel y/o cobalto, depositado sobre un soporte inorgánico poroso.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es una mezcla de óxidos de cobalto y de molibdeno, una mezcla de óxidos de níquel y de molibdeno o una mezcla de óxidos de níquel y de tungsteno, estando soportada esta mezcla de óxidos por una alúmina, una sílice o una sílice/alúmina.

11. Uso de un catalizador metálico, sulfurado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

RESUMEN

La invención se relaciona con un procedimiento para la sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas. De acuerdo con la invención, se añade una pequeña cantidad de al menos un éster de ácido orto-ftálico al agente de sulfuración usado para sulfurar el catalizador. Los catalizadores así sulfurados han resultado ser más activos que los catalizadores sulfurados de manera convencional.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **27 MARS 2000**

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cédex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04
Télécopie : 01 42 93 59 30

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

DÉPARTEMENT DE DÉPÔT

DATE DE DÉPÔT

20 AVR 1999
99 04 967 -

20 AVR. 1999

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

Monsieur Jean LEBOULENGER
ELF ATOCHEM S.A.
Département Propriété Industrielle
4/8 Cours Michelet
92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen



demande initiale



☒ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent

03663

références du correspondant

AM 1465-JL/NB

numéro de téléphone

01 49 00 80 26

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

PROCEDE DE SULFURATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN 3 1 9 6 3 2 7 9 0

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Nationalité (s) FRANÇAISE

Adresse (s) complète (s)

4/8 Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS

antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire)

Jean LEBOULENGER

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

α

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DEPARTEMENT DES BREVETS AM 1465 - JL/NB

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

9904967

TITRE DE L'INVENTION : PROCÉDE DE SULFURATION DE CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

LE(S) SOUSSIGNÉ(S) EL ATOCHEM S.A.
4/8 Cours Michelet
La Défense 10
92800 PUTEAUX

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

Claude BRUN
Clos Saint-Pierre
64320 IDRON

Thierry CHOLLEY
230 Rue Vendôme
69003 LYON

Georges FREMY
Chemin de Coulomme
64390 SAUVETERRE DE BEARN

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

20 avril 1999



Jean LEBOULENGER

DESCRIPTION

La présente invention concerne le domaine de l'hydrotraitement de charges hydrocarbonées et a plus particulièrement pour objet un procédé de sulfuration des catalyseurs utilisés à cet effet.

Les catalyseurs d'hydrotraitement de charges hydrocarbonées, concernés par la présente invention, sont utilisés dans des conditions appropriées pour convertir les composés organosoufrés en présence d'hydrogène en hydrogène sulfuré, opération que l'on appelle hydrodésulfuration (HDS), et pour convertir les composés organoazotés en ammoniac dans une opération que l'on appelle hydrodézazotation (HDN).

Ces catalyseurs sont généralement à base de métaux des groupes VI B et VIII de la classification périodique des éléments, tels que le molybdène, le tungstène, le nickel et le cobalt. Les catalyseurs d'hydrotraitement les plus courants sont formulés à partir des systèmes cobalt-molybdène (Co-Mo), nickel-molybdène (Ni-Mo) et nickel-tungstène (Ni-W), sur des supports minéraux poreux tels que des aluminés, des silices, des silices-aluminés. Ces catalyseurs fabriqués industriellement à des tonnages très importants sont fournis à l'utilisateur sous leurs formes oxydes (par exemple les catalyseurs oxydes de cobalt-oxyde de molybdène sur alumine symbolisés par l'abréviation : Co-Mo/alumine).

Cependant, ces catalyseurs ne sont actifs dans les opérations d'hydrotraitement que sous forme de sulfures métalliques. C'est pourquoi, avant d'être utilisés, ils doivent être sulfurés.

Concernant l'activation des catalyseurs d'hydrotraitement, la sulfuration de ces catalyseurs est une étape importante pour obtenir le maximum de leurs performances en HDS et en HDN. Comme l'indiquent les auteurs de Hydrotreating Catalysis (Catalysis, vol. 11, 1996, p. 25, édité par J.R. Anderson et M. Boudart), l'expérience pratique a montré que la procédure de sulfuration peut avoir une influence significative sur l'activité et la stabilité du catalyseur, et beaucoup d'efforts ont été consacrés à améliorer les procédures de sulfuration.

La méthode de sulfuration d'un catalyseur la plus directe consiste à traiter ce dernier par l'hydrogène sulfuré mélangé à de l'hydrogène. Cette méthode qui a fait l'objet de plusieurs brevets (US 3 016 347, US 3 140 994, GB 1 309 457, US 3 732 155, US 4 098 682, US 4 132 632, US 4 172 027, US 4 176 087, US 4 334 982, FR 2 476 118) n'est généralement pratiquée qu'au stade du laboratoire car l'utilisation de l'hydrogène sulfuré présente des inconvénients majeurs ne permettant pas sa mise en œuvre sur tous les sites industriels.

Les procédures industrielles de sulfuration des catalyseurs sont généralement effectuées sous pression d'hydrogène avec des charges liquides contenant déjà des composés soufrés comme agents sulfurants. La méthode principalement utilisée dans le passé par les raffineurs consistait à sulfurer les catalyseurs avec les charges pétrolières soufrées, mais cette technique présentait des inconvénients importants à cause de la difficulté de transformer les composés soufrés en hydrogène sulfuré. Pour éviter la réduction des catalyseurs par l'hydrogène, les sulfurations, démarrées à basse température, devaient être menées lentement pour obtenir une sulfuration complète des catalyseurs à température élevée.

Des additifs soufrés ont été proposés pour améliorer la sulfuration des catalyseurs. La méthode consiste à incorporer un composé sulfuré (spiking agent) à une charge telle qu'un naphta ou à une coupe particulière telle qu'un VGO (vacuum gas oil) ou un LGO (light gas oil). Le brevet US 3 140 994 a été le premier à revendiquer l'emploi de composés, liquides à température ambiante, de différentes natures : sulfure de carbone, thiophène, mercaptans, dialkyldisulfures, diaryldisulfures. Les sulfures organiques, en particulier le diméthylsulfure, ont aussi fait l'objet de revendications. Le diméthylsulfure (DMS) a été plus particulièrement préconisé pour la sulfuration des catalyseurs et une méthode performante de sulfuration avec le diméthylsulfure est décrite dans le brevet EP 64429.

H. Hallie (Oil and Gas Journal, Dec. 20, 1982, pp 69 - 74) a fait le point sur ces procédures de sulfuration sous hydrogène qui sont effectuées directement dans les réacteurs d'hydrotraitement. Ces différentes techniques de sulfuration de catalyseurs, dites "in-situ", ont été comparées et les travaux ont montré que la sulfuration avec une charge liquide additionnée d'un agent sulfurant (spiked feedstock) ayant la propriété de se décomposer à basse température est la meilleure technique de sulfuration. La technique sans agent sulfurant additionnel (nonspiked feedstock) donne un catalyseur sulfuré moins actif. L'agent sulfurant qu'on préfère additionner à la charge est le diméthylsulfure.

Des polysulfures organiques ont aussi été revendiqués comme agents sulfurants pour la sulfuration des catalyseurs. Le brevet US 4 725 569 décrit une méthode d'utilisation des polysulfures organiques de type RS_xR' (R et R' pouvant être identiques ou différents, avec x égal ou supérieur à 3) qui consiste à imprégner à température ambiante le catalyseur par une solution contenant le polysulfure, à éliminer ensuite le solvant inerte, et enfin à effectuer la sulfuration sous hydrogène du catalyseur chargé dans le réacteur d'hydrotraitement. Dans le brevet EP 298 111, le polysulfure de type RS_xR' , dilué dans une charge liquide, est injecté pendant la sulfuration du catalyseur en présence d'hydrogène.

Des mercaptans fonctionnalisés, tels que acides ou esters mercaptocarboxyliques, dithiols, aminomercaptans, hydroxymercaptans, de même que des acides ou esters thiocarboxyliques, sont revendiqués dans le brevet EP 289211 pour la sulfuration des catalyseurs.

5 Plus récemment, on a développé de nouvelles techniques de sulfuration de catalyseurs comprenant deux étapes. Dans une première étape, dite "ex-situ", le catalyseur est préactivé en l'absence d'hydrogène à l'extérieur de la raffinerie après avoir été imprégné d'un agent sulfurant. La sulfuration complète du catalyseur est effectuée dans le réacteur d'hydrotraitement en présence d'hydrogène. La présulfuration "ex-situ" dispense le raffineur d'injecter un agent sulfurant au cours de la sulfuration du catalyseur sous hydrogène. Les techniques "ex-situ" actuellement développées utilisent comme produits soufrés des polysulfures organiques ou du soufre.

15 Une technique industrielle de présulfuration de catalyseurs en "ex-situ", basée sur l'utilisation de polysulfures organiques du type RS_xR' (R et R' pouvant être identiques ou différents et $x \geq 3$), a fait l'objet du brevet EP 130 850. Ce procédé consiste à imprégner le catalyseur sous forme oxyde par une solution de polysulfures organiques, tels que les tertiononylpolsulfures (TPS 37 ou TNPS commercialisés par ELF ATOCHEM), dans un hydrocarbure du type white-spirit. Cette étape préliminaire d'incorporation au catalyseur d'un composé soufré de nature particulière est complétée par un traitement thermique du catalyseur en l'absence d'hydrogène à des températures ne dépassant pas 150 °C. Cette opération a pour effet d'éliminer le solvant organique et d'assurer la fixation du soufre au catalyseur par l'intermédiaire des polysulfures organiques. A ce stade de présulfuration, le catalyseur est stable à l'air et peut être manipulé sans précaution particulière. Il est fourni dans cet état à l'utilisateur qui, après chargement dans le réacteur d'hydrotraitement, peut achever la sulfuration du catalyseur sous hydrogène pour la transformation totale des métaux en sulfures métalliques.

25 D'autres composés organiques polysulfurés, de différentes structures, ont été aussi revendiqués pour la présulfuration des catalyseurs en "ex-situ". Les produits préconisés dans les brevets FR 2 627 104 et EP 329 499 ont pour formule générale : $R'-(Sy-R-Sx-R-Sy)-R'$ et sont obtenus à partir d'oléfines et de chlorure de soufre par une série d'étapes successives qui font intervenir une réaction avec un monohalogénure organique suivie d'une réaction avec un polysulfure alcalin. Dans le brevet EP 338 897, les produits revendiqués sont synthétisés à partir d'oléfines et de chlorure de soufre avec une réaction complémentaire avec un mercaptide alcalin ou un mercaptate polysulfure alcalin.

35 Le développement d'une technique de présulfuration "ex-situ" de catalyseurs utilisant du soufre en suspension dans une huile (US 4 943 547) a posé de tels

problèmes d'application industrielle qu'il a fallu mettre au point un nouveau procédé de sulfuration au soufre qui consiste à mettre le catalyseur en contact avec du soufre et une oléfine de point d'ébullition élevé. Le catalyseur ainsi imprégné est ensuite traité thermiquement à une température supérieure à 150 °C, puis la sulfuration du catalyseur est achevée sous hydrogène à des températures supérieures à 200°C.

Très récemment, dans le brevet FR 2 758 478, il a été indiqué que l'utilisation conjointe d'un mercaptan tertiaire et d'un autre agent de sulfuration, tel que le diméthyldisulfure par exemple, permet d'obtenir des catalyseurs d'hydrotraitement plus actifs en hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées que des catalyseurs sulfurés en l'absence de mercaptan tertiaire.

La présente invention a pour but d'apporter des améliorations dans la sulfuration des catalyseurs et d'accroître l'activité des catalyseurs, en particulier pour l'hydrotraitement des charges hydrocarbonées.

Il a maintenant été trouvé, d'une manière surprenante, que l'utilisation conjointe d'un agent de sulfuration et d'un ester de l'acide orthophtalique permet d'obtenir des catalyseurs plus actifs en hydrodésulfuration de charges hydrocarbonées que les catalyseurs sulfurés en l'absence de cet ester d'acide orthophtalique.

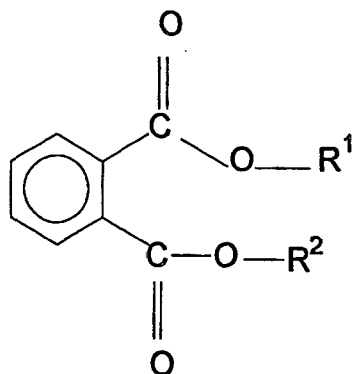
Ainsi, la présente invention concerne un procédé de sulfuration de catalyseurs à base d'oxyde(s) métallique(s) comprenant une étape de traitement du catalyseur par un agent de sulfuration, caractérisé en ce que l'on ajoute à ce dernier un ester d'acide orthophtalique

La présente invention s'applique aussi bien aux techniques de sulfuration de catalyseurs en "in-situ" qu'à celles opérant en "ex-situ".

Dans les sulfurations "in-situ", les composés soufrés sont introduits pendant le traitement des catalyseurs en présence d'hydrogène pour la transformation des oxydes métalliques en sulfures métalliques. Selon la présente invention, l'ester de d'acide orthophtalique est introduit en même temps que les composés soufrés qui sont généralement utilisés pour générer, en présence d'hydrogène, l'hydrogène sulfuré qui assure la transformation des oxydes métalliques en sulfures métalliques.

Dans les présulfurations "ex-situ", les composés soufrés sont incorporés aux catalyseurs avant leur traitement pour la transformation des oxydes métalliques en sulfures métalliques. Selon la présente invention, l'ester d'acide orthophtalique peut être incorporé en mélange avec le composé soufré.

Les esters d'acide orthophtalique selon la présente invention répondent à la formule générale suivante :



dans laquelle les symboles R¹ et R², identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle (linéaire ou ramifié), cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les esters d'acide orthophtalique préférés selon l'invention sont ceux dans lesquels les symboles R¹ et R² représentent des radicaux alkyle identiques contenant de 1 à 8 atomes de carbone et, plus particulièrement, l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle et l'orthophtalate de bis (2-éthylhexyle) en raison de leur accessibilité industrielle et de leur coût modéré.

Les agents de sulfuration considérés dans la présente invention peuvent être tout agent de sulfuration connu de l'homme de l'art tel que la charge à hydrodésulfurer elle-même, le sulfure de carbone, les sulfures, disulfures ou polysulfures organiques comme les ditiononylpolsulfures et les ditiobutylpolsulfures, les composés thiophéniques ou les oléfines soufrées obtenues par chauffage d'oléfines avec du soufre.

La proportion d'ester d'acide orthophtalique qui peut être utilisée en mélange avec des composés soufrés de différentes natures est de 0,05 % à 5 % en poids. De préférence, la proportion utilisée sera de 0,1 à 0,5 % (1000 à 5000 ppm).

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

EXEMPLE 1 comparatif (Sulfuration au diméthylidysulfure)

Le test a été réalisé sur un pilote de type CATATEST, avec 75 ml d'un catalyseur commercial d'hydrodésulfuration, constitué d'oxydes de cobalt et de molybdène supportés sur alumine.

Comme charge de sulfuration, on a utilisé un gazole issu de la distillation atmosphérique du pétrole brut (Gas Oil Straight Run ; ci-après GOSR) additivé de 2 % en poids de diméthylidysulfure.

La sulfuration a été conduite sous une pression de 35 bars, une vitesse volumique horaire (VVH) de 2 h⁻¹ et un ratio H₂/hydrocarbure (HC) de 250 NI/l de la façon suivante:

- montée en température de 150°C à 220°C à raison de 30°C/h sous charge de sulfuration;
- suivi en continu de la teneur en H₂S dans les gaz sortants du réacteur ;
- palier de température à 220°C maintenu jusqu'à l'obtention de 0,3 % en volume d'H₂S dans les gaz ;
- montée en température à 350°C à raison de 30°C/h ;
- palier de 14 heures à 350°C ;
- arrêt de la charge de sulfuration et basculement sur charge de test.

L'activité du catalyseur sulfuré a été évaluée avec une charge de test constituée également par un gazole issu de la distillation atmosphérique du pétrole brut, mais sans additif.

Les caractéristiques de la charge de test (GOSR) sont rassemblées dans le tableau 1 suivant :

Tableau 1

Type de charge		GOSR
Densité 15°C	g/cm ³	0,8741
Azote	ppm	239
Soufre	% pds	1,1
ASTM D86		
PI	°C	227,3
5 % vol.	°C	274,5
10 % vol.	°C	292,0
30 % vol.	°C	315,5
50 % vol.	°C	332,0
70 % vol.	°C	348,0
90 % vol.	°C	367,0
95 % vol.	°C	373,0
P.F.	°C	373,7

Après le palier de sulfuration à 350°C, la charge de test a été injectée en remplacement de la charge de sulfuration et la température a été portée à 360°C, les autres conditions (pression, rapport H₂/HC et VVH) restant identiques.

Après une phase de stabilisation, l'activité du catalyseur a été mesurée à 360°C et exprimée en terme d'activité volumique relative en hydrodésulfuration (RVA), cette RVA étant calculée de la manière suivante :

Après chaque activation au DMDS, additivé ou non, la constante d'activité en HDS (k) est calculée à partir de la teneur en soufre résiduelle dans la charge de test. La RVA est le rapport de cette constante d'activité avec celle du test de référence (catalyseur sulfuré au DMDS) exprimée en pourcentage, soit $100.k/k_{ref}$. Ainsi, la RVA du catalyseur sulfuré au DMDS est de 100 %.

EXEMPLE 2

La charge de sulfuration utilisée dans l'exemple 1, a été remplacée par le même gasole GOSR additivé avec 2 % d'un mélange constitué de DMDS contenant 2000 ppm d'orthophtalate de diéthyle (DEP). La RVA calculée à 360°C est reportée dans le tableau 2. Seule la température de 360°C est considérée car c'est celle qui permet d'obtenir une teneur résiduelle en soufre voisine de 500 ppm conforme à la spécification d'un gasoil.

EXEMPLE 3

L'exemple 1, utilisant le DMDS seul comme agent de sulfuration, a été reproduit pour vérification. Le résultat est reporté dans le tableau 2.

EXEMPLE 4

L'exemple 2, utilisant comme agent de sulfuration un DMDS contenant 2000 ppm de DEP, a été reproduit pour vérification. Le résultat est reporté dans le tableau 2.

EXEMPLE 5

La charge de sulfuration selon l'exemple 1 a été remplacée par le gazole GOSR additivé avec 2 % de DMDS contenant 1000 ppm de DEP.

Le résultat est reporté dans le tableau 2.

Tableau 2 : Résultats

EXEMPLE	1	2	3	4	5
Agent de sulfuration	DMDS seul	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS seul	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS + 1000 ppm de DEP
RVA à 360°C	100	113	100	112	115

L'exemple 2 montre clairement que l'utilisation conjointe de DEP et de DMDS
5 lors de la sulfuration conduit à un catalyseur significativement plus actif que celui de l'exemple 1 (sulfuration sans orthophtalate).

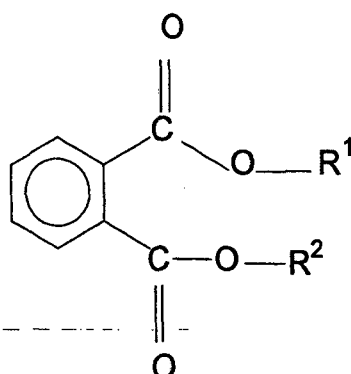
L'exemple 3 montre la bonne reproductibilité de la méthode.

Les exemples 4 et 5 confirment l'effet exhausteur d'activité hydrodésulfurante
des phtalates et indiquent également la faible proportion utilisable pour obtenir cet
10 effet.

REVENDECATIONS

1. Procédé de sulfuration d'un catalyseur métallique d'hydrotraitement comprenant une étape de traitement du catalyseur par un agent de sulfuration, caractérisé en ce qu'on ajoute à ce dernier un ester d'acide orthophtalique.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on utilise un ester orthophtalique de formule générale :



dans laquelle les symboles R1 et R2, identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkylaryle ou arylalkyle, ce radical pouvant contenir 1 à 18 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

3. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'ester utilisé est un orthophtalate de dialkyle, les radicaux alkyle identiques contenant chacun de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence l'orthophtalate de diméthyle, l'orthophtalate de diéthyle ou l'orthophtalate de bis(2-éthylhexyle).

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel la quantité utilisée d'ester d'acide orthophtalique est de 0,05 à 5 % par rapport au poids d'agent de sulfuration et, de préférence, comprise entre 0,1 et 0,5 %.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel l'agent de sulfuration est une charge à hydrodésulfurer, le sulfure de carbone, un sulfure, disulfure ou polysulfure organique, un composé thiophénique ou une oléfine soufrée.

6. Procédé selon la revendication 5 dans lequel l'agent de sulfuration est le diméthyldisulfure.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on opère en présence d'hydrogène suivant la technique de sulfuration in-situ.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel on opère d'abord en l'absence d'hydrogène suivant la technique de présulfuration ex-situ.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 dans lequel le catalyseur métallique à sulfurer est un catalyseur à base d'oxydes de molybdène, tungstène, nickel et/ou cobalt, déposés sur un support minéral poreux.

10. Procédé selon la revendication 9 dans lequel le catalyseur métallique à sulfurer est un mélange d'oxydes de cobalt et de molybdène, un mélange d'oxydes de nickel et de molybdène ou un mélange d'oxydes de nickel et de tungstène, ce mélange d'oxydes étant supporté par une alumine, une silice ou silice-alumine.

11. Utilisation d'un catalyseur métallique, sulfuré par un procédé selon l'une des revendications 1 à 10, pour l'hydrotraitement de charges hydrocarbonées.

21 22

REPUBLICA FRANCESA

INPI - INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCION

CERTIFICADO DE UTILIDAD - CERTIFICADO DE ADICION

COPIA OFICIAL

El Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial certifica que el documento anexo es la copia certificada auténtica de una solicitud de título de propiedad industrial depositado en dicho Instituto.

Dado en Paris, el 27 de Marzo del año 2000.

Por el Director General del Instituto Nacional de la Propiedad Industrial.

El Jefe de División. Firma ilegible de Martine Planche.

Instituto Nacional de la Propiedad Industrial
Establecimiento Público Nacional creado por la ley No.51-444 del 19 de abril de 1951.
Sede: 26 bis, rue de Saint-Petersbourg, 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: (1) 42 93 59 30

22

I.N.P.I

INSTITUTO NACIONAL DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08

Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 42 93 59 30

PATENTE DE INVENCION, CERTIFICADO DE UTILIDAD

Código de la propiedad intelectual - Libro VI

SOLICITUD DE CONCESION

Confirmación de la inscripción por fax _____

Reservado para el INPI

Fecha de remisión de los documentos : 20 de Abril de 1999

Número de registro nacional : 99 04967

Departamento de la solicitud : 75

Fecha de presentación de la solicitud : 20 de Abril de 1999

1. **Nombre y domicilio del mandatario a quien toda la correspondencia debe ser enviada:**

Monsieur Jean LEBOULENGER

ELF ATOCHEM S.A. - Département Propriété Industrielle

4/8 Cours Michelet - 92091 PARIS LA DÉFENSE CEDEX

No. del poder permanente: 03663

Referencia del corresponsal: AM 1465-JL/NB Teléfono: 01.49.00.80.26

23 25

2. Solicitud - Naturaleza del título de propiedad industrial

☒ Patente de invención

☐ Certificado de utilidad

☐ Solicitud divisionaria

☐ Transformación de una solicitud de patente europea

Solicitud inicial

Patente de invención ☒ Certificado de utilidad No. ☐

Fecha

Establecimiento del informe de investigación:

Diferido ☐ Inmediato ☒

El solicitante, persona natural, solicita el establecimiento diferido del impuesto:

SI ☐ NO ☒

Título de la invención (Máximo 200 caracteres)

PROCEDIMIENTO DE SULFURACIÓN DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO.

3. Solicitante(s): No. SIREN: 3 1 9 6 3 2 7 9 0 Código APE-NAF (en blanco)

ELF ATOCHEM S.A.

Forma jurídica: (en blanco)

Nacionalidad: Francesa

Dirección completa: 4/8 Cours Michelet, La Défense 10 - 92800 PUTEAUX

País: Francia

25
24

4. Inventores:

Los inventores son los solicitantes: _____ SI X NO Si

la respuesta es NO, suministrar una designación por separado.

5. Reducción de la tasa de impuestos

_____ Solicitada por primera vez

_____ Solicitada antes de la solicitud: adjuntar copia de la declaración de admisión

6. Declaración de prioridad o solicitud de fecha de inscripción de una solicitud anterior

País de origen : (en blanco) Número : (en blanco)

Fecha de inscripción: (en blanco) Naturaleza de la solicitud : (en blanco)

7. Divisiones anteriores a la presente solicitud No. _____ fecha _____.

8. Firma del solicitante o de su apoderado. (Apellido y calidad de la persona quien

firma la inscripción - No. de inscripción)

Firma de Jean LEBOULENGER.

Firma del encargado de recibir: (en blanco).

Firma después del registro de la solicitud en el INPI: (ilegible).

26
25

INPI - Instituto de la Propiedad Industrial
División de Patentes - AM 1465 - JL/NB
26 bis, rue de Saint-Petersbourg 75800 Paris Cedex 08
Tel: (1) 53 04 53 04 - Fax: 42 93 59 30

PATENTE DE INVENCION, CERTIFICADO DE UTILIDAD

DESIGNACION DEL INVENTOR

(si el solicitante no es el inventor o el único inventor)

No. de Registro nacional: 99 04967

Título de la invención:

PROCEDIMIENTO DE SULFURACIÓN DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO.

El suscrito: EL ATOCHEM S.A., 4/8 Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux.

señala como inventores (indicar apellido, nombres, dirección y subrayar el apellido Patronímico):

- BRUN Claude, Clos Saint-Pierre - 64320 IDRON,
- CHOLLEY Thierry, 230 rue Vendôme - 69003 LYON,
- FRÉMY Georges, Chemin de Coulomme - 64390 SAUVETERRE DE BÉARN

NOTA: Excepcionalmente, después del nombre del inventor puede figurar el nombre de la sociedad a la cual él pertenece (sociedad de pertenencia), cuando aquella es diferente de la sociedad solicitante o titular.

Fecha y firma del solicitante o del apoderado: Dado el 20 de Abril de 1999. Firma de Jean
LEBOULENGER.

27
26
Texto priorizado, igual al texto
de solicitud en Colombia

-2-

PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

La presente invención se relaciona con el campo de hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas y tiene más particularmente como objeto un procedimiento para la sulfuración de los catalizadores usados para esa finalidad.

Los catalizadores para el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas con los cuales se relaciona la presente invención, se emplean bajo condiciones adecuadas para convertir compuestos de organoazufre a sulfuro de hidrógeno en presencia de hidrógeno, cuya operación se conoce como hidrodesulfuración (HDS) y para convertir compuestos de organonitrógeno a amoníaco en una operación conocida como hidrodesnitrogenación (HDN).

Estos catalizadores están basados generalmente en metales de los grupos VIB y VIII de la Clasificación Periódica de los Elementos, tales como molibdeno, tungsteno, níquel y cobalto. Los catalizadores de hidrotratamiento más normalmente utilizados se formulan a partir de sistemas de cobalto-molibdeno (Co-Mo), níquel-molibdeno (Ni-Mo) y níquel-tungsteno (Ni-W) sobre soportes inorgánicos porosos, tales como alúminas, sílices o sílices/alúminas. Estos catalizadores, preparados industrialmente en muy grandes tonelajes, son suministrados al usuario en sus formas de óxido (por ejemplo, catalizadores de óxidos de cobalto-óxido de molibdeno sobre alúmina, simbolizados por la abreviatura: Co-Mo/alúmina).

Sin embargo, estos catalizadores son activos en operaciones de hidrotratamiento solo en forma de sulfuros metálicos. Es por esto por lo que, antes de utilizarse, han de ser sulfurados.

Con respecto a la activación de los catalizadores de hidrotratamiento, la sulfuración de estos catalizadores constituye una etapa importante a la hora de obtener su máximo comportamiento con respecto a HDS y HDN. Tal y como indican los autores de **Hidrotreating Catalysis (Catalysis, Vol. 11, 1996, p. 25, editado por J.R. Anderson y M. Boudart)**, la experiencia

práctica ha demostrado que el procedimiento de sulfuración puede tener una influencia importante sobre la actividad y estabilidad del catalizador y se han dedicado grandes esfuerzos a mejorar los procedimientos de sulfuración.

El método más directo para la sulfuración de un catalizador consiste en tratar este último con sulfuro de hidrógeno mezclado con hidrógeno. Este método, que ha constituido el objeto de muchas patentes (US 3.016.347, US 3.140.994, GB 1.309.457, US 3.732.155, US 4.098.682, US 4.132.632, US 4.172.027, US 4.176.087, US 4.334.982, FR 2.476.118), solo se practica generalmente a escala de laboratorio, ya que el uso de sulfuro de hidrógeno presenta inconvenientes tan importantes que no permiten su uso en todos los puntos industriales.

Los procedimientos industriales para la sulfuración de los catalizadores se efectúan generalmente bajo una presión de hidrógeno con alimentaciones líquidas que comprende ya compuestos de azufre como agentes sulfurantes. El método principalmente usado en el pasado por las refinerías consistía en sulfurar los catalizadores con los materiales de alimentación de petróleo comprendiendo azufre, pero esta técnica presentó importantes inconvenientes como consecuencia de la dificultad encontrada a la hora de convertir los compuestos de azufre a sulfuro de hidrógeno. Para evitar la reducción de los catalizadores por el hidrógeno, las sulfuraciones, iniciadas a baja temperatura, debían ser realizadas lentamente a alta temperatura con el fin de obtener la sulfuración completa de los catalizadores.

Se han propuesto aditivos que comprenden azufre para mejorar la sulfuración de los catalizadores. El método consiste en incorporar un compuesto de azufre (agente trazador) en un material de alimentación, tal como una nafta, o en una fracción específica, tal como un VGO (gasóleo de vacío) o un LGO (gasóleo ligero). La Patente US 3.140.994 fue la primera en reivindicar el uso de compuestos de diferentes naturalezas que son líquidos a temperatura ambiente: disulfuro de carbono, tiofeno, mercaptanes, disulfuros de dialquilo y disulfuros de diarilo. Los sulfuros orgánicos, en particular sulfuro de dimetilo, han constituido

29
28

también el objeto de varias reivindicaciones. El disulfuro de dimetilo (DMDS) ha sido recomendado muy particularmente para la sulfuración de los catalizadores y un métodos eficaz para la sulfuración con disulfuro de dimetilo es el descrito en la Patente **EP 64.429**.

H. Hallie (Oil and Gas Journal, Dec. 20, 1982, pp 69-74) han revisado estos procedimientos para la sulfuración bajo hidrógeno que se llevan a cabo directamente en reactores de hidrotratamiento. Estas diversas técnicas para la sulfuración de catalizadores, conocidas como técnicas "in situ", han sido comparadas y estudios al efecto han demostrado que la sulfuración con una alimentación líquida a la cual se ha añadido un agente sulfurante que tiene la propiedad de descomponerse a baja temperatura (alimentación trazada) constituye la mejor técnica de sulfuración. La técnica sin un agente sulfurante adicional (alimentación no trazada) da lugar a un catalizador sulfurado menos activo. El agente sulfurante que se prefiere añadir a la alimentación es el disulfuro de dimetilo.

Los polisulfuros orgánicos han sido reivindicados también como agentes sulfurantes para la sulfuración de los catalizadores. La Patente **US 4.725.569** describe un método para el uso de polisulfuros orgánicos del tipo RS_xR' (en donde es posible que R y R' sean iguales o diferentes y en donde x es igual o mayor de 3), cuyo método comprende impregnar el catalizador a temperatura ambiente con una solución que comprende el polisulfuro, separar posteriormente el disolvente inerte y, por último, efectuar la sulfuración, bajo hidrógeno, del catalizador cargado en el reactor de hidrotratamiento. En la Patente **EP 298.111**, el polisulfuro del tipo RS_xR' , diluido en una alimentación líquida, se inyecta durante la sulfuración del catalizador en presencia de hidrógeno.

Los mercaptanes funcionalizados, tales como ácidos o ésteres mercaptocarboxílicos, ditiolos, aminomercaptanes e hidroximercaptanes, así como ácidos o ésteres tiocarboxílicos, se reivindican en la Patente **EP 289.211** para la sulfuración de los catalizadores.

Más recientemente, se han desarrollado nuevas técnicas para la

sulfuración de los catalizadores, las cuales comprenden dos etapas. En una primera etapa, conocida como una etapa "ex situ", el catalizador se activa previamente en ausencia de hidrógeno fuera de la refinería después de haber sido impregnado con un agente sulfurante. La sulfuración completa del catalizador se lleva a cabo en el reactor de hidrotratamiento en presencia de hidrógeno. La pre-sulfuración "ex situ" dispensa al refinador de inyectar un agente sulfurante durante la sulfuración del catalizador bajo hidrógeno. Las técnicas "ex situ" desarrolladas en la actualidad utilizan polisulfuros orgánicos o azufre como productos que comprenden azufre.

Una técnica industrial para la pre-sulfuración de catalizadores bajo condiciones "ex situ", basada en el uso de polisulfuros orgánicos del tipo RS_xR' (en donde es posible que R y R' sean iguales o diferentes y en donde $x \geq 3$), ha constituido el objeto de la Patente **EP 130.850**. Este procedimiento consiste en impregnar el catalizador, en forma de óxido, con una solución de polisulfuros orgánicos, tales como polisulfuros de terc-nonilo (TPS 37 o TNPS, comercializados por Elf Atochem), en un hidrocarburo del tipo "white spirit". Esta etapa preliminar de incorporación de un compuesto de azufre de una naturaleza específica en el catalizador, viene suplementada por un tratamiento térmico del catalizador en ausencia de hidrógeno a temperaturas no superiores a 150°C. Esta operación tiene el efecto de separar el disolvente orgánico y de asegurar la fijación del azufre al catalizador por medio de los polisulfuros orgánicos. En esta etapa de pre-sulfuración, el catalizador es estable en aire y puede ser manipulado sin precauciones específicas. Se suministra en este estado al usuario quien, después de cargarlo en el reactor de hidrotratamiento, puede llevar a cabo la sulfuración del catalizador hasta su término bajo hidrógeno para la conversión completa de los metales a sulfuros metálicos.

Igualmente, se han reivindicado otros compuestos de polisulfuros orgánicos, con diferentes estructuras, par la pre-sulfuración de los catalizadores bajo condiciones "ex situ". Los productos recomendados en las Patentes **FR 2.627.104** y **EP 329.499** tienen la fórmula general: $R'-(S_y-R-S_x-R-S_y)-R'$ y se obtienen a partir de olefinas y cloruro de azufre mediante una serie de etapas

sucesivas que implican una reacción con un monohaluro orgánico, seguido por una reacción con un polisulfuro alcalino. En la Patente **EP 338.897**, los productos reivindicados se sintetizan a partir de olefinas y cloruro de azufre con una reacción adicional con una mercaptida alcalina o un mercaptato de polisulfuro alcalino.

El desarrollo de una técnica para la pre-sulfuración "ex situ" de los catalizadores empleando azufre en suspensión en un aceite (**US 4.943.547**) ha presentado tales problemas de aplicación industrial que ha sido necesario desarrollar un nuevo procedimiento para la sulfuración con azufre, el cual consiste en poner en contacto el catalizador con azufre y una olefina de alto punto de ebullición. El catalizador, así impregnado, se trata entonces térmicamente a una temperatura superior a 150°C y a continuación se lleva la sulfuración del catalizador hasta su término bajo hidrógeno a temperaturas mayores de 200°C.

Muy recientemente, en la Patente **FR 2.758.478**, se ha revelado que el uso conjunto de un mercaptan terciario y de otro agente sulfurante, tal como disulfuro de dimetilo, por ejemplo, posibilita la obtención de catalizadores de hidrotratamiento que son más activos en relación a la hidrodeshulfuración de alimentaciones hidrocarbonadas que los catalizadores sulfurados en ausencia de mercaptan terciario.

El objetivo de la presente invención consiste en lograr mejoras en la sulfuración de los catalizadores y en aumentar la actividad de los catalizadores, en particular para el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

Se ha encontrado ahora de manera sorprendente que el uso conjunto de un agente sulfurante y de un éster de ácido orto-ftálico posibilita la obtención de catalizadores que son más activos con respecto a la hidrodeshulfuración de alimentaciones hidrocarbonadas que los catalizadores sulfurados en ausencia de dicho éster de ácido orto-ftálico.

Por tanto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la sulfuración de catalizadores a base de uno o más óxidos metálicos, que comprende la etapa de tratar el catalizador con un agente sulfurante, caracterizado porque a este último se añade un éster de ácido orto-ftálico.

32
31

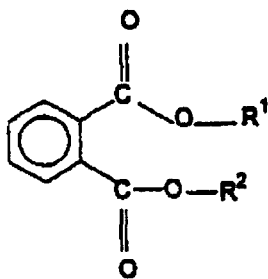
-7-

La presente invención se aplica igualmente bien a las técnicas para la sulfuración de los catalizadores bajo condiciones "in situ" así como a las técnicas realizadas bajo condiciones "ex situ".

En las sulfuraciones "in situ", los compuestos de azufre se introducen durante el tratamiento de los catalizadores en presencia de hidrógeno para la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. De acuerdo con la presente invención, el éster de ácido orto-ftálico se introduce al mismo tiempo que los compuestos de azufre que se emplean generalmente para generar, en presencia de hidrógeno, el sulfuro de hidrógeno que asegura la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos.

En las pre-sulfuraciones "ex situ", los compuestos de azufre se incorporan en los catalizadores antes de su tratamiento para la conversión de los óxidos metálicos a sulfuros metálicos. De acuerdo con la presente invención, el éster de ácido orto-ftálico puede ser incorporado como una mezcla con el compuesto de azufre.

Los ésteres de ácido orto-ftálicos según la presente invención corresponden a la siguiente fórmula general:



en donde R^1 y R^2 , que pueden ser iguales o diferentes, representan cada uno de ellos un radical alquilo (lineal o ramificado), cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo siendo posible que este radical comprenda de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos.

Los ésteres de ácido orto-ftálico preferidos según la invención son aquellos en donde los radicales R^1 y R^2 representan radicales alquilo idénticos que comprenden de 1 a 8 átomos de carbono y, más particularmente, orto-ftalato de dimetilo, orto-ftalato de dietilo y orto-ftalato de bis(2-etilhexilo) debido a su

33
32

disponibilidad industrial y a su coste moderado.

Los agentes de sulfuración considerados en la presente invención pueden consistir en cualquier agente de sulfuración conocido para el experto en la materia, tal como la propia alimentación a hidrosulfuración, disulfuro de carbono, sulfuros, disulfuros o polisulfuros orgánicos, tales como polisulfuros de di(terc-nonilo) y polisulfuros de di(terc-butilo), compuesto de tiofeno u olefinas que comprende azufre obtenidas por calentamiento de olefinas con azufre.

La proporción de éster de ácido orto-ftálico que se puede emplear como una mezcla con compuestos que comprenden azufre de diferentes naturalezas, es de 0,05 a 5% en peso. La proporción usada será preferentemente de 0,1 a 0,5% (1000 a 5000 ppm).

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin por ello limitarla.

Ejemplo comparativo 1 (Sulfuración con disulfuro de dimetilo)

El ensayo se llevó a cabo en una unidad piloto del tipo Catatest con 75 ml de un catalizador de hidrosulfuración comercial constituido por óxidos de cobalto y molibdeno soportado sobre alúmina.

Como alimentación de sulfuración se utiliza un gasóleo resultante de la destilación atmosférica de petróleo crudo (gasóleo de destilación directa; de aquí en adelante GOSR) al cual se había añadido 2% en peso de disulfuro de dimetilo.

La sulfuración se llevó a cabo bajo una presión de 35 bares, un volumen espacial horario (HSV) de 2 h^{-1} y una relación H_2 /hidrocarburo (HC) de 250 SI/l, del siguiente modo:

- subida de la temperatura desde 150°C a 220°C a la velocidad de 30°C/h bajo la alimentación de sulfuración;
- control continuo del contenido en H_2S en los gases que salen del reactor;
- mantenimiento de una fase estacionaria de temperatura en 220°C hasta obtener 0,3% en volumen de H_2S en los gases.
- subida de la temperatura a 350°C a la velocidad de 30°C/h ;
- fase estacionaria de 14 horas a 350°C ;

34
33

-9-

- detención de la alimentación de sulfuración y cambio a la alimentación de ensayo.

La actividad del catalizador sulfurado fue evaluada con una alimentación de ensayo constituida también por un gasóleo resultante de la destilación atmosférica de petróleo crudo pero sin aditivo.

Las características de alimentación de ensayo (GOSR) se recogen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Tipo de alimentación		GOSR
Densidad relativa, 15°C	g/cm ³	0,8741
Nitrógeno	Ppm	239
Azufre	% en peso	1,1
ASTM D86		
SP	°C	227,3
5% vol.	°C	274,5
10% vol.	°C	292,0
30% vol.	°C	315,5
50% vol.	°C	332,0
70% vol.	°C	348,0
90% vol.	°C	367,0
95% vol.	°C	373,0
FP	°C	373,7

Después de la fase estacionaria de sulfuración a 350°C, la alimentación de ensayo se inyectó en sustitución de la alimentación de sulfuración y la temperatura se llevó a 360°C, permaneciendo idénticas las otras condiciones (presión, relación H₂/HC y HSV).

Después de una fase de estabilización, se midió la actividad del catalizador a 360°C y se expresó en términos de actividad en volumen relativa con respecto a la hidrodesulfuración (RVA), calculándose esta RVA del siguiente

modo:

Después de cada activación con DMDS, con o sin aditivo, se calcula la constante de actividad con respecto a HDS (k) a partir del contenido en azufre residual de la alimentación de ensayo. La RVA es la relación de esta constante de actividad con respecto al ensayo de referencia (catalizador sulfurado con DMDS), expresada como un porcentaje, es decir, $100 \times k/k_{ref}$. De este modo, la RVA del catalizador sulfurado con DMDS es del 100%.

Ejemplo 2

La alimentación de sulfuración usada en el Ejemplo 1 fue sustituida por el mismo gasóleo GOSR al cual se había añadido 2% de una mezcla constituida por DMDS conteniendo 2000 ppm de orto-ftalato de dietilo (DEP). La RVA, calculada a 360°C, se indica en la Tabla 2. Únicamente se considera la temperatura de 360°C ya que esta es la que posibilita la obtención de un contenido en azufre residual en la región de 500 ppm de acuerdo con la especificación de un gasóleo.

Ejemplo 3

Para confirmar resultados se repitió el Ejemplo 1 utilizando DMDS únicamente como agente de sulfuración. El resultado se ofrece en la Tabla 2.

Ejemplo 4

Para confirmar resultados se repitió el Ejemplo 2 usando DMDS conteniendo 2000 ppm de DEP. El resultado se ofrece en la Tabla 2.

Ejemplo 5

La alimentación de sulfuración según el Ejemplo 1 fue sustituida por el mismo gasóleo GOSR al cual se había añadido 2% de DMDS conteniendo 1000 ppm de DEP.

Los resultados se ofrecen en la Tabla 2.

35
34

38
35

Tabla 2: Resultados

EJEMPLO	1	2	3	4	5
Agente de sulfuración	DMDS Solo	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS solo	DMDS + 2000 ppm de DEP	DMDS + 1000 ppm de DEP
RVA a 360°C	100	113	100	112	115

El Ejemplo 2 muestra claramente que el uso conjunto de DEP y DMDS durante la sulfuración se traduce en un catalizador que es significativamente más activo que el del Ejemplo 1 (sulfuración sin orto-ftalato).

El Ejemplo 3 muestra la buena reproducibilidad del método.

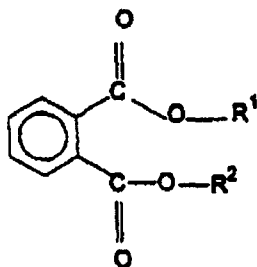
Los Ejemplo 4 y 5 confirman el efecto realzador de los ftalatos sobre la actividad de hidrodesulfuración y también muestran la baja proporción que se puede emplear para obtener dicho efecto.

32
36

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento que comprende una etapa de tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración, caracterizado porque a este último se añade un éster de ácido orto-ftálico.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un éster de ácido orto-ftálico de fórmula general:



en donde los símbolos R^1 y R^2 , que son iguales o diferente, representan cada uno de ellos un radical alquilo, cicloalquilo, alilo, alquilarilo o arilalquilo, siendo posible que este radical comprenda de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente 1 ó más heteroátomos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque es éster usado es un orto-ftalato de dialquilo, comprendiendo cada uno de los radicales alquilo idénticos de 1 a 8 átomos de carbono, con preferencia orto-ftalato de dimetilo, orto-ftalato de dietilo u orto-ftalato de bis(2-etilhexilo).

4.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad usada de éster de ácido orto-ftálico es de 0,05 a 5% con respecto al peso de agente de sulfuración y con preferencia de 0,1 a 0,5%.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente de sulfuración es una alimentación que ha de ser hidrosulfurada, disulfuro de carbono, un sulfuro, disulfuro o polisulfuro orgánico, un compuesto de tiofeno o una olefina que comprende azufre.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de sulfuración es disulfuro de dimetilo.

7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

38
32

-13-

caracterizado porque se trabaja en presencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de sulfuración "in situ".

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja primeramente en ausencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de pre-sulfuración "ex situ".

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es un catalizador a base de óxidos de molibdeno, tungsteno, níquel y/o cobalto, depositado sobre un soporte inorgánico poroso.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es una mezcla de óxidos de cobalto y de molibdeno, una mezcla de óxidos de níquel y de molibdeno o una mezcla de óxidos de níquel y de tungsteno, estando soportada esta mezcla de óxidos por una alúmina, una sílice o una sílice/alúmina.

11.- Uso de un catalizador metálico, sulfurado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

RESUMEN

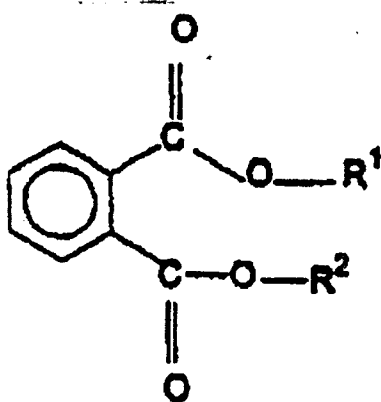
La invención se relaciona con un procedimiento para la sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas. De acuerdo con la invención, se añade una pequeña cantidad de al menos un éster de ácido orto-ftálico al agente de sulfuración usado para sulfurar el catalizador. Los catalizadores así sulfurados han resultado ser más activos que los catalizadores sulfurados de manera convencional.

38
38

Folios 40 y 41 y 42 corresponden a extractos para publicación
y arts finales respectivamente.

Folios 43 y 44 corresponden a Tarjetas de propietarios
y temáticos 2020

42
39



REQUISITOS MINIMOS PARA AD

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 00026703 00000000

Folios: 44

Fecha (AMD): 2000-04-18 17:20:43

Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE DE INVENCION [X]

MODELO DE UTILIDAD []

- Nombre e identificación del Solicitante
- Nombre e identificación del Inventor
- Título o nombre de la Invención
- Descripción
- Reivindicaciones
- Resumen
- Comprobante de Pago

[]

[]

[]

[]

[]

[]

[]

COMPLETA [X]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- Nombre e identificación del peticionario
- Nombre e identificación del inventor o diseñador
- Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse
- Representación gráfica
- Comprobante de pago

[]

[]

[]

[]

[]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsable

Fecha: _____

48
41

INFORME DE PROTOCOLO

Expediente 00-028703.

Fecha: 25 de abril del 2000.

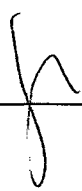
Se certifica que:

Desde fecha 8 de septiembre de 1999,
del folio 110916 al folio 110926 del
libro de Protocolo N° 402, obra el
poder N° 19.888 conferido por ELF ATOCHEM
S.A

domiciliado(a) en Puleaux - Francia,
al doctor Dilia Rodríguez D'Alemán y/o Claudia Caro
Ocampo.

Representante en Santafé de Bogotá D.C. los mismos.

Facultad para desistir y sustituir si.

Revisado .

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

49
42
2000-09-25
430

EXPEDIENTE 00-028703

Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- SI [x]** **NO []** **NO APLICABLE []** Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).
- SI [x]** **NO []** **NO APLICABLE []** Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).
- SI [x]** **NO []** **NO APLICABLE []** Presentó, en forma correcta el comprobante de pago por la tasa de presentación establecida (art. 13-f de la Decisión 344 y la Resolución 02 del 4 de enero del 2000).
- SI [x]** **NO []** **EXTEMPORANEAMENTE []** Reivindicó prioridad, dentro del plazo y de acuerdo con lo previsto en el Artículo 4 del Convenio de París.
- SI [x]** **NO []** **NO APLICABLE []** Presentó copia, certificada su conformidad por la Administración que recibió la solicitud de la cual reivindica prioridad, al momento de radicar la solicitud nacional.
- SI [x]** **NO []** **NO APLICABLE []** Presentó la traducción del capítulo reivindicatorio de la solicitud de la cual se reivindica prioridad (Art. 4, D-3 Convenio de París; Concepto: 5 de enero de 1999 S.I.C.).
- SI [x]** **NO []** **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES JURIDICAS CONVENIO DE PARIS:

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

- SI [x]** **NO []** Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,
- SI [x]** **NO []** Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Santafé de Bogotá, D.C., 25 de abril del 2000.


EXAMINADOR JURIDICO

PRIMER EXAMEN DE FORMA

48
43
2000-06-09
430

Radicación no 0-28703

Concepto Técnico no 827 Clasificación Internacional de Patentes BOLT 37/20

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de **Patente de Invención**:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☒ NO ☐ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☐ NO ☒ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 9 DE JUNIO DE 2000

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202001



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA

E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co

SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

50
45

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación : 00028703 0000001

Folios: 1

Fecha (ACD): 2001-01-11 09:55:54

Trámite : 002 INVENTOS D 1 REGISTRO/ 323 COMPLETEN

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SEÑORES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE SIGNOS DISTINTIVOS

MINISTERIO DE DESARROLLO ECONÓMICO

REF

EXPEDIENTE No.: 00028703

SOLICITANTE : ELF ATOCHEM S.A.

PATENTE : PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACIÓN DE
CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

FECHA PRESENTACIÓN : ABRIL 18, 2000

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN en mi condición de apoderada de la Sociedad solicitante, por el presente escrito atentamente solicito a Usted que habiéndose surtido la publicación de la presente solicitud el 8 de Noviembre de 2000, se proceda con el estudio de fondo.

Agradezco su atención.

Señor Jefe,

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

CCR/lsc

P-319/00

(2000-28703)

51
40
2006-08-16
375

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CRIACIONES

2020
Bogotá, D.C.,

Doctora (señora):
Dilia María Rodríguez D'Aleman

Oficio N° 1757

REFERENCIA: Radicación No. 00-28703
 Trámite 002.
 Evento 001.
 Actuación 430.
 Folios 010.

39

Realizado el examen de patentabilidad de la presente solicitud según el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, "art. 45.- Si la oficina nacional competente encontrara que la invención no es patentable o que no cumple con alguno de los requisitos establecidos en esta Decisión para la concesión de la patente, lo notificará al solicitante. Este deberá responder a la notificación dentro del plazo de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación. Este plazo podrá ser prorrogado por una sola vez por un período de treinta días adicionales.

Cuando la oficina nacional competente estimara que ello es necesario para los fines del examen de patentabilidad, podrá notificar al solicitante dos o más veces conforme al párrafo precedente.

Si el solicitante no respondiera a la notificación dentro del plazo señalado, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, la oficina nacional competente denegará la patente." se notifica el siguiente Concepto Técnico:

1. DOCUMENTOS ESTUDIADOS

- Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, folios 4 a 10 y reivindicaciones 1 a 11, folios 11 a 12 presentados originalmente.
- Se acepta reivindicación de prioridad FR 99.04967 del 20 de abril de 1999.

2. OBJETO DE LA INVENCION

- Título: Procedimiento para la sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento.
- La invención consiste en:

Reivindicaciones 1 a 10: Un procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento que comprende una etapa de tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración caracterizado porque a este último se añade de 0,05 a 5% de un éster de ácido o-ftálico. Donde dicho éster de ácido tiene la fórmula general que se define en el folio 11 y más específicamente corresponden a o-ftalato de dietilo, o-ftalato de dimetilo u o-ftalato de bis(2-etilhexilo).

Reivindicación 11: Uso de un catalizador metálico, sulfurado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

- ❖ La clasificación según la IPC correspondiente al objeto de la solicitud es B01J37/20.

3. REIVINDICACIONES DE USO

52
47

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece: "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

En cumplimiento a este artículo se procedió a evaluar la patentabilidad de la reivindicación 11 que se refieren al uso de un catalizador metálico sulfurado en el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas. En consecuencia de lo anterior se considera que en ningún momento la Decisión estipula que se le otorgue una patente de USO, sino que simplemente se otorgará el privilegio a las que sean de producto y procedimiento, por lo tanto esta reivindicación no es patentable.

4. DETERMINACIÓN DEL ESTADO DE LATÉCNICA

❖ La fecha a partir de la cual se realizó la búsqueda de anterioridades corresponde al 19 de abril de 1999.

❖ Con base a lo anterior y la definición dada en el **art. 16.-** "Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.

El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40." , se realizó la búsqueda de anterioridades en los archivos con que cuenta esta Oficina y se encontró el siguiente documento relacionado con la materia de la presente solicitud:

Nº	DOCUMENTO	TÍTULO	FECHA DE PUBLICACIÓN
D1	EP 0130850	Procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures	1985-01-09

3.EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología , siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

3.1Evaluación del NIVEL INVENTIVO

De acuerdo al **art. 18.-** "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.", se conceptúa:

D1 afecta el nivel inventivo de la presente solicitud puesto que divulga un tratamiento del catalizador para hidrotratamiento en presencia de un solvente seleccionado del grupo constituido por una sustancia de punto de ebullición entre 63 a 68°C o de una

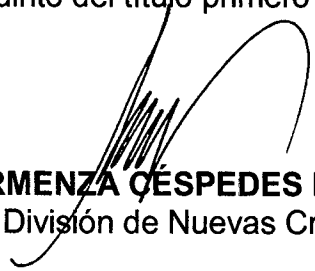
sustancia tipo F con ebullición entre 100 y 160 °C con un 10 a 20% de hidrocarburos aromáticos o de una sustancia con punto de ebullición más alto entre 150 a 250°C.

Como se puede observar claramente, el arte previo pone en evidencia que ya se había utilizado dentro del proceso de sulfuración de los catalizadores la presencia de un solvente en el tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración, en este aspecto dicha condición no corresponde a una actividad creadora del hombre y para el caso de la sustancia seleccionada por el solicitante es conveniente advertir que en D1 se publicó una lista de los solventes más adecuados para ser aplicados en la etapa de tratamiento de sulfuración del catalizador. De esta manera, en las páginas 16 a 18 se pueden leer los diferentes tipos de solventes.

De la página 16 es claro que los solventes adecuados pueden tener puntos de ebullición cercanos a los 250°C y están constituidos por hidrocarburos aromáticos y en este sentido, la materia revelada por la anterioridad D1 otorga a la persona medianamente versada en el arte correspondiente serios conocimientos de un procedimiento en el que se deriva la adición de una sustancia orgánica en el tratamiento de los catalizadores de hidrotratamiento, donde dicha sustancia orgánica es un derivado de ácido e inclusive puede ser derivado de un diácido. Con esta información podría cualquier persona con los conocimientos mínimos en este arte llegar a partir de una búsqueda cuidadosa de los diferentes solventes mediante la aplicación de ensayos sistemáticos ampliamente conocidos en el arte, llegar al derivado de diácido del tipo o-ftalato sin que ello constituya un salto en la formulación de la regla técnica y mucho menos una actividad creadora del hombre que amerite el privilegio solicitado. Por lo anterior, las reivindicaciones 1 a 10 carecerían de nivel inventivo.

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de sesenta días contados a partir de la fecha de la notificación de la presente comunicación. **En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.**

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2,literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones.

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 16 FEB. 2006

CONCEPTO TÉCNICO N° 197 (2006-02-10)	EXAMINADOR TÉCNICO CÓDIGO 202001	EXAMINADOR JURÍDICO CÓDIGO
---	-------------------------------------	-------------------------------

54
49



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(19)

(11) Numéro de publication:

0 130 850
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 84400234.5

(51) Int. Cl.: **B 01 J 37/20**

(22) Date de dépôt: 03.02.84

(30) Priorité: 30.06.83 FR 8311048

(71) Demandeur: **EURECAT EUROPEENNE DE
RETRAITEMENT DE CATALYSEURS**, Qual Jean Jaurès
B.P. 45, F-07800 La Vouite sur Rhone (FR)

(43) Date de publication de la demande: 09.01.85
Bulletin 85/2

(72) Inventeur: **Berrebl, Georges, 12, Allée de la Résidence
du Parc, F-26000 Valence (FR)**

(84) Etats contractants désignés: **BE DE GB IT LU NL**

(74) Mandataire: **Colas des Francs, Jean, Institut Français du
Pétrole 4, Avenue de Bois Préau,
F-92502 Ruell-Malmaison (FR)**

(54) **Procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures.**

(57) L'invention concerne un procédé de présulfuration de catalyseurs solides de traitement d'hydrocarbures.

L'invention est essentiellement caractérisée en ce que le catalyseur est traité par un agent de sulfuration utilisé dans un solvant, notamment un white-spirit, ledit agent ayant la formule $R - S(n) - R'$ où n est un nombre entier de 3 à 20 et où R et R' sont chacun, par exemple, un radical organique.

La présente invention s'applique en particulier au prétraitement des catalyseurs de désulfuration et d'hydrotraitement d'hydrocarbures.

EP 0 130 850 A1

PROCEDE DE PRESULFURATION DE CATALYSEUR DE TRAITEMENT D'HYDROCARBURES.

La présente invention concerne un procédé de présulfuration de catalyseur de traitement d'hydrocarbures et/ou de préconditionnement d'un

5 catalyseur pour être ensuite présulfuré.

Il est souvent souhaitable de procéder à une sulfuration (généralement appelée "présulfuration") des métaux entrant dans la composition de certains catalyseurs de raffinage et/ou d'hydroconversion d'hydrocarbures soit lorsque ces catalyseurs sont neufs soit à l'issue de la

10 régénération de ces catalyseurs avant de les réutiliser.

Une présulfuration des catalyseurs neufs ou régénérés est ainsi souhaitable pour l'emploi de ces catalyseurs dans les réactions de raffinage, par exemple les réactions de désulfuration/ou d'hydrodésulfuration/ou de diverses essences,

15 par exemple des essences de craquage catalytique ou de craquage à la vapeur dont il convient, avant emploi, d'abaisser la teneur en soufre sans modifier l'indice d'octane de ces essences ou en le modifiant aussi peu que possible. De telles réactions de désulfuration, généralement effectuées en présence d'hydrogène, entre 200 et 400° C, sous une

20 pression comprise entre par exemple 5 et 60 bars, avec une vitesse spatiale (exprimée en m³ de charge injectée liquide par m³ de catalyseur et par heure) comprise entre 0,5 et 15, avec une pression partielle d'hydrogène comprise entre 4 et 60 bars, la charge étant par exemple une essence distillant généralement entre 30 et 220° C et pouvant posséder

25 un indice de brome compris entre 40 et 80 (g/100 g), contenant environ 15 à 45 %, en volume, d'oléfines (essentiellement des monooléfines des quantités minimales de dioléfines) et 15 à 25 % d'hydrocarbures aromatiques.

On a également découvert, dans le cadre de la présente invention, un moyen pour accélérer ultérieurement lors de la réactivation du catalyseur par l'hydrogène, la transformation des oxydes des métaux actifs en sulfure de métaux.

5

Ce moyen consiste à opérer l'incorporation "ex-situ" du poly-sulfure dans la porosité du catalyseur, en présence d'au moins un additif possédant des propriétés de réducteur et qui est choisi dans le groupe constitué par les aldéhydes renfermant 4 à 14 atomes de carbone par molécule (et de préférence 5 à 12 atomes de carbone), les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 (et de préférence 5 à 12) atomes de carbone par molécule, les éthers renfermant 5 à 14 (de préférence 6 à 12) atomes de carbone par molécule, les alcools ou polyalcools renfermant 5 à 14 (et de préférence 6 à 12) atomes de carbone par molécule et les acides organiques ou polyacides renfermant 3 à 14 (et de préférence 6 à 12 atomes de carbone par molécule).

On utilisera, en poids, avantageusement 0,4 à 8% de préférence 0,8 à 4% et plus particulièrement 0,9 à 3% de l'additif ou des additifs choisis par rapport au poids du polysulfure ou des polysulfures utilisés.

Le ou les additifs peuvent être ajoutés, par exemple, avec la solution du ou des polysulfures utilisés, soit à l'état pur, soit dissous dans un solvant adéquat. Ce solvant peut être du même type que le solvant choisi pour dissoudre le polysulfure, à savoir, par exemple :

- une essence légère bouillant par exemple entre environ 60 et 95°C,
- une essence de type hexane bouillant entre 63 et 68°C environ,
- une essence de type F bouillant entre environ 100 et 160°C et contenant généralement 10 à 20% d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 15% (en volume),
- une essence de type "white spirit" bouillant entre environ 150 et 250°C et renfermant généralement 14 à 22% d'hydrocarbures aromatiques, par exemple 17%, en volume,
- toute coupe hydrocarbonée ou non, équivalente aux essences précédentes.

L'additif ou les additifs selon l'invention, peuvent être utilisés dans un autre solvant tel que, par exemple, les alcools (méthanol, éthanol, propanol, etc...) ou d'autres liquides minéraux ou organiques connus pour dissoudre les aldéhydes, les cétones, les éthers, les alcools ,
5 polyalcools, acides et polyacides utilisables selon la présente invention.

A titre d'aldéhydes, on citera, par exemple, le propanal, le butanal, l'éthyl-2 butanal, le phénoxy)2 propanal, le méthyl-3 butanal, le méthyl-2 pentanal, l'éthyl-2 hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le décaneal, le dodécanal, le diméthyl acétal dodécanal etc...

A titre de cétones, on peut citer par exemple, l'acétone, le butadone-2, la méthyl-3 butanone-2, la pentanone-2, la pentanone-3, l'hexanone-2, la diméthyl-3,3 hexanone-2, la diméthyl-3, 4 hexanone-2, l'hexanone-3, la diméthyl-3,4 hexanone-3, la diméthyl-2,5 hexanone-3, la diméthyl-4,4 hexanone-3, la méthyl-3 hexanone-2, la méthyl-4 hexanone-2, la méthyl-5 hexanone-2, la méthyl-4 hexanone-3, la méthyl-5 hexanone-3, la phényl-1 hexanone-1, l'heptanone-2, l'heptanone-3, l'heptanone-4, la diméthyl-2,6 heptanone-4, l'isopropyl heptanone-2, la méthyl-3 heptanone-2, la méthyl-6 heptanone-3, la méthyl-2 heptanone-4, la phényl-1 heptanone-1, l'octanone-2, l'octanone-3, l'octanone-4, la méthyl-7 octanone-4, la nonanone-2, la nonanone-4, la nonanone-5, la décanone-2, la décanone-3, la décanone-4, la dodécanone-2, la phényl-1, dodécanone-1.
25

On peut utiliser des aldéhydes ou des cétones insaturés. On citera à titre d'exemples le buténal-2, le pentène-3 one-2, la pentène-1 diméthyl-5,5 phényl-1 one-3, l'heptène-3 one-3, l'heptène-5 one-2 méthyl-6.
30

Comme polycétones, on peut utiliser par exemple, la butanedione-2,3 (diméthylglyoxal) ; la pentadione-2,3 ; la pentadione-2,4 (acétylacétone) ; la diméthyl-3,3 pentadione-2,4 ; l'éthyl-3, pentadione-2,4 ; l'hexanédione-2,5 ; la diphényl-1,6 hexanédione-1,6 ; la tétraméthyl-2,2, 5,5 hexadione-3,4 ; l'heptaned-one-2,4 ; l'heptanetrione-2,4,6 ; l'octanedione-2,3 ; l'octanedione-2,7 l'octanédione-3,6 ; l'octane-

dione-4,5 ; la tétraméthyl-2,2,7,7 octanédione-3,6 ; la diphenyl-1,4 butène-2 dione-1,4 (dicétone éthylénique) ect...

A titre d'éther, on citera par exemple :

5

le diméthyl éther, le diéthyl éther, le méthyl éthyl éther, le méthyl butyl éther, le méthyl t-butyl éther, le méthyl-2 éthyl hexyl éther, l'éthyl butyl éther, l'éthyl t-butyl éther, le di n-propyl éther, l'éther isoamylique, le furanne, le tétrahydrofuranne, le dioxanne, etc...

10

A titre d'alcool, on citera par exemple : le n-butanol, l'isobutanol, le pentanol-1, le pentanol-2, le méthyl-2-butanol-4, le méthyl-2 butanol-3, les hexanols, les méthyl-pentanol, les diméthyl-butanol, les heptanol, les octanol ou les alcools amyliques $C_5H_{11}OH$.

15

A titre d'acide, on citera par exemple ceux qui correspondent aux aldéhydes, cétones et/ou alcools nommés ci-dessus. On peut citer l'acide lactique et l'acide citrique.

20

Le rôle de l'additif utilisé selon la présente invention, est en raison d'un phénomène de synergie entre ledit additif et l'hydrogène mis en jeu, de pouvoir augmenter, au cours de l'étape de réduction, le degré de réduction des oxydes métalliques, de réduire ces oxydes beaucoup plus vite, de favoriser ainsi la cinétique du remplacement d'oxygène par le soufre et de favoriser en outre la dispersion des métaux dans le catalyseur.

25

En conséquence, le démarrage des réactions proprement dites de raffinage ou d'hydroconversion d'hydrocarbures se trouvera accéléré.

30

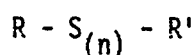
EXEMPLES

Les tests effectués ont pour but de préparer une charge catalytique facilement manipulable, de réduire les coûts d'investissement pour obtenir un rendement économiquement viable, de pouvoir s'appuyer sur les installations de régénération ex-situ et faire faire une économie

35

RE V E N D I C A T I O N S

- 1.- Procédé de traitement d'un catalyseur neuf ou régénéré renfermant un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde et au moins un métal actif, réalisé en l'absence d'hydrogène et consistant à traiter ledit catalyseur à l'aide d'au moins un agent de sulfuration
5 utilisé en solution dans un solvant, ledit agent ayant la formule :



- où n est un nombre entier de 3 à 20 et où les radicaux R et R', identiques ou différents, représentent chacun un radical organique renfermant 1 à 150 atomes de carbone par molécule, ces radicaux
10 étant choisis dans le groupe constitué par les radicaux alkyles, saturés ou insaturés, linéaires ou ramifiés, ou de type naphénique, les radicaux ayles, les radicaux alkylaryles et les radicaux arylalkyles, R' pouvant aussi représenter l'atome d'hydrogène.

- 15 2.- Procédé selon la revendication 1 de traitement d'un catalyseur neuf ou régénéré, renfermant un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde et au moins un métal actif, en vue d'effectuer ultérieurement, en présence d'hydrogène, la sulfuration totale ou partielle, c'est-à-dire, en quantités stoechiométriques ou non, du ou des
20 métaux dits actifs entrant dans la composition du catalyseur, le procédé étant caractérisé en ce que le catalyseur, neuf ou régénéré, est traité "ex-situ" à l'aide d'au moins un agent de sulfuration que l'on introduit entre 0 et 50°C en quantités requises dans la porosité du catalyseur ledit agent ayant la formule générale :



3. - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 de sulfuration partielle ou totale d'un métal actif ou d'au moins un des métaux actifs entrant dans la composition d'un catalyseur renfermant (a)
30 un support à base d'au moins un oxyde d'un métal ou d'un métalloïde et (b) au moins un métal dit actif, le procédé de sulfuration étant caractérisé en ce que dans une première étape réalisée "ex situ"

0130850

3

tué au moyen d'hydrogène auquel on ajoute environ 0,1 à 1% d'eau en volume.

8.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel ledit sol-
10 vant dans lequel est dissous l'agent de sulfuration est choisi dans au moins un des solvants du groupe constitué par une essence légère bouillant entre environ 60 et 95°C, une essence de type hexane bouillant entre environ 63 et 68°C, une essence dite de type F bouillant entre environ 100 et 160°C (et renfermant 10 à 20% en volume, d'hydrocarbures
15 aromatiques) et une essence du type "white spirit" bouillant entre environ 150 et 250°C (et renfermant environ 14 à 22%, en volume, d'hydrocarbures aromatiques).

9.- Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que
20 l'on opère en présence de 0,4 à 8% en poids par rapport au poids de polysulfure d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les aldéhydes renfermant 4 à 14 atomes de carbone par molécule, les cétones ou polycétones renfermant 3 à 18 atomes de carbone par molécule, les éthers renfermant 5 à 14 atomes de carbone par molécule, les alcools
25 ou les polyalcools renfermant 5 à 14 atomes de carbone par molécule et les acides ou les polyacides organiques renfermant 3 à 14 atomes de carbone par molécule.

10.- Procédé selon la revendication 9 dans lequel le poids d'additif(s)
30 utilisé(s) représente 0,8 à 4% par rapport au poids du ou des polysulfures utilisés, l'additif étant choisi dans le groupe constitué par l'acétylacétone, le dicétone, l'acétonyl acétone, l'acide lactique et l'acide citrique.

~~61~~ 56



2006-05-16

18:29:10

de la siguiente manera:

11. Catalizador para hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas caracterizado porque se obtiene mediante el procedimiento de sulfuración según cualquiera de las reivindicaciones 1-10
12. Procedimiento para hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas que comprenden un catalizador metálico, caracterizado porque dicho catalizador es sulfurado mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

En primer lugar destacamos el hecho que la solicitud francesa D1 se refiere a un proceso de sulfuración de un catalizador donde el agente de sulfurante utilizado comprende: un solvente, especialmente del tipo

57 25
62

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

"white spirit", y un agente de la fórmula $R-S_{(n)}-R'$ donde n es un número entero de 3 a 20 y R y R' son cada uno radicales orgánicos.

Según el contenido de la página 16, el solvente empleado se selecciona entre:

- Una **gasolina** ligera de punto de ebullición entre 60 y 95°C
- Una **gasolina** de tipo hexano cuyo punto de ebullición está entre 63 y 68°C
- Una **gasolina** de tipo F de punto de ebullición entre 200 y 160°C y que contienen generalmente entre 10 a 20% hidrocarburos aromáticos
- Una **gasolina** tipo "white spirit" con punto de ebullición entre 150 a 250°C y que contienen generalmente entre 14 a 22% hidrocarburos aromáticos,
- La sección de hidrocarburos o no hidrocarburos, equivalente a los **precedente de la gasolina**.

Además de los solventes mencionados anteriormente, en la página 17 del documento D1 se establece que el aditivo de la invención puede ser usado con cualquier otro solvente y menciona explícitamente "por ejemplo alcoholes (metanol, etanol, propanol, etc...) u otros líquidos orgánicos e inorgánicos conocidos como disolventes como aldehídos, cetonas, éteres, alcoholes, polialcoholes, ácidos y poliácidos" y da un listado de disolventes específicos pertenecientes a los grupos mencionados anteriormente.

Como ese despacho puede apreciar el documento D1 describe un procedimiento de **pre-sulfuración** en el que el **agente de sulfuración es un polisulfuro**. Sin embargo, según la presente solicitud el agente de sulfuración no está limitado solamente al polisulfuro, la invención hace referencia a **cualquier agente de sulfuración**. He aquí una primera diferencia clave entre el procedimiento reivindicado y la invención divulgada en D1 cuyo concepto inventivo y factor relevante es la presencia exclusivamente de un agente de sulfuración de la fórmula $R-S_{(n)}-R'$. La relevancia de esta diferencia es que la combinación de a invención no puede ser vista como una deducción de la información de las enseñanzas de D1, pues D1 solo funciona para la etapa exsitu de la sulfuración y con el polisulfuro de fórmula $R-S_{(n)}-R'$.

Siguiendo con el análisis se observa que D1 enseña que un aditivo puede ser añadido al polisulfuro en solución en un disolvente orgánico. Entre la lista de aditivos **no está citado el éster**. Por tanto, un experto en la técnica sobre sulfuración de catalizadores **no tiene razón para intentar sustituir** uno de los solventes listados en D1 por un compuesto con una **estructura química diferente**.

es más gen-
al la pte
solicitada?

58
CB

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

Las enseñanzas de D1 son utilizar un agente de sulfuración que comprende: un compuesto de la fórmula $R-S_{(n)}-R'$ donde n es un número entero de 3 a 20 y R y R' son cada uno radicales orgánicos y un disolvente seleccionado entre: gasolina o aldehídos, cetonas, éteres, alcoholes, polialcoholes, ácidos y poliácidos. Lo anterior para la realización del paso exsitu del procedimiento de sulfuración de un catalizador del proceso para hidro-tratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

Basándose en la información anterior, el solicitante considera errada la percepción de dicha oficina cuando afirma que la invención carece de nivel inventivo, pues es imposible establecer como las enseñanzas resumidas anteriormente podrían llevar predecir o derivar que un procedimiento que garantiza la mejor actividad de catalizadores del proceso para hidro-tratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas, implicaría la combinación de cualquier agente de sulfuración, no solo un compuesto de la fórmula $R-S_{(n)}-R'$ como enseña D1, con un solvente éster, que no había sido mencionado en el extenso listado que divulga D1.

Menos aún era posible suponer o derivar de manera obvia que justamente los ésteres de ácido ortoftálico junto con un agente de sulfuración cualquiera, aplicados tanto en procesos in situ como en procesos exsitu, es decir, incorporados directamente durante el tratamiento del catalizador o en una etapa previa al tratamiento del catalizador, conducirían a la producción de un catalizador más activo.

En este sentido, llamamos la atención del examinador sobre los resultados de la Tabla 2 de la solicitud colombiana, donde se demuestra que la presencia en una proporción baja de orto-ftalato de dietilo (DEP) permite obtener una mejora en los efectos alcanzados, es decir, un catalizador significativamente más activo. Clara evidencia del hecho anterior son los resultados reportados para las combinaciones de los ejemplos 1 y 3, que utilizan gasóleo resultante de la destilación atmosférica de petróleo crudo (GOSR) y 2% de disulfuro de dimetilo, y producen un catalizador menos activo que el catalizador sulfurado con las mezclas de los ejemplos 2, 4 y 5, en los cuales la diferencia es la adición de DEP en concentración de 2000 o 1000ppm. Como ese despacho notará una proporción baja de DEP logra un efecto significativo en la actividad del catalizador.

Además, es importante resaltar que los aditivos orgánicos divulgados en D1 no pretendían mejorar la

59
64

Clarke, Modet & C^o
COLOMBIA

actividad de los catalizadores , el objetivo de la invención divulgada en D1 era distinto toda vez que ella se orienta a producir un catalizador exsitu estable en aire, que pueda ser manipulado sin precauciones específicas y que sea suministrado al cliente de manera tal que no tenga sino que cargarlo en el reactor de hidro-tratamiento y llevar a cabo la sulfuración bajo hidrógeno para la completa conversión de los metales en sulfuros metálicos.

Desde esta perspectiva, tampoco vemos como un técnico versado en la materia podría derivar de manera obvia que no solo el agente de sulfuración que menciona D1 sino cualquier agente de sulfuración, incluso independientemente de si la sulfuración es insitu o exsitu, podría mejorar la actividad de un catalizador si se aplica en combinación con un éster de ácido orto-ftálico, preferiblemente con orto-ftalato de dietilo, en una cantidad de 0,05% a 5% con respecto a dicho agente de sulfuración.

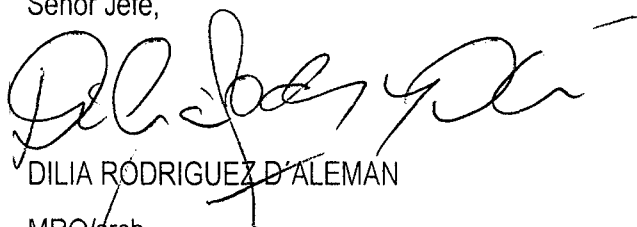
Adicionalmente, a título informativo el solicitante desea comunicar que está invención obtuvo patente en Estados Unidos donde se publicó bajo el número US 6,325,920 B1 y como se puede constar en la página www.epoline.org, la Oficina Europea de Patentes (EPO) concederá pronto la patente para esta invención que fue radicada bajo el número EP0055664 y cuya publicación como patente, es decir publicación B1, se encuentra anunciada la mencionada página.

Consecuente con este análisis se concluye que la invención reclamada en la solicitud (00-028703) cumple con el requisito de nivel inventivo y por ende, con la totalidad de los requisitos de patentabilidad establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina.

Por tanto, se solicita respetuosamente a la Oficina de Patentes Colombiana retirar todas las objeciones.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,



DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

MRO/srch



FORMULARIO ÚNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES
2000-10

1) SOLICITUD DE:

☐ Corrección de error material

☒ Modificación a una solicitud

2) SOLICITANTE

Nombre: ELF ATOCHEM
S.A.

Dirección: 4-8 COURS
MICHELET, LA DEFENSE 10-
92800 PUTEAUX, FRANCIA

Nacionalidad o domicilio:
Puteaux, Francia

Lugar de constitución:
Francia

Teléfono:
E. Mail:

Fax:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO _____

3) REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: DILIA MARÍA
RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Dirección: Carrera 11 N°. 86-
53 Piso 6 Bogotá D.C.

Teléfono: 6181088 Fax:
6350824

E. Mail:
info@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT: ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

NÚMERO: 41.654.882
TP: 20824 CSJ

4) NUMERO DE EXPEDIENTE: 00028703

5) DESCRIPCIÓN DE LA CORRECCIÓN O MODIFICACIÓN SOLICITADA:

Se presenta nuevo capítulo reivindicatorio

6) Comprobante de pago No. 06-33,418 Fecha: Mayo 5, 2006

7) Anexos:

☒ Comprobante de la tasa

☐ Poderes, si fuere el caso

☐ Certificado de Existencia y Representación legal, cuando el solicitante sea persona Jurídica

8)

Nombre: DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN

Firma

C.C.: 41.654.882 TP: 20824 CSJ

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

P319

661

66

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 - 33,418
FECHA : MAYO 5 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CLARKE MODET Y CO. COLOMB	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49045936	03/05/2006	14,645,000.00

***** CONCEPTO *****

Nº.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	95,000.00
		TOTAL :	\$ 95,000.00

SON: NOVENTA Y CINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

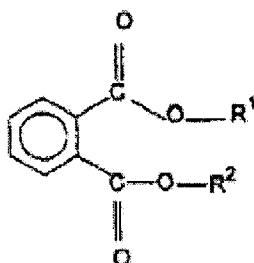
RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

67

62

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento que comprende una etapa de tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración, caracterizado porque a este último se añade un éster de ácido orto-ftálico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un éster de ácido orto-ftálico de fórmula general:



en donde los símbolos R^1 y R^2 , que son iguales o diferente, representan cada uno de ellos un radical alquilo, cicloalquilo, alilo, alquilarilo o arilalquilo, siendo posible que este radical comprenda de 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente 1 ó más heteroátomos.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el éster usado es un orto-ftalato de dialquilo, comprendiendo cada uno de los radicales alquilo idénticos de 1 a 8 átomos de carbono, con preferencia orto-ftalato de dimetilo, orto-ftalato de dietilo u orto-ftalato de bis(2-etilhexilo).
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la cantidad usada de éster de ácido orto-ftálico es de 0,05 a 5% con respecto al peso de agente de sulfuración y con preferencia de 0,1 a 0,5%.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente de sulfuración es una alimentación que ha de ser hidrodesulfurada, disulfuro de carbono, un sulfuro, disulfuro o polisulfuro orgánico, un compuesto de tiofeno o una olefina que comprende azufre.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque el agente de sulfuración es disulfuro de dimetilo.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja en presencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de sulfuración "in situ".
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se trabaja primeramente en ausencia de hidrógeno de acuerdo con la técnica de pre-sulfuración "ex situ".

68
8
63

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es un catalizador a base de óxidos de molibdeno, tungsteno, níquel y/o cobalto, depositado sobre un soporte inorgánico poroso.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador metálico a sulfurar es una mezcla de óxidos de cobalto y de molibdeno, una mezcla de óxidos de níquel y de molibdeno o una mezcla de óxidos de níquel y de tungsteno, estando soportada esta mezcla de óxidos por una alúmina, una sílice o una sílice/alúmina.
11. Catalizador para hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas caracterizado porque se obtiene mediante el procedimiento de sulfuración según cualquiera de las reivindicaciones 1-10
12. Procedimiento para hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas que comprenden un catalizador metálico, caracterizado porque dicho catalizador es sulfurado mediante el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10.

69
64

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

**Expediente N° 00-28703
IPC B01J37/20
CONCEPTO TÉCNICO N° 845**

Realizado el estudio de fondo definitivo de la solicitud de patente de invención No. 00-28703 con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y teniendo en cuenta el memorial del interesado radicado bajo el mismo número del 16 de mayo de 2006, se notifica el siguiente Concepto Técnico:

1. DOCUMENTOS ESTUDIADOS

Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo, folios 4 a 10 y reivindicaciones 1 a 11, folios 11 a 12 presentados originalmente. **El nuevo capítulo reivindicatorio enviado (folios 67 y 68) no se acepta** porque las modificaciones realizadas y visibles en las reivindicaciones 11 y 12 no están suficientemente sustentadas en la descripción. En este sentido, el catalizador como tal no está definido como objeto de la solicitud y tampoco se le realizó la debida caracterización; por su lado la reivindicación 12 hace referencia a un procedimiento que utiliza un catalizador metálico el cual no aparece expresamente en la descripción mientras si corresponde efectivamente a una forma de redactar como procedimiento la protección real de un uso. En consecuencia, se considera que la materia definida en estas reivindicaciones implican una ampliación de la solicitud originalmente presentada por lo que no cumplen con lo que establece el artículo 34 de la decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina *"art. 34.- El solicitante de una patente podrá pedir que se modifique la solicitud en cualquier momento del trámite. La modificación no podrá implicar una ampliación de la protección que correspondería a la divulgación contenida en la solicitud inicial."*

Del mismo modo, se podrá pedir la corrección de cualquier error material."

- Se acepta reivindicación de prioridad FR 99.04967 del 20 de abril de 1999.

2. OBJETO DE LA INVENCION

- Título: Procedimiento para la sulfuración de catalizadores de hidrotratamiento.
- La invención consiste en:

Reivindicaciones 1 a 10: Un procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico de hidrotratamiento que comprende una etapa de tratamiento del catalizador con un agente de sulfuración caracterizado porque a este último se añade de 0,05 a 5% de un éster de ácido o-ftálico. Donde dicho éster de ácido tiene la fórmula general que se define en el folio 11 y más específicamente corresponden a o-ftalato de dietilo, o-ftalato de dimetilo u o-ftalato de bis(2-etilhexilo).

Reivindicación 11: Uso de un catalizador metálico, sulfurado mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el hidrotratamiento de alimentaciones hidrocarbonadas.

- ❖ La clasificación según la IPC correspondiente al objeto de la solicitud es B01J37/20.

3. CLARIDAD DE LA SOLICITUD

La descripción divulga la invención de manera clara y completa tal como lo establece el artículo 28 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina cuando dice: *"La descripción deberá divulgar la invención de manera suficientemente clara y completa para su comprensión y para que una persona capacitada en la materia técnica correspondiente pueda ejecutarla. La descripción*

70
65

de la invención indicará el nombre de la invención e incluirá la siguiente información:

- a) el sector tecnológico al que se refiere o al cual se aplica la invención;
- b) la tecnología anterior conocida por el solicitante que fuese útil para la comprensión y el examen de la invención, y las referencias a los documentos y publicaciones anteriores relativas a dicha tecnología;
- c) una descripción de la invención en términos que permitan la comprensión del problema técnico y de la solución aportada por la invención, exponiendo las diferencias y eventuales ventajas con respecto a la tecnología anterior;
- d) una reseña sobre los dibujos, cuando los hubiera;
- e) una descripción de la mejor manera conocida por el solicitante para ejecutar o llevar a la práctica la invención, utilizando ejemplos y referencias a los dibujos, de ser éstos pertinentes; y,
- f) una indicación de la manera en que la invención satisface la condición de ser susceptible de aplicación industrial, si ello no fuese evidente de la descripción o de la naturaleza de la invención."

Las reivindicaciones están acordes con el artículo 30 de la Decisión de la Comunidad Andina: *"- Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción.*

Las reivindicaciones podrán ser independientes o dependientes. Una reivindicación será independiente cuando defina la materia que se desea proteger sin referencia a otra reivindicación anterior. Una reivindicación será dependiente cuando defina la materia que se desea proteger refiriéndose a una reivindicación anterior. Una reivindicación que se refiera a dos o más reivindicaciones anteriores se considerará una reivindicación dependiente múltiple."

4.EVALUACIÓN DE UNIDAD DE INVENCION

La presente solicitud comprende una invención o grupo de invenciones relacionadas entre sí, de manera que se integra un único concepto inventivo conforme al artículo 25 de la Decisión de la Comunidad Andina: *"La solicitud de patente sólo podrá comprender una invención o un grupo de invenciones relacionadas entre sí, de manera que conformen un único concepto inventivo."*

5.ES UNA INVENCION

El objeto de la presente solicitud no se encuentra comprendido dentro del alcance del artículo 15 de la Comisión de la Comunidad Andina que establece: *"No se considerarán invenciones:*

- a) los descubrimientos, las teorías científicas y los métodos matemáticos;
- b) el todo o parte de seres vivos tal como se encuentran en la naturaleza, los procesos biológicos naturales, el material biológico existente en la naturaleza o aquel que pueda ser aislado, inclusive genoma o germoplasma de cualquier ser vivo natural;
- c) las obras literarias y artísticas o cualquier otra protegida por el derecho de autor;
- d) los planes, reglas y métodos para el ejercicio de actividades intelectuales, juegos o actividades económico-comerciales;
- e) los programas de ordenadores o el soporte lógico, como tales; y,
- f) las formas de presentar información."

6.PATENTABILIDAD DE LAS INVENCIONES

La presente solicitud no se encuentra bajo el alcance del artículo 20 de la Decisión de la Comisión de la Comunidad Andina: *"No serán patentables:*

- a) las invenciones cuya explotación comercial en el territorio del País Miembro respectivo deba impedirse necesariamente para proteger el orden público o la moral. A estos efectos la explotación comercial de una invención no se considerará contraria al orden público o a la moral solo debido a la existencia de una disposición legal o administrativa que prohíba o que regule dicha explotación;

71
66

b) las invenciones cuya explotación comercial en el País Miembro respectivo deba impedirse necesariamente para proteger la salud o la vida de las personas o de los animales, o para preservar los vegetales o el medio ambiente. A estos efectos la explotación comercial de una invención no se considerará contraria a la salud o la vida de las personas, de los animales, o para la preservación de los vegetales o del medio ambiente sólo por razón de existir una disposición legal o administrativa que prohíba o que regule dicha explotación;

c) las plantas, los animales y los procedimientos esencialmente biológicos para la producción de plantas o animales que no sean procedimientos no biológicos o microbiológicos;

d) los métodos terapéuticos o quirúrgicos para el tratamiento humano o animal, así como los métodos de diagnóstico aplicados a los seres humanos o a animales."

7. REIVINDICACIONES DE USO

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece: "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

En cumplimiento a este artículo se procedió a evaluar la patentabilidad de la reivindicación 11, la cual define el uso de un catalizador metálico. En consecuencia de lo anterior se considera que en ningún momento la Decisión estipula que se le otorgue una patente de USO, sino que simplemente se otorgará el privilegio a las que sean de producto y procedimiento, por lo tanto esta reivindicación no es patentable.

8. EVALUACIÓN DE LOS REQUISITOS DE PATENTABILIDAD

El artículo 14 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: "Los Países Miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."

En cumplimiento del artículo 14 de la Decisión 486, se procedió a evaluar los requisitos de novedad, nivel inventivo y aplicación industrial con el fin de establecer la patentabilidad de la invención reivindicada en la solicitud en estudio.

- ❖ La fecha a partir de la cual se realizó la búsqueda de anterioridades para las reivindicaciones 1 a 10 (folios 11 a 12) corresponde al 19 de abril de 1999.

8.1 Evaluación de la NOVEDAD

La Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece en su art. 16.- "Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.

El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.

Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40."

De acuerdo al Concepto Técnico No. 197 notificado por fijación en lista el 16 de febrero de 2006, se consideró que el documento EP 0130850 afectaba el nivel inventivo de la presente solicitud sin embargo, a la luz de las consideraciones del memorial en referencia, se considera:

72
67

Que después de realizada la búsqueda de anterioridades en los archivos con que cuenta la Oficina, y no habiéndose encontrado alguna anterioridad que se anticipara a un procedimiento para la sulfuración de un catalizador metálico tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 10 (folios 11 a 12), se considera que la materia correspondiente a estas reivindicaciones es nueva.

8.2 Evaluación del NIVEL INVENTIVO

De acuerdo al art. 18.- *“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.”*, se conceptúa:

El procedimiento definido en las reivindicaciones 1 a 10 tiene nivel inventivo puesto que las condiciones específicas suministradas por el agente de sulfuración en combinación con el éster de ácido o-ftálico permiten mejorar la sulfuración de los catalizadores de hidrotratamiento.

Teniendo en cuenta lo anterior y en razón del cumplimiento del Art.14 de la Comisión de la Comunidad Andina, se recomienda conceder el privilegio solicitado para las reivindicaciones 1 a 10, folios 11 a 12 y negarlo para la reivindicación 11, folio 12.

EXAMINADOR TÉCNICO CÓDIGO 202001	JEFE DIVISIÓN NUEVAS CREACIONES	FECHA 2006-05-24
-------------------------------------	---------------------------------	---------------------



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

**REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO**

RESOLUCION 17189

Por la cual se otorga parcialmente una patente de invención

CERTIFICADO 28631

Rad. N° 00-28703

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO

en ejercicio de sus facultades legales, en especial de las que se confirieron en el artículo 4, numeral 5 del decreto 2153 de 1992, y

CONSIDERANDO:

PRIMERO: Que mediante escrito radicado en esta Superintendencia con el número 00028703 00000000 del día 18 de abril del 2000, se solicitó conceder la patente de invención contenida en el expediente de la referencia.

SEGUNDO: Que efectuado el examen de forma y cumplidas las exigencias legales, se ordenó publicar el extracto sin que se hubieran presentado observaciones.

TERCERO: Que realizado el examen de fondo se requirió al solicitante en los términos del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, para que presentara respuesta a las observaciones de carácter técnico visibles a folios 51 a 60 del cuaderno administrativo, relacionadas con la patentabilidad o cumplimiento de los requisitos establecidos por esta Decisión, para la concesión de la patente.

CUARTO: Que el solicitante mediante escrito radicado bajo el número 00-028703-0004-0000 del 16 de mayo del 2006, presenta nuevos folios 67 y 68, con el texto de las reivindicaciones que reemplazan las originalmente presentadas, capítulo reivindicatorio que no se acepta por esta Oficina, como quiera que es contrario a las prescripciones contenidas en los artículos 30 y 34 de la Decisión 486. Las reivindicaciones 11 y 12 no están enteramente sustentadas por la descripción y la materia allí definida constituye una ampliación de la invención de acuerdo con lo estipulado en el artículo 34. En consecuencia, el estudio de patentabilidad se adelanta con el capítulo reivindicatorio visible a folios 11 y 12 del expediente administrativo.

QUINTO: Que en virtud de lo dispuesto en el artículo 14 de la Decisión 486 expedida por la Comisión de La Comunidad Andina se otorgarán patentes "...para las invenciones sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial".

SEXTO: Que en el presente caso cumplen los requisitos indicados en el numeral anterior las reivindicaciones 1 a 10 contenidas en los folios 11 y 12, razón por la cual este Despacho encuentra procedente conceder para las mismas el privilegio de patente solicitado.

12129



REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCIÓN 17189

Por la cual se otorga parcialmente una patente de invención

CERTIFICADO

28631

Rad. N° 00-28703

SEPTIMO: Que por su parte, el artículo 14 de la Decisión 486 establece: *"Los países miembros otorgarán patentes para las invenciones, sean de producto o de procedimiento, en todos los campos de la tecnología, siempre que sean nuevas, tengan nivel inventivo y sean susceptibles de aplicación industrial."*

Tal como está contemplado en el artículo 14 de la Decisión 486, los usos no son susceptibles de protección, se protegen los productos o procedimientos, donde el producto esté correctamente definido por su conformación o su composición y los procedimientos por la serie de etapas que busquen un fin. El uso no corresponde ni a un producto ni a un procedimiento, sino es simplemente la aplicación industrial de esos productos o procedimientos, por lo tanto, la reivindicación 11 contenida en el folio 12 no puede ser objeto de patente de acuerdo con lo establecido en el referido artículo, por cuanto su materia corresponde al uso de un catalizador metálico, sulfurado mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 10.

RESUELVE:

ARTICULO PRIMERO: Otorgar privilegio de patente de invención a la creación denominada:

**" PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACION DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO "**

Clasificación IPC: B 01 J 37/20.

Reivindicación(es): 1 a 10

Folio(s): 11 y 12.

Titular(es): ELF ATOCHEM S.A.

Domicilio(s): Puteaux, Francia.

Inventor(es): Claude Brun, Thierry Cholley y Georges Fremy.



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RESOLUCION. 17189

Por la cual se otorga parcialmente una patente de invención

CERTIFICADO 28631

Rad. N° 00-28703

Prioridad N°: 99 04967 **Fecha:** 20 de abril de 1999 **País:** FR.

Vigente desde: 18 de abril del 2000 **Hasta:** 18 de abril del 2020

ARTICULO SEGUNDO: Negar el privilegio de patente solicitado para la reivindicación 11 contenida en el folio 12 del expediente, de acuerdo con las razones expuestas en la parte considerativa de la presente resolución.

ARTICULO TERCERO: El titular tendrá los derechos y las obligaciones establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y su privilegio caducará en las condiciones prescritas por las disposiciones legales vigentes sobre propiedad industrial.

ARTICULO CUARTO: Entregar al titular copia auténtica de esta resolución y el certificado de patente, previas las anotaciones en los libros de registro .

ARTICULO QUINTO: Notificar el contenido de la presente resolución a la doctora Dilia María Rodríguez D'Aleman, o a quien haga sus veces, en su calidad de apoderada de Elf Atochem S.A., entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición ante el Superintendente de Industria y Comercio, del cual podrá hacer uso al momento de la notificación o dentro de los cinco 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE

Dada en Bogotá, D.C., a los

29 JUN. 2006

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,

APORTE RECIBIDO POR VALOR DE
\$ 17.000 POR CONCEPTO
DE DERECHOS ADMINISTRATIVOS

JAIRO RUBIO ESCOBAR

Doctora
DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
Carrera 11 N° 86 – 53 Piso 6.
Bogotá, D.C. bms

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

RADICACIÓN: 0-28703

EDICTO No. 11218

LA SECRETARÍA GENERAL AD-HOC HACE SABER:

Que esta Superintendencia profirió Resolución No. 17189 de 29-JUN-2006. Que el contenido de la parte resolutive es como sigue: El Superintendente de Industria y Comercio.

RESUELVE

ARTICULO PRIMERO: Otorgar privilegio de patente de invención a la creación denominada:

" PROCEDIMIENTO PARA LA SULFURACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO "

Clasificación IPC: B 01 J 37/20.

Reivindicación(es): 1 a 10 **Folio(s):** 11 y 12.

Titular(es): ELF ATOCHEM S.A.

Domicilio(s): Puteaux, Francia.

Inventor(es): Claude Brun, Thierry Cholley y Georges Fremy.

Prioridad N°: 99 04967 **Fecha:** 20 de abril de 1999 **País:** FR.

Vigente desde: 18 de abril del 2000 **Hasta:** 18 de abril del 2020

ARTICULO SEGUNDO: Negar el privilegio de patente solicitado para la reivindicación 11 contenida en el folio 12 del expediente, de acuerdo con las razones expuestas en la parte considerativa de la presente resolución.

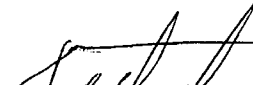
ARTICULO TERCERO: El titular tendrá los derechos y las obligaciones establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina y su privilegio caducará en las condiciones prescritas por las disposiciones legales vigentes sobre propiedad industrial.

ARTICULO CUARTO: Entregar al titular copia auténtica de esta resolución y el certificado de patente, previas las anotaciones en los libros de registro.

ARTICULO QUINTO: Notificar el contenido de la presente resolución a la doctora Dilia María Rodríguez D'Aleman, o a quien haga sus veces, en su calidad de apoderada de Elf Atochem S.A., entregándole copia de la misma, advirtiéndole que contra ella procede el recurso de reposición ante el Superintendente de Industria y Comercio, del cual podrá hacer uso al momento de la notificación o dentro de los cinco 5 días hábiles siguientes a ella.

NOTIFÍQUESE Y CUMPLASE 29 JUN. 2006
Dada en Bogotá, D.C., a los

EL SUPERINTENDENTE DE INDUSTRIA Y COMERCIO,


JAIRO RUBIO ESCOBAR

Para notificar a los interesados, se fija el presente EDICTO en lugar visible al público en la SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO, por el término de (10) diez días hábiles contados a partir de las 8:30 a.m. de hoy.

Secretaría General Ad-Hoc 27-JUL-2006 Este edicto se desfija hoy 10-AGO-2006 a las cinco (5:00 p.m.)
Secretaría General Ad-Hoc
EDICTO No. 11218