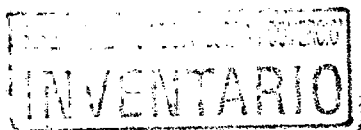




PCT

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones



SOLICITUD



Organización y
Digitalización CSA Ltda

PATENTE DE INVENCION

10-73872

21. EXPEDIENTE No.

PROCESO PARA DESULFURIZACIÓN DE MATERIALES INGREDIENTES CON CONTENIDO

54. TITULO

DE OLEFINAS

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

UHDE GMEH

DOMICILIO

DORTMUND, ALEMANIA.

74. APODERADO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

22. BOGOTÁ, D.C.

07-07-2010

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☐ Capítulo I.☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE

Nombre: **UHDE GMBH**Dirección: Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141
Dortmund, DE.

Nacionalidad o Domicilio: Alemania

Lugar de Constitución: Alemania

Teléfono:

Fax:

E-mail

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO*Carlos Humberto Palacio Eastman*Nombre: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO**

Dirección: Calle 70ª #4 - 41, Bogotá, Colombia.

Teléfono: 744-2200

Fax: 742-2200

E-mail:

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

*79311882**62124**80.410.337*TP *57492*

En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura
de Propiedad Industrial, sírvase indicar el número de radicación (del poder). _____

4

INVENTOR (ES)
(72)Nombre: **Thilo VON TROTHA, Frank URNER.**Dirección: Buddenbergstrasse 46, 59379 Seim, DE; Chemnitzer Strasse 31/33,
44139 Dortmund, DE (respectivamente).

Nacionalidad o Domicilio: Alemania

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/EP2008/009732Fecha 18.11.2008Publicación Internacional No. WO 2009/071180 A1Fecha 11.06.20096 Título (54): PROCESO PARA DESULFURIZACIÓN DE MATERIALES INGREDIENTES CON
CONTENIDO DE OLEFINAS

7 Clasificación Internacional (51): _____

8 Prioridad

SI ☒NO ☐

(33) País de Origen

DE

(32) Fecha

07.12.2007

(31) Número de Solicitud

10 2007 059 243.6

9 Comprobante de pago No. _____

Fecha 18-06-2010

10

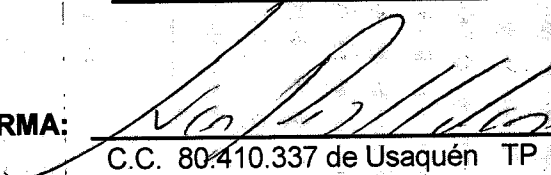
ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$ 554.000
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal de la persona jurídica peticionaria, en cuanto no estén inscritas en alguna Cámara de Comercio Colombiana.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Fotocopia autenticada.**
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante. **Fotocopia autenticada.**
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional bajo el Artículo 34.
- ☒ Otros: Comprobante(s) de pago de la tasa por concepto de Reivindicaciones adicionales.
\$ 494.000 (19*\$26.000)

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:

12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA: 
C.C. 80410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 40,858
FECHA : MAYO 19 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	90662201	19/05/2010	38,050,400.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	554,000.00
		TOTAL :	\$ 554,000.00

SON: QUINIENTOS CINCUENTA Y CUATRO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

114032 4

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 29,228
FECHA : ABRIL 15 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-08-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

**** CONSIGNACION ****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80662271	15/04/2010	44,633,600.00

**** CONCEPTO ****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS
			TOTAL : \$ 260,000.00

SON: DOSCIENTOS SESENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

114032^S

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 29,215
FECHA : ABRIL 15 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION- Folios: 68

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80662271	15/04/2010	44,633,600.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	130,000.00
		TOTAL :	\$ 130,000.00

SON: CIENTO TREINTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 29,202
FECHA : ABRIL 15 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80662271	15/04/2010	44,633,600.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	52,000.00
99	OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	52,000.00
	TOTAL :	\$ 52,000.00

SON: CINCUENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

114032

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 10 - 29,203
FECHA : ABRIL 15 DE 2010

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	80662271	15/04/2010	44,633,600.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	52,000.00
		TOTAL :	\$ 52,000.00

SON: CINCUENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

ESTA CERTIFICACION DE EXCEDENTE DE PAGO SOLO PODRA SER UTILIZADA
COMO PARTE DE LA CANCELACION DE UNA TARIFA VIGENTE Y NO PODRA SER
SUSTITUIDA POR NINGUN RECIBO.

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Juni 2009 (11.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/071180 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10G 65/00 (2006.01) *C10G 65/16* (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/009732

(72) Erfinder; und

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): VON TROTHA, Thilo** [DE/DE]; Buddenbergstrasse 46, 59379 Selm (DE).
URNER, Frank [DE/DE]; Chemnitzer Strasse 31/33, 44139 Dortmund (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 2008 (18.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: UHDE GMBH; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

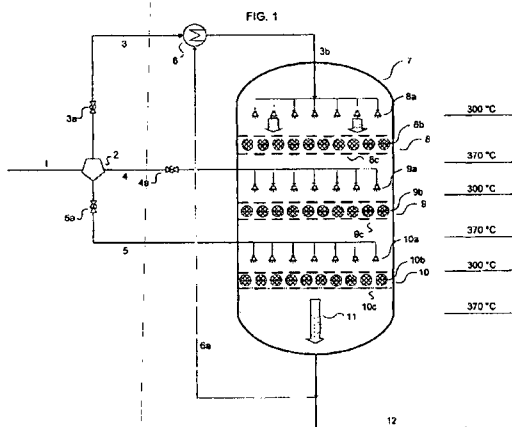
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CZ, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FL, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 059 243.6
7. Dezember 2007 (07.12.2007) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DESULFURIZING INGREDIENT MATERIALS CONTAINING OLEFIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTSCHWEFELUNG OLEFINHALTIGER EINSATZSTOFFE



WO 2009/071180 A1

(57) Abstract: The invention relates to a method and a device for conducting the method for desulfurizing an ingredient gas containing olefin and hydrogen. Said gas may be mixed with additional hydrogen and is divided into at least two supply flows. The first supply flow is conducted separately into the reactor and arrives on a first catalyst bed comprising the catalyst pellets on a suitable retaining device or a grating. There, the supply stream is heated by the hydration reaction. After the first catalyst bed, additional ingredient gas is added, whereby the reaction gas is cooled and may therefore be conducted through a second catalyst bed. Additional catalyst beds and additional ingredient gas supply units may be provided after the second catalyst bed. The catalyst beds may be placed in the reactor in any desired number, type, and shape. By conducting the reaction in this manner, a product gas is obtained that substantially contains hydrosulfides only as a sulfur compound.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Durchführung zur Entschwefelung eines olefin- und wasserstoffhaltigen Einsatzgases. Dieses kann mit weiterem Wasserstoff vermischt werden und wird in mindestens zwei Einsatzströme geteilt. Der erste Einsatzstrom wird separat in den Reaktor eingeführt und trifft auf ein erstes Katalysatorbett, das die Katalysatorpellets auf einer geeigneten Haltevorrichtung oder

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

einem Gitterrost enthält. Dort heizt sich der Einsatzstrom durch die Hydrierungsreaktion auf. Hinter dem ersten Katalysatorbett wird weiteres Einsatzgas zugeleitet, wodurch sich das Reaktionsgas abkühlt und dadurch durch ein zweites Katalysatorbett geleitet werden kann. Hinter dem zweiten Katalysatorbett können sich weitere Katalysatorbetten und weitere Einsatzgaszuführungseinrichtungen befinden. Die Katalysatorbetten können im Reaktor in beliebiger Zahl, Art und Form angebracht werden. Durch diese Reaktionsführung enthält man ein Produktgas, das im Wesentlichen nur noch Schwefelwasserstoff als Schwefelverbindung enthält.

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
11 de junio de 2009 (11.06.2009)

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2009/071180 A1

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C10G 65/00 (2006.01) **C10G 65/16** (2006.01)
C10G 65/04 (2006.01)

(71) Solicitante (para todos los países destinatarios con excepción de US): **UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/EP2008/009732

(72) Inventores, e
(75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente): **VON TROTHA, Thilo** [DE/DE]; Buddenbergstrasse 46, 59379 Seim (DE). **URNER, Frank** [DE/DE]; Chemnitzer Strasse 31/33, 44139 Dortmund (DE).

(22) Fecha de Presentación Internacional:
18 de noviembre de 2008 (18.11.2008)

(25) Idioma de Presentación: Alemán

(74) Agente: **UHDE GMBH**; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

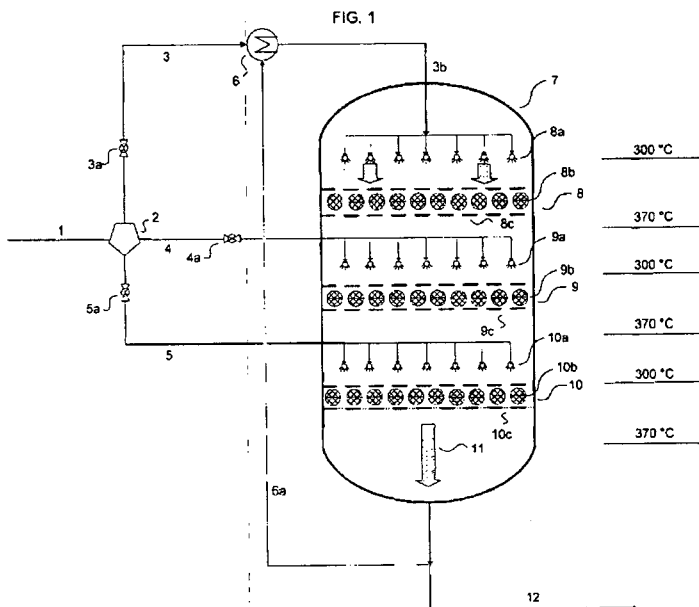
(26) Idioma de Publicación: Alemán

(30) Datos relativos a la Prioridad:
10 2007 059 243.6
7 de diciembre de 2007 (07.12.2007) DE

(81) Países designados (a menos que se indique lo contrario para cada clase de protección disponible):
AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK,

[Continúa en la siguiente página]

(54) Título: PROCESO PARA DESULFURIZACIÓN DE MATERIALES INGREDIENTES CON CONTENIDO DE OLEFINAS



(57) Extracto: La invención se refiere a un proceso y un dispositivo para conducir el método de desulfurizar un gas ingrediente con contenido de olefinas e hidrógeno. El citado gas puede mezclarse con hidrógeno adicional y subdividirse en por lo menos dos corrientes de alimentación. La primera corriente de alimentación se conduce separadamente al reactor y llega a través de un primer lecho de catalizador que contiene los aglomerados de catalizador depositados en un soporte retenedor o rejilla. Allí, la corriente de alimentación se calienta en la reacción de hidrogenación. Corriente abajo del primer lecho de catalizador, se agrega gas ingrediente adicional, por lo cual el gas de reacción se enfría y puede, por lo tanto, conducirse a través de un segundo lecho de catalizador. Corriente abajo del segundo lecho de catalizador puede haber lechos de catalizador adicionales y unidades de alimentación de gas adicionales. Conduciendo la reacción de esta manera se obtiene un producto gas que sustancialmente contiene sulfuros de hidrógeno únicamente como un compuesto de azufre.

WO 2009/071180 A1

PROCESO PARA DESULFURIZACIÓN DE MATERIA PRIMA CON CONTENIDO DE OLEFINAS

[0001] La invención se refiere a un proceso para la hidrodesulfurización de corrientes de proceso con contenido azufre y olefinas, como se obtienen en refinerías de petróleo crudo, por ejemplo. Por medio de hidrogenación, el proceso según esta invención sirve para convertir todos los compuestos de azufre contenidos en estas corrientes completa o parcialmente en sulfuro de hidrógeno y las olefinas contenidas en estas corrientes completa o parcialmente en alcanos. La invención se refiere así mismo a un dispositivo que se usa para realizar el proceso y es apropiado para implementar los pasos del proceso dado.

[0002] Los productos obtenidos del proceso de refinación de aceite mineral aún contienen a menudo compuestos orgánicos con contenido de azufre los cuales necesitan eliminarse de los productos. Casi todos los productos obtenidos de aceite mineral tienen que cumplir especificaciones de bajo contenido de azufre con respecto a aplicaciones posteriores. Esto se aplica igualmente a los gases obtenidos de procesos de refinación de petróleo crudo. La mayoría de las aplicaciones subsiguientes requieren que tales gases estén libres de azufre ya que los compuestos de azufre son indeseados en aplicaciones para propósitos de calefacción o síntesis.

[0003] Gases que son frecuentemente arrastrados por corrientes de refinería son gases livianos de olefinas que contienen esencialmente etenos, propenos o butilenos. Ejemplos son LPG (*liquefied petroleum gas* - gas de petróleo líquido) o gas líquido. Cuando la mezcla de gas se pasa a través de un catalizador hidrogenante, parte de las olefinas contenidas en la mezcla de gas y los compuestos orgánicos de azufre se hidrogenan con el hidrógeno también contenido en el gas produciendo una mezcla de gas con un nivel incrementado de alcanos y sulfuro de hidrógeno. A la conclusión de la hidrogenación de los compuestos de azufre, todos los compuestos

orgánicos de azufre se habrán convertido en sulfuro de hidrógeno. Con posterioridad, éste puede eliminarse completamente de la mezcla de gas en un lavador de gas para obtener un gas de alimentación que está libre de azufre. Otro gas que se obtiene frecuentemente en plantas refinadoras es hidrógeno.

[0004] Muchos procesos para el hidrotratamiento de hidrocarburos permiten la desulfurización tanto de líquidos como de gases. La desulfurización de mezclas líquidas de hidrocarburos es bien conocida y se aplica a escala comercial. Con respecto a los tipos de gasolina de última generación, el contenido de azufre no tiene que exceder un máximo de 150 mg/kg de gasolina para evitar las emisiones ácidas de azufre. La desulfurización de líquidos plantea el problema de que el contenido de azufre del producto debe minimizarse por un lado pero que, por el otro, la mayor parte de las olefinas arrastradas en los hidrocarburos se hidrogenará también en la hidrogenación. Si hidrocarburos se utilizan como combustible, las olefinas tienen un índice de octano considerablemente más alto que los alcanos simples. Puesto que los alcanos pueden redeshidrogenarse si se requiere, se tiene como meta hidrogenar los compuestos de azufre completamente, ya que la eliminación del azufre es prioritaria por razones ecológicas. Con respecto a los compuestos de azufre, la hidrogenación se implementa por consiguiente con una cantidad estequiométricamente excesiva de hidrógeno. Para reducir el contenido de azufre de combustibles al valor requerido, constituye una práctica estándar implementar una hidrodesulfurización en varios pasos sucesivos.

[0005] La desulfurización de gases se implementa técnicamente en forma análoga a la desulfurización de combustibles. La desulfurización de gases se realiza igualmente en varios pasos sucesivos. Los procesos de hidrodesulfurización de última generación permiten la desulfurización de gases de alimentación con contenido de hidrógeno y olefinas a un contenido de azufre residual de unas pocas ppm. El proceso de desulfurización es

fuertemente exotérmico, en especial en la presencia de olefinas, lo cual en muchos casos acorta las vidas de los catalizadores utilizados. La hidrogenación actual tiene lugar en un reactor de lecho fijo en el cual el gas se pasa a través de los así llamados lechos de catalizador. Éstos incluyen una rejilla o bandeja de borboteo en la cual un catalizador depositado en un portador de arrastre, es decir un catalizador depositado en un sólido inerte apropiado, se provee en una forma que es permeable a gas. A diferencia de en el caso de combustibles, es menos problemático tener un índice elevado de alcanos en gases después de la hidrogenación.

[0006] WO 9829520 A1 describe un proceso para la deshidrogenación de hidrocarburos, especialmente para la eliminación de compuestos de azufre en un reactor multi-etapas. En un reactor, una mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos se hace reaccionar con un gas de reacción con contenido de hidrógeno mediante un catalizador de hidrogenación. En un paso subsiguiente del proceso, los productos de reacción líquidos se separan de los gaseosos, y los constituyentes líquidos se someten a una segunda hidrogenación. La completa separación de los productos de reacción gaseosos de las corrientes de hidrocarburos se logra en una columna de separación. Cuando se separan los constituyentes gaseosos se obtiene también el sulfuro de hidrógeno producido, el cual puede eliminarse por procesos conocidos tales como lavado de gases, por ejemplo. La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo tan frecuentemente como sea necesario hasta que el contenido de azufre de los hidrocarburos obtenidos cumpla con la especificación.

[0007] En la hidrodesulfurización de gases, el catalizador requerido para la hidrogenación alcanza una temperatura considerablemente más elevada que en el caso de la hidrogenación de líquidos. La disipación del calor de reacción es un problema, puesto que los gases tienen una capacidad calorífica claramente menor que los líquidos. Para este propósito es necesario usar varios pasos de hidrogenación en sucesión en la

desulfurización de gases o diluir con reflujo. Aunque es posible minimizar en gran medida el contenido de azufre de los gases de producto si se proveen muchos pasos de reacción, esto significa igualmente una creciente demanda de equipo y, en consecuencia, alto costo de inversión, una mayor demanda de espacio así como un costo de operación cada vez mayor para la operación de línea de reflujo, por ejemplo.

[0008] El objeto de la presente invención es por lo tanto proveer un proceso que permita la hidrogenación de gases de alimentación con contenido de olefinas para propósitos de desulfurización con gastos reducidos pero que permita, sin embargo, un manejo de la hidrogenación mediante la disipación en forma confiable del calor de reacción. El proceso tiene que permitir realizar la desulfurización hasta el contenido de azufre requerido sin riesgos de seguridad de ninguna clase. El proceso debe usar catalizadores disponibles en el comercio y, si es posible, hacerlo sin equipo costoso para enfriamiento.

[0009] Este objeto se logra según la invención por medio de un reactor que comprende varios lechos de catalizador y tiene entradas adicionales de gas de alimentación corriente abajo de cada lecho de catalizador. La primera parte de una corriente de alimentación se introduce en la parte superior de un reactor de hidrogenación. El gas de alimentación se calienta como resultado de la reacción de hidrogenación. Mediante la subsiguiente adición de gas de alimentación, la corriente continua de gas se enfría a la temperatura del gas requerida para la posterior hidrogenación y se lleva a cabo una hidrogenación adicional. El caudal del gas de alimentación suministrado corriente abajo de los lechos de catalizador se controla mediante válvulas que se instalan corriente abajo del tubo múltiple de gas para los dispositivos de alimentación. Mediante la hidrogenación de los compuestos de azufre, se obtiene el producto sulfuro de hidrógeno, el cual puede eliminarse en el lavador de gas corriente abajo. El número de lechos de catalizador se selecciona de tal modo que se garantice que el contenido

de azufre en el gas de producto pueda reducirse al valor especificado.

[0010] Suministrando el gas de alimentación para hidrogenación de acuerdo con la presente invención, la reacción puede controlarse de tal manera que se mantengan límites estrechos de temperatura y, adicionalmente a esto, pueda ajustarse un contenido de azufre especificado en combinación con un proceso apropiado para eliminar el sulfuro de hidrógeno. El reactor usado para llevar a cabo la hidrogenación puede constar de una sola pieza y no requiere dispositivos adicionales de ninguna clase para enfriar el gas de producto gas. Si el catalizador se deposita sobre portadores de arrastre apropiados, los portadores de arrastre pueden depositarse sobre una rejilla, por ejemplo, o bandejas de borboteo que permiten que el gas de reacción fluya al través con una pérdida de presión sumamente pequeña. Un arreglo multi-etapas de los lechos de catalizador en un reactor permite poner realizar el proceso con un bajo número de reactores, lo cual constituye una ventaja económica en la explotación de un sitio.

[0011] La invención reivindica un proceso para la hidrodesulfurización de materia prima con contenido de olefinas por medio de un gas con contenido de hidrógeno, en el cual

- una mezcla de alimentación que contiene hidrógeno y olefinas se pasa a través de un reactor el cual se provee con un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, y
- los compuestos orgánicos de azufre contenidos en la mezcla de alimentación que contiene hidrógeno y olefinas se hidrogena completa o parcialmente para producir sulfuro de hidrógeno, y
- todas o parte de las olefinas contenidas en la mezcla de alimentación se hidrogena(n) para producir alcanos,

caracterizándose el proceso porque

- la corriente de alimentación con contenido de olefinas se subdivide en por lo menos dos corrientes de alimentación antes de entrar al reactor, y
- la primera corriente de alimentación se pasa mediante dispositivos apropiados a través de un lecho de catalizador en el reactor, el cual se provee con una cantidad parcial de un catalizador adecuado para hidrodesulfurización, aumentando así la temperatura de la mezcla de alimentación que reacciona, y
- una segunda corriente de alimentación se suministra lateralmente al reactor corriente abajo del primer lecho de catalizador y se agrega a la mezcla de reacción la cual se ha calentado en el primer paso de hidrogenación, de modo que la mezcla de reacción se enfriará mezclándose con la segunda corriente de alimentación a una temperatura de reacción apropiada para una hidrodesulfurización posterior, y
- la mezcla de reacción así obtenida se pasa con la corriente de gas en el reactor a través de otra cantidad parcial del catalizador apropiado para hidrodesulfurización, de modo que se obtenga un gas útil hidrogenado cuyos compuestos de azufre u olefinas o compuestos de azufre y compuestos de olefinas se han convertido parcial o completamente en sulfuro de hidrógeno o alcanos.

[0012] Para llevar el gas de alimentación a la temperatura de alimentación requerida para la reacción, es posible pre-calentar la primera porción de la corriente de alimentación que se suministra a través de la cabeza del reactor

mediante dispositivos apropiados. Tales dispositivos pueden ser quemadores alimentados por gas o petróleo, por ejemplo. Para garantizar que la planta se opere en una forma económicamente favorable, se instala preferiblemente un intercambiador de calor que utiliza el calor del gas de producto caliente en la salida del reactor para calentar el gas de alimentación. En la fase de arranque del reactor, la corriente de alimentación o el reactor o la corriente de alimentación y el reactor pueden pre-calentarse a la temperatura de hidrogenación requerida. Es así mismo posible introducir una corriente parcial de gas de alimentación caliente. La temperatura de reacción del gas requerido para llevar a cabo el proceso según la invención varía entre 150 y 500°C. La temperatura preferida del gas de alimentación cuando se está suministrando al reactor varía entre 250 y 350°C y, en caso ideal, 300°C. La presión preferida para ejecutar el proceso según la invención varía entre 0.1 y 10 MPa. La hidrogenación puede hacer que la temperatura de la corriente de gas aumente a entre 350 y 450°C.

[0013] Para ejecutar el proceso según la invención, la porción de gas de alimentación que se pasa a través del primer lecho del reactor para hidrogenación asciende preferencialmente a aprox. 5 a 15 por ciento en masa del gas de alimentación. Dependiendo del contenido de azufre y el calor de hidrogenación esperado, la porción de alimentación para el primer lecho del reactor, sin embargo, puede ser menor o mayor. La porción del gas de alimentación que se pasa a través del primer lecho del reactor para hidrogenación puede ascender a 1 a 99 por ciento en masa del gas de alimentación para llevar a cabo el proceso según la invención en el caso de parámetros de iniciación. El número de lechos de catalizador en el reactor depende esencialmente del contenido de olefinas y azufre en el gas a hidrogenarse. Dependiendo del caso específico, la instalación de lechos de catalizador adicionales puede recomendarse en sí misma como una medida favorable en el caso de requerimientos de espacio de planta reducidos.

[0014] Para llevar a cabo el proceso, es aconsejable pasar el gas, que se va a hidrogenar, en forma descendente a través del reactor. Por lo tanto es más fácil mantener el posicionamiento del material catalizador en el lecho de catalizador. Por lo general es también posible dirigir el flujo de gas ascendentemente o lateralmente. En este caso, sin embargo, se requerirán dispositivos específicos para evitar la fluidización del lecho de catalizador.

[0015] Entre más elevados el contenido de azufre o el contenido de olefinas o el contenido de azufre y el contenido de olefinas en el gas de reacción, mayor es la demanda para incrementar el número de lechos de catalizador. Si la porción de azufre o la porción de olefinas se elevan en la reacción, es posible instalar, por ejemplo, tres etapas de catalizador en el reactor. Cuando el gas de reacción pasa a través de una etapa de catalizador, se calentará. Corriente abajo de cada etapa de catalizador, hay un dispositivo de alimentación para gas de reacción frío, el cual se mezcla con la corriente de gas del lecho de catalizador enfriándolo en esa forma a una temperatura adecuada para hidrogenación posterior.

[0016] Un reactor puede proveerse con cualquier número de lechos de catalizador. De tal manera es posible ajustar el contenido de azufre de cualquier gas de alimentación por hidrogenación y limpieza a virtualmente cualquier nivel. Los compuestos de azufre orgánicos en el gas de alimentación pueden ser de cualquier forma posible. Los constituyentes más frecuentes de gases de hidrocarburo de bajo peso molecular son mercaptanos alifáticos. Dependiendo del origen del gas, puede contener también compuestos de azufre, cíclicos o aromáticos.

[0017] En la hidrogenación, los compuestos de azufre orgánicos se convierten en sulfuro de hidrógeno, el cual puede eliminarse del gas de producto mediante procesos de lavado de gas. Procesos apropiados de lavado de gas para eliminar sulfuro de hidrógeno de gases son bien conocidos por el especialista de la producción de gases de refinería. Son

apropiados, por ejemplo, procesos de lavado con etanolaminas o polialquilen glicoles alquilados. Mediante tales procesos el contenido de azufre del gas de producto puede ajustarse a por debajo de 100 ppb. Es también posible, sin embargo, producir un gas de producto de contenido de azufre más elevado.

[0018] Para disminuir la concentración del sulfuro de hidrógeno, es igualmente posible emplear procesos químicos de absorción. Un absorbente apropiado es óxido de zinc, por ejemplo. Estos procesos se utilizan preferiblemente en combinación con el proceso según la invención. No obstante, es así mismo posible hidrogenar corrientes de proceso mediante el proceso según la invención y dirigir las luego a cualquier instalación de procesamiento posterior. Apropriados para operar los procesos según la invención son actualmente todos los procesos mediante los cuales es posible hidrogenar el contenido de azufre de gases de alimentación con contenidos de olefinas e hidrógeno mediante la disposición de lechos de catalizador en un reactor según la invención.

[0019] Apropriados como gases de alimentación son casi todos los gases que contienen azufre. Gases típicos de alimentación son gases de refinería que se obtienen como fracciones de la refinación de petróleo crudo. Ejemplos en este contexto son gases residuales de procesos de refinería. Éstos tienen usualmente un contenido creciente de hidrocarburos con 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales mezclas de gas son LPG (gas licuado del petróleo), gases líquidos o gasolina ligera. Es igualmente posible, por supuesto, usar fracciones de hidrocarburos más pesadas siempre que éstas sean gaseosas bajo las condiciones aplicadas. Ejemplos son gasolina o aceite de parafina. Éstos pueden contener también porciones elevadas de olefinas más altas.

[0020] La única condición previa para los gases usados en el proceso según la invención es que contengan azufre u olefinas. Los gases preferidos para

estos propósitos, sin embargo, contienen tanto compuestos de azufre como olefinas. Especialmente estos gases producen grandes cantidades de calor en la hidrogenación de modo que es necesario conectar varios lechos de catalizador en serie. El contenido de azufre de los gases de alimentación puede ser de cualquier nivel. El contenido de olefinas o el contenido de hidrógeno pueden ser también de cualquier nivel. El gas de alimentación puede limpiarse previamente antes de que se use, con el fin de bajar su contenido de azufre, comparado con el contenido en la entrega.

[0021] Puede ser aconsejable mezclar hidrógeno adicional al gas de alimentación, especialmente si se requiere una desulfurización completa. El hidrógeno puede agregarse al gas de alimentación antes de usarlo en el proceso según la invención. Sin embargo, es igualmente posible agregar el hidrógeno después que la corriente de alimentación se ha dividido. Es posible además alimentar el hidrógeno en el reactor y, posiblemente, utilizar dispositivos mezcladores de gas. Finalmente, el hidrógeno puede agregarse a la corriente de reacción en cualquier punto para ajustar el contenido de hidrógeno al valor requerido.

[0022] La invención reivindica especialmente un dispositivo para operar el proceso según la invención. La invención reivindica especialmente un reactor con por lo menos dos lechos de catalizador apropiados para hidrogenación con por lo menos un dispositivo de alimentación para la alimentación de gas fresco, instalado corriente abajo del primer lecho de catalizador.

[0023] La invención reivindica especialmente un dispositivo caracterizado porque

- una tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de gas de alimentación en dos flujos de gas, y

- la tubería que transporta la primera corriente de alimentación conduce desde el extremo de la cabeza a un reactor provisto con varios lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, teniendo el reactor por lo menos dos lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, y
- una segunda tubería que entra al reactor lateralmente se instala en la corriente de gas entre el primero y el segundo lecho de catalizador, los cuales pueden introducir la segunda corriente de alimentación en la corriente de gas descendente, de modo que la mezcla de alimentación pueda fluir a través del segundo lecho de catalizador.

[0024] Pre-requisito para implementar el proceso según la invención es que la corriente de alimentación dirigida en la cima pueda precalentarse si su temperatura de alimentación no es adecuada para hidrogenación. Por consiguiente, en una incorporación preferida, el dispositivo se provee también con un dispositivo calefactor, el cual puede ser en la forma de quemadores alimentados con gas o petróleo. Es también posible instalar un sistema pre-calentador eléctrico u operado por vapor, el cual puede ser aconsejable especialmente en el caso de plantas de dimensiones pequeñas. Para configurar el proceso en una forma económicamente ventajosa, el proceso según la invención posibilita la instalación de intercambiadores de calor en el tramo de alimentación para suministrar la primera corriente de alimentación, los cuales se usan para pre-calentar el gas de alimentación por el gas de producto calentado en el proceso de deshidrogenación. No obstante, es también posible pre-calentar el gas de alimentación por otros productos de reacción calentados.

[0025] Dependiendo del contenido de azufre y el grado de hidrogenación requerido, el reactor puede proveerse con varios lechos de catalizador. En lugar de dos lechos de catalizador, es igualmente posible instalar tres o más

o cualquier número. En tal caso, puede proveerse un dispositivo corriente abajo de cada lecho de catalizador, mediante el cual gas de alimentación fresco puede suministrarse al reactor. Estos dispositivos pueden ser del tipo aspersor o chorro, dependiendo de si se abastece un líquido o un gas. Los dispositivos usados para alimentar el gas de reacción fresco pueden ser de cualquier tipo que garantice que el flujo de gas esté libre de turbulencias como sea posible. Los dispositivos aspersores o de chorro pueden equiparse con dispositivos de control, tales como válvulas, por ejemplo.

[0026] Adicionalmente, la invención reivindica especialmente un dispositivo caracterizado porque

- la tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de alimentación en varios flujos de gas, y
- el reactor se provee con lechos de catalizador adicionales, instalados horizontalmente,
- equipándose el reactor con tuberías que entran al reactor lateralmente las cuales se usan para introducir las corrientes de alimentación adicionales en el flujo de gas descendente, de modo que la mezcla de alimentación pueda fluir a través de los lechos de catalizador adicionales.

[0027] Para mantener condiciones de operación apropiadas, las cantidades de gas de alimentación frío tienen que dosificarse con precisión. Ésta es la única vía a un control preciso de la temperatura del reactor. Directamente en la línea de alimentación para gas de alimentación fresco se instala un dispositivo que sirve para subdividir el flujo de gas. Corriente abajo de este dispositivo hay válvulas que sirven para controlar precisamente el suministro de gas a los dispositivos individuales de aspersor o chorro del reactor. Esta cantidad se dosifica tomando en consideración la condición

27

calentada del gas en los lechos de catalizador individuales. De esta forma, la temperatura del reactor puede mantenerse dentro de los límites especificados de temperatura.

[0028] El caudal de gas de alimentación al reactor se controla preferiblemente mediante la temperatura. En consecuencia, se instalan sensores de temperatura o termómetros en cualquier lugar dentro del reactor. Se cae de su peso que el dispositivo según la invención se provee también con los dispositivos de control necesarios; en este contexto carece de importancia si son eléctricos, electrónicos o mecánicos. No obstante, el control del suministro de gas es también posible mediante otras señales tales como, por ejemplo, el contenido de azufre u olefinas del gas o una combinación de estos valores medidos.

[0029] Preferiblemente el dispositivo según la presente invención no debe requerir dispositivos de enfriamiento o calefacción. En el caso ideal, la dosificación tiene que implementarse sin tales dispositivos. No obstante, si se deben seleccionar otras condiciones del proceso, es también posible proveer el dispositivo con dispositivos de enfriamiento o calefacción, a condición que esto sea necesario para establecer una operación óptima.

[0030] Los lechos de catalizador se disponen en tal forma que garanticen el paso adecuado del gas y una reacción rápida y efectiva. Preferiblemente el catalizador se provee en un transportador de arrastre apropiado. Los transportadores de arrastre según la invención se depositan en la forma de aglomerados, anillos Raschig o cuerpos moldeados porosos. Materiales apropiados son conocidos por el especialista ya se dispone de portadores cerámicos de arrastre o cuerpos moldeados por compresión de óxido de aluminio. También apropiados son ácidos silícicos. Los portadores de arrastre se proveen preferiblemente en rejillas con tamaños pequeños de malla, usadas para soportar los catalizadores adecuadamente dentro del reactor. Es igualmente posible utilizar otros soportes apropiados. El lecho

de catalizador puede disponerse según se desee. Es posible fijar el catalizador en un soporte redondo o de forma angular. Así mismo es posible montar el lecho de catalizador concéntricamente para mejorar el flujo de gas. Para este propósito, hay una cavidad redonda o de forma angular en el lecho de catalizador.

[0031] El proceso según la presente invención usa catalizadores que se aplican comúnmente para reacciones de hidrogenación en la hidrodesulfurización. Para operar el proceso según la presente invención, existen preferiblemente catalizadores que contienen níquel, cobalto o molibdeno. También son apropiados otros metales del grupo VIIIb de la tabla periódica de elementos. Se conocen así mismo metales preciosos tales como Pd o Pt o zeolitas, los cuales pueden usarse para llevar a cabo una hidrodesulfurización. Como es natural, estos metales o incluso otros metales pueden usarse para el catalizador en cualquier combinación deseada.

[0032] El dispositivo según la presente invención puede incluir así mismo dispositivos en cualquier lugar deseado, los cuales se requieren para garantizar una operación óptima. Éstos pueden ser válvulas, bombas, tubos distribuidores de gas o aparatos transportadores de gas. Éstos pueden ser también sensores, termómetros, medidores de flujo o analizadores. Éstos pueden instalarse en cualquier lugar del dispositivo deseado según la invención.

[0033] El proceso según la invención y el dispositivo según la invención permiten la hidrodesulfurización de gases de alimentación con contenido de olefinas con una menor necesidad de equipo y sin necesidad de dispositivos costosos de enfriamiento o calefacción. La desulfurización es tan efectiva que el contenido de azufre del gas de alimentación puede reducirse hasta el intervalo ppb (ppb: partes por billón, 10^{-7} moles por ciento). El proceso permite un control y uso seguro y confiable de temperatura.

[0034] El dispositivo según la invención se ilustra con más detalle en un dibujo, no limitándose la incorporación a la figura en el dibujo.

[0035] FIG. 1 muestra un reactor típico según la invención con tres lechos de catalizador usados para operar una hidrodesulfurización. El gas de alimentación (1) del tanque de alimentación se subdivide por un tubo distribuidor de gas (2) en tres corrientes de alimentación (3, 4, 5). Cada línea de alimentación de líquido o gas se provee con una válvula (3a, 4a, 5a) usada para controlar la corriente de alimentación. La primera corriente de alimentación (3) se pre-calienta por medio de un dispositivo calefactor (6) o intercambiador de calor (mediante flujo de calor, 6a) y entra al reactor (7) a través de la cabeza del reactor (3b). En el caso ideal, la temperatura de entrada de la primera corriente es 300°C. La primera corriente de alimentación se introduce en el primer lecho de catalizador (8) donde aumenta su temperatura. El lecho de catalizador (8) contiene el catalizador (8b) sobre un material de transporte de arrastre apropiado y una rejilla (8c) u otro soporte adecuado. La temperatura de salida en el fondo de la rejilla del primer lecho de catalizador (8) puede ser hasta 390°C. Corriente abajo del primer lecho de catalizador (8) se introduce una segunda corriente de gas de alimentación (9a). Esto hace enfriar la corriente de alimentación, en el caso ideal hasta 300°C. Esta corriente entra al segundo lecho de catalizador (9) con el catalizador (9b) sobre un soporte (9c). Aquí, la corriente de gas se calienta de nuevo por la reacción de hidrogenación. Para ajustar la temperatura de reacción apropiada, se introduce gas de alimentación adicional (10a) corriente abajo del lecho de catalizador. La corriente de gas se introduce entonces en un tercer lecho de catalizador (10) con el catalizador (10b). Dentro del reactor el catalizador se soporta por rejillas (8c, 9c, 10c) u otros soportes. En la salida del reactor se obtiene una corriente de gas (11), la cual no contiene esencialmente otro compuesto de azufre que sulfuro de hidrógeno. El gas de producto (12) se obtiene en la salida del reactor.

27

[0036] Listado de referencias usadas

- 1 Gas de alimentación
- 2 Tubo distribuidor de gas
- 3 Primera corriente de alimentación
 - 3a Válvula de control para la primera corriente de alimentación
 - 3b Primera corriente de alimentación a través de la cabeza del reactor
- 4 Segunda corriente de alimentación
 - 4a Válvula de control para la segunda corriente de alimentación
- 5 Tercera corriente de alimentación
 - 5a Válvula de control para la tercera corriente de alimentación
- 6 Intercambiador de calor
 - 6a Flujo de calor
- 7 Reactor
- 8 Primer lecho de catalizador
 - 8a Dispositivos de alimentación de gas para la primera corriente de alimentación
 - 8b Material catalizador en el primer lecho de catalizador
 - 8c Soporte para el primer lecho de catalizador
- 9 Segundo lecho de catalizador
 - 9a Dispositivos de alimentación de gas para la segunda corriente de alimentación
 - 9b Material catalizador en el segundo lecho de catalizador
 - 9c Soporte para el segundo lecho de catalizador
- 10 Tercer lecho de catalizador
 - 10a Dispositivos de alimentación de gas para la tercera corriente de alimentación
 - 10b Material catalizador en el tercer lecho de catalizador
 - 10c Soporte para el tercer lecho de catalizador
- 11 Corriente de gas
- 12 Gas de producto

Reivindicaciones

1. Proceso para la hidrodesulfurización de materia prima con contenido de olefinas por medio de un gas de alimentación con contenido de hidrógeno, en el cual

- una mezcla de alimentación con contenido de olefinas e hidrógeno se pasa a través de un reactor, el cual se provee con un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, y
- los compuestos de azufre orgánicos contenidos en la mezcla de alimentación con contenido de olefinas e hidrógeno se hidrogenan parcial o completamente para producir sulfuro de hidrógeno, y
- todas o parte de las olefinas incluidas en la mezcla de alimentación se hidrogenan para producir alcanos,

caracterizándose el proceso porque

- la corriente de alimentación con contenido de olefinas se subdivide en por lo menos dos corrientes de alimentación antes de entrar al reactor, y
- la primera corriente de alimentación se pasa por medio de dispositivos apropiados a través de un lecho de catalizador en el reactor, el cual se provee con una cantidad parcial de un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, aumentando así la temperatura de la mezcla de alimentación de reacción, y
- una segunda corriente de alimentación se suministra lateralmente al reactor corriente abajo del primer lecho de catalizador y se agrega a la mezcla de reacción, que se ha

calentado en el primer paso de hidrogenación, de modo que la mezcla de reacción se enfriará mezclándose con la segunda corriente de alimentación a una temperatura de reacción apropiada para una hidrodeshidrosulfurización posterior, y

- la mezcla de reacción así obtenida se pasa con la corriente de gas al reactor a través de otra cantidad parcial del catalizador apropiado para hidrodeshidrosulfurización, de modo que se obtenga un gas útil hidrogenado, cuyos compuestos de azufre y/o compuestos de olefinas se han convertido parcial o completamente en sulfuro de hidrógeno o alcanos.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se agrega hidrógeno antes o después que la corriente de alimentación se ha dividido.
 3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la primera corriente de alimentación, que se suministra a la cabeza del reactor se pre-calienta.
 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la porción de masa de la primera corriente de gas de alimentación suministrada a la cabeza del reactor asciende a entre 1 y 99 por ciento en masa de la corriente total de gas de alimentación.
 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la porción de masa de la primera corriente de gas de alimentación suministrada a la cabeza del reactor asciende a entre 5 y 15 por ciento en masa de la corriente total de gas de alimentación.
 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5,

caracterizado porque el gas útil obtenido después del paso a través de la primera porción del catalizador de hidrodesulfurización se pasa a través de una porción adicional o a través de varias porciones adicionales del catalizador de hidrodesulfurización.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad residual de compuestos de azufre orgánicos en el gas útil obtenido está por debajo de 100 ppb.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se usa un gas como gas de alimentación en la hidrodesulfurización, el cual contiene esencialmente olefinas con 1 a 6 átomos de carbono.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se usa un gas como gas de alimentación en la hidrodesulfurización, el cual contiene esencialmente olefinas más altas.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la hidrodesulfurización se lleva a cabo a una temperatura entre 150 y 500°C.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el gas de alimentación se introduce en el reactor a una temperatura entre 200 y 400°C.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el gas de alimentación se introduce en el reactor a una temperatura entre 250 y 350°C.
13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la hidrodesulfurización se lleva a cabo a una

presión entre 0.1 y 10 MPa.

14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el gas de alimentación de calienta mediante intercambio de calor con el gas útil hidrogenado.
15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el proceso de hidrodesulfurización es seguido por un proceso de separación o lavado de sulfuro de hidrógeno.
16. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el proceso de hidrodesulfurización es seguido por un proceso de absorción usando un absorbente químico.
17. Dispositivo, caracterizado porque
 - una tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente del gas de alimentación en dos flujos de gas, y
 - la tubería que transporta la primera corriente de alimentación conduce desde el extremo de la cabeza a un reactor provisto con varios lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, teniendo el reactor por lo menos dos lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, y
 - una segunda tubería que entra al reactor lateralmente se instala en la corriente de gas entre el primero y el segundo lecho de catalizador, la cual puede introducir la segunda corriente de alimentación en la corriente de gas descendente, de modo que la mezcla de alimentación pueda fluir a través del segundo lecho de catalizador.
18. Dispositivo según la reivindicación 17, caracterizado porque un

dispositivo de alimentación para mezclar hidrógeno se instala corriente arriba o corriente abajo del punto donde se divide la corriente de gas.

19. Dispositivo según una de las reivindicaciones 17 o 18, caracterizado porque la línea de tubería que transporta la primera mezcla de alimentación se equipa con un dispositivo calefactor corriente arriba del reactor.
20. Dispositivo según la reivindicación 19, caracterizado porque el dispositivo usado para calentar la primera mezcla de alimentación es un intercambiador de calor que utiliza el gas útil para calentar el gas de alimentación.
21. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 20, caracterizado porque
 - la tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de gas de alimentación en varios flujos de gas, y
 - el reactor se provee con lechos de catalizador adicionales dispuestos horizontalmente,
 - tuberías adicionales que entran al reactor lateralmente se conectan al reactor, las cuales se usan para introducir las corrientes de alimentación adicionales en la corriente de gas descendente, de modo que la mezcla de alimentación pueda fluir a través de lechos de catalizador adicionales.
22. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 21, caracterizado porque aparatos de medición de temperatura se instalan en las entradas de alimentación de gas al reactor y corriente

33

arriba y corriente abajo de los lechos de catalizador.

23. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, caracterizado porque válvulas que sirven para controlar el flujo de gas, el caudal y la relación cuantitativa de los suministros individuales de gas de alimentación al reactor se instalan en las líneas de alimentación de gas que transportan el gas de alimentación.
24. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 22 y 23, caracterizado porque dispositivos de control se conectan a los sensores de temperatura y a las válvulas, que controlan el caudal de los gases en dependencia de señales de los sensores de temperatura.
25. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 24, caracterizado porque el catalizador consta de compuestos con contenido de níquel.
26. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 25, caracterizado porque el catalizador se deposita en portadores de arrastre en la forma de granulados, anillos de Raschig o cuerpos moldeados porosos, y el material catalíticamente activo se deposita sobre estos cuerpos moldeados.
27. Dispositivo según la reivindicación 26, caracterizado porque los portadores de arrastre constan de óxido de aluminio prensado o ácido silícico prensado.
28. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 17 a 27, caracterizado porque el catalizador se provee sobre una rejilla u otro soporte apropiado, instalado en el reactor.
29. Dispositivo según la reivindicación 28, caracterizado porque la rejilla o el soporte para el catalizador es redondo o de forma angular.

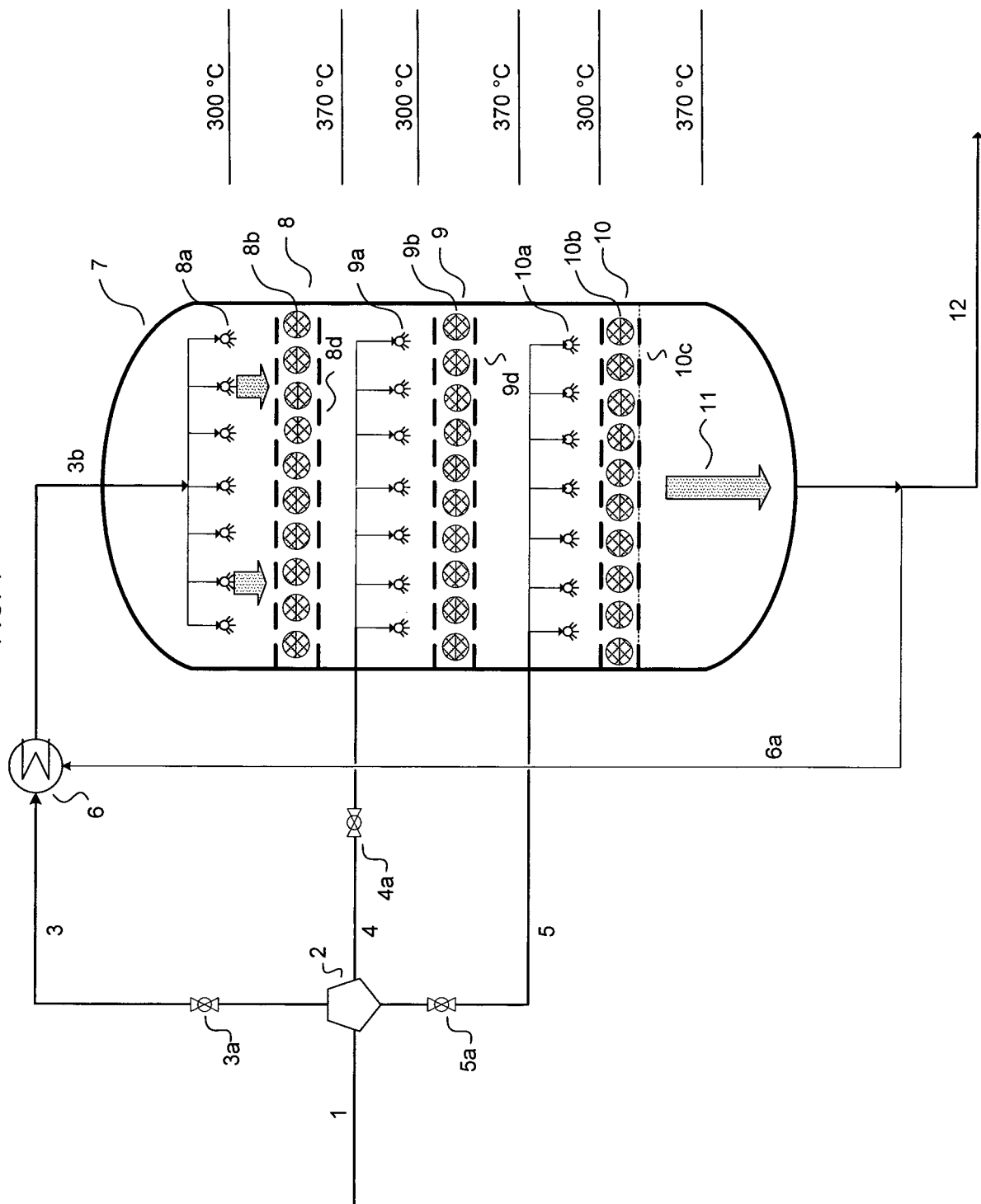
30. Dispositivo según una de las reivindicaciones 28 o 29, caracterizado porque la rejilla o el soporte para el catalizador se provee con una cavidad redonda o de forma angular.

Extracto

La invención se refiere a un proceso y un dispositivo para la hidrodesulfurización de un gas de alimentación con contenido de olefinas e hidrógeno. El gas de alimentación puede mezclarse con hidrógeno adicional y subdividirse en por lo menos dos corrientes de alimentación. La primera corriente de alimentación se introduce separadamente en el reactor y se pasa a través de un primer lecho de catalizador que contiene los aglomerados de catalizador depositados en un soporte o rejilla apropiados. La corriente de alimentación se calienta en la reacción de hidrogenación. Corriente abajo del primer lecho de catalizador, se suministra gas de alimentación adicional, el cual sirve para enfriar el gas de reacción permitiendo que el gas pueda pasarse entonces a través de un segundo lecho de catalizador. Corriente abajo del segundo lecho de catalizador puede haber lechos de catalizador adicionales y dispositivos adicionales de gas de alimentación. Los lechos de catalizador pueden proveerse en el reactor en cualquier número, tipo y forma. Estas condiciones del proceso garantizan que se obtenga un producto gas que no contiene esencialmente otro compuesto de azufre que sulfuro de hidrógeno.

1

FIG. 1



MODIFICACIONES
BAJO EL ARTICULO 34

PROCESO PARA DESULFURIZACIÓN DE GASES DE ALIMENTACIÓN CON CONTENIDO DE OLEFINAS

[0001] La invención se refiere a un proceso para la hidrodeshulfurización de corrientes de proceso con contenido azufre y olefinas, como se obtienen en refinerías de petróleo crudo, por ejemplo. Por medio de hidrogenación, el proceso según esta invención sirve para convertir todos los compuestos de azufre contenidos en estas corrientes completa o parcialmente en sulfuro de hidrógeno y las olefinas contenidas en estas corrientes completa o parcialmente en alcanos. La invención se refiere así mismo a un dispositivo que se usa para realizar el proceso y es apropiado para implementar los pasos del proceso dado.

[0002] Los productos obtenidos del proceso de refinación de aceite mineral aún contienen a menudo compuestos orgánicos con contenido de azufre los cuales necesitan eliminarse de los productos. Casi todos los productos obtenidos de aceite mineral tienen que cumplir especificaciones de bajo contenido de azufre con respecto a aplicaciones posteriores. Esto se aplica igualmente a los gases obtenidos de procesos de refinación de petróleo crudo. La mayoría de las aplicaciones subsiguientes requieren que tales gases estén libres de azufre ya que los compuestos de azufre son indeseados en aplicaciones para propósitos de calefacción o síntesis.

[0003] Gases que son frecuentemente arrastrados por corrientes de refinería son gases livianos de olefinas que contienen esencialmente etenos, propenos o butilenos. Ejemplos son LPG (*liquefied petroleum gas* - gas de petróleo líquido) o gas líquido. Cuando la mezcla de gas se pasa a través de un catalizador hidrogenante, parte de las olefinas contenidas en la mezcla de gas y los compuestos orgánicos de azufre se hidrogenan con el hidrógeno también contenido en el gas produciendo una mezcla de gas con un nivel incrementado de alcanos y sulfuro de hidrógeno. A la conclusión de la hidrogenación de los compuestos de azufre, todos los compuestos

orgánicos de azufre se habrán convertido en sulfuro de hidrógeno. Con posterioridad, éste puede eliminarse completamente de la mezcla de gas en un lavador de gas para obtener un gas de alimentación que está libre de azufre. Otro gas que se obtiene frecuentemente en plantas refinadoras es hidrógeno.

[0004] Muchos procesos para el hidrotratamiento de hidrocarburos permiten la desulfurización tanto de líquidos como de gases. La desulfurización de mezclas líquidas de hidrocarburos es bien conocida y se aplica a escala comercial. Con respecto a los tipos de gasolina de última generación, el contenido de azufre no tiene que exceder un máximo de 150 mg/kg de gasolina para evitar las emisiones ácidas de azufre. La desulfurización de líquidos plantea el problema de que el contenido de azufre del producto debe minimizarse por un lado pero que, por el otro, la mayor parte de las olefinas arrastradas en los hidrocarburos se hidrogenará también en la hidrogenación. Si hidrocarburos se utilizan como combustible, las olefinas tienen un índice de octano considerablemente más alto que los alcanos simples. Puesto que los alcanos pueden re-deshidrogenarse si se requiere, se tiene como meta hidrogenar los compuestos de azufre completamente, ya que la eliminación del azufre es prioritaria por razones ecológicas. Con respecto a los compuestos de azufre, la hidrogenación se implementa por consiguiente con una cantidad estequiométricamente excesiva de hidrógeno. Para reducir el contenido de azufre de combustibles al valor requerido, constituye una práctica estándar implementar una hidrodesulfurización en varios pasos sucesivos.

[0005] La desulfurización de gases se implementa técnicamente en forma análoga a la desulfurización de combustibles. La desulfurización de gases se realiza igualmente en varios pasos sucesivos. Los procesos de hidrodesulfurización de última generación permiten la desulfurización de gases de alimentación con contenido de hidrógeno y olefinas a un contenido de azufre residual de unas pocas ppm. El proceso de desulfurización es

fuertemente exotérmico, en especial en la presencia de olefinas, lo cual en muchos casos acorta las vidas de los catalizadores utilizados. La hidrogenación actual tiene lugar en un reactor de lecho fijo en el cual el gas se pasa a través de los así llamados lechos de catalizador. Éstos incluyen una rejilla o bandeja de borboteo en la cual un catalizador depositado en un portador de arrastre, es decir un catalizador depositado en un sólido inerte apropiado, se provee en una forma que es permeable a gas. A diferencia de en el caso de combustibles, es menos problemático tener un índice elevado de alcanos en gases después de la hidrogenación.

[0006] WO 9829520 A1 describe un proceso para la deshidrogenación de hidrocarburos, especialmente para la eliminación de compuestos de azufre en un reactor multi-etapas. En un reactor, una mezcla de hidrocarburos líquidos y gaseosos se hace reaccionar con un gas de alimentación con contenido de hidrógeno mediante un catalizador de hidrogenación. En un paso subsiguiente del proceso, los productos de reacción líquidos se separan de los gaseosos, y los constituyentes líquidos se someten a una segunda hidrogenación. La completa separación de los productos de reacción gaseosos de las corrientes de hidrocarburos se logra en una columna de separación. Cuando se separan los constituyentes gaseosos se obtiene también el sulfuro de hidrógeno producido, el cual puede eliminarse por procesos conocidos tales como lavado de gases, por ejemplo. La reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo tan frecuentemente como sea necesario hasta que el contenido de azufre de los hidrocarburos obtenidos cumpla con la especificación.

[0007] En la hidrodesulfurización de gases, el catalizador requerido para la hidrogenación alcanza una temperatura considerablemente más elevada que en el caso de la hidrogenación de líquidos. La disipación del calor de reacción es un problema, puesto que los gases tienen una capacidad calorífica claramente menor que los líquidos. Para este propósito es necesario usar varios pasos de hidrogenación en sucesión en la

desulfurización de gases o diluir con reflujo. Aunque es posible minimizar en gran medida el contenido de azufre de los gases de producto si se proveen muchos pasos de reacción, esto significa igualmente una creciente demanda de equipo y, en consecuencia, alto costo de inversión, una mayor demanda de espacio así como un costo de operación cada vez mayor para la operación de línea de reflujo, por ejemplo.

[0008] El objeto de la presente invención es por lo tanto proveer un proceso que permita la hidrogenación de gases de alimentación con contenido de olefinas para propósitos de desulfurización con gastos reducidos pero que permita, sin embargo, un manejo de la hidrogenación mediante la disipación en forma confiable del calor de reacción. El proceso tiene que permitir realizar la desulfurización hasta el contenido de azufre requerido sin riesgos de seguridad de ninguna clase. El proceso debe usar catalizadores disponibles en el comercio y, si es posible, hacerlo sin equipo costoso para enfriamiento.

[0009] Este objeto se logra según la invención por medio de un reactor que comprende varios lechos de catalizador y tiene entradas adicionales de gas de alimentación corriente abajo de cada lecho de catalizador. La primera parte de un gas de alimentación se introduce en la parte superior de un reactor de hidrogenación. El gas de alimentación se calienta como resultado de la reacción de hidrogenación. Mediante la subsiguiente adición de gas de alimentación, la corriente continua de gas se enfría a la temperatura del gas requerida para la posterior hidrogenación y se lleva a cabo una hidrogenación adicional. El caudal del gas de alimentación suministrado corriente abajo de los lechos de catalizador se controla mediante válvulas que se instalan corriente abajo del tubo múltiple de gas para los dispositivos de alimentación. Mediante la hidrogenación de los compuestos de azufre, se obtiene el producto sulfuro de hidrógeno, el cual puede eliminarse en el lavador de gas corriente abajo. El número de lechos de catalizador se selecciona de tal modo que se garantice que el contenido de azufre en el gas

de producto pueda reducirse al valor especificado.

[0010] Suministrando el gas de alimentación para hidrogenación de acuerdo con la presente invención, la reacción puede controlarse de tal manera que se mantengan límites estrechos de temperatura y, adicionalmente a esto, pueda ajustarse un contenido de azufre especificado en combinación con un proceso apropiado para eliminar el sulfuro de hidrógeno. El reactor usado para llevar a cabo la hidrogenación puede constar de una sola pieza y no requiere dispositivos adicionales de ninguna clase para enfriar el gas de producto gas. Si el catalizador se deposita sobre portadores de arrastre apropiados, los portadores de arrastre pueden depositarse sobre una rejilla, por ejemplo, o bandejas de borboteo que permiten que los gases de alimentación fluyan al través con una pérdida de presión sumamente pequeña. Un arreglo multi-etapas de los lechos de catalizador en un reactor permite poner realizar el proceso con un bajo número de reactores, lo cual constituye una ventaja económica en la explotación de un sitio. El gas de alimentación en este contexto tiene que entenderse como un gas que, dependiendo de la calidad de alimentación, puede contener igualmente partículas o gotículas.

[0011] La invención reivindica un proceso para la hidrodesulfurización de gases de alimentación con contenido de olefinas por medio de un gas con contenido de hidrógeno, en el cual

- un gas de alimentación que contiene hidrógeno y olefinas se pasa a través de un reactor el cual se provee con un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, y
- los compuestos orgánicos de azufre contenidos en el gas de alimentación que contiene hidrógeno y olefinas se hidrogena completa o parcialmente para producir sulfuro de hidrógeno, y
- todas o parte de las olefinas contenidas en el gas de

alimentación se hidrogena(n) para producir alcanos,

y caracterizándose el proceso porque

- el gas de alimentación con contenido de olefinas se subdivide en por lo menos dos corrientes de alimentación antes de entrar al reactor, y
- la primera corriente de gas de alimentación se pasa mediante dispositivos apropiados a través de un lecho de catalizador en el reactor, el cual se provee con una porción de un catalizador adecuado para hidrodeshidrosulfurización, aumentando así la temperatura del gas de alimentación que reacciona, y
- una segunda corriente de gas alimentación se suministra lateralmente al reactor corriente abajo del primer lecho de catalizador y se agrega a la mezcla de reacción la cual se ha calentado en el primer paso de hidrogenación, de modo que la mezcla de reacción se enfriará mezclándose con la segunda corriente de gas de alimentación a una temperatura de reacción apropiada para una hidrodeshidrosulfurización posterior, y
- la mezcla de reacción así obtenida se pasa con la corriente de gas en el reactor a través de otra porción del catalizador apropiado para hidrodeshidrosulfurización, de modo que se obtenga un gas de producto hidrogenado cuyos compuestos de azufre u olefinas o compuestos de azufre y compuestos de olefinas se han convertido parcial o completamente en sulfuro de hidrógeno o alcanos.

[0012] Para pre-calentar el gas de alimentación a la temperatura de alimentación requerida para la reacción, es posible proveer la primera

corriente de gas de alimentación que se suministra a través de la cabeza del reactor mediante dispositivos apropiados. Tales dispositivos pueden ser quemadores alimentados por gas o petróleo, por ejemplo. Para garantizar que la planta se opere en una forma económicamente favorable, se instala preferiblemente un intercambiador de calor que utiliza el calor del gas de producto caliente en la salida del reactor para calentar el gas de alimentación. En la fase de arranque del reactor, el gas de alimentación o el reactor o el gas de alimentación y el reactor pueden pre-calentarse a la temperatura de hidrogenación requerida. Es así mismo posible introducir una corriente parcial de gas de alimentación caliente. La temperatura de reacción del gas requerido para llevar a cabo el proceso según la invención varía entre 150 y 500°C. El gas de alimentación se introduce preferiblemente al reactor a una temperatura de 200 a 400°C. La temperatura especialmente preferida del gas de alimentación cuando se está suministrando al reactor varía entre 250 y 350°C y, en caso ideal, 300°C. La presión preferida para ejecutar el proceso según la invención varía entre 0.1 y 10 MPa. La hidrogenación puede hacer que la temperatura de la corriente de gas aumente a entre 350 y 450°C.

[0013] En esta especificación, el término "gas útil" se refiere a un gas parcial o completamente hidrogenado en cualquier lugar en el reactor, el término "gas de producto" a un gas útil parcial o completamente hidrogenado al final del proceso según la invención.

[0014] Para ejecutar el proceso según la invención, la porción de gas de alimentación que se pasa a través del primer lecho del reactor para hidrogenación asciende preferencialmente a aprox. 5 a 15 por ciento en masa del gas de alimentación. Dependiendo del contenido de azufre y el calor de hidrogenación esperado, la porción de alimentación para el primer lecho del reactor, sin embargo, puede ser menor o mayor. La porción del gas de alimentación que se pasa a través del primer lecho del reactor para hidrogenación puede ascender a 1 a 99 por ciento en masa del gas de

alimentación para llevar a cabo el proceso según la invención en el caso de parámetros de iniciación. El número de lechos de catalizador en el reactor depende esencialmente del contenido de olefinas y azufre en el gas a hidrogenarse. Dependiendo del caso específico, la instalación de lechos de catalizador adicionales puede recomendarse en sí misma como una medida favorable en el caso de requerimientos de espacio de planta reducidos.

[0015] Luego de haber fluido a través de la primera porción del catalizador de hidrodesulfurización, el gas útil obtenido se pasa por una o más porciones adicionales del catalizador de hidrodesulfurización. Para llevar a cabo el proceso, es aconsejable pasar el gas, que se va a hidrogenar, en forma descendente a través del reactor. Por lo tanto es más fácil mantener el posicionamiento del material catalizador en el lecho de catalizador. Por lo general es también posible dirigir el flujo de gas ascendentemente o lateralmente. En este caso, sin embargo, se requerirán dispositivos específicos para evitar la fluidización del lecho de catalizador.

[0016] Entre más elevados el contenido de azufre o el contenido de olefinas o el contenido de azufre y el contenido de olefinas en el gas de alimentación, mayor es la demanda para incrementar el número de lechos de catalizador. Si la porción de azufre o la porción de olefinas se elevan en la reacción, es posible instalar, por ejemplo, tres etapas de catalizador en el reactor. Cuando el gas de reacción pasa a través de una etapa de catalizador, se calentará. Corriente abajo de cada etapa de catalizador, hay un dispositivo de alimentación para gas de alimentación frío, el cual se mezcla con la corriente de gas del lecho de catalizador enfriándolo en esa forma a una temperatura adecuada para hidrogenación posterior.

[0017] Un reactor puede proveerse con cualquier número de lechos de catalizador. De tal manera es posible ajustar el contenido de azufre de cualquier gas de alimentación por hidrogenación y limpieza a virtualmente cualquier nivel. Los compuestos de azufre orgánicos en el gas de

alimentación pueden ser de cualquier forma posible. Los constituyentes más frecuentes de gases de hidrocarburo de bajo peso molecular son mercaptanos alifáticos. Dependiendo del origen del gas, puede contener también compuestos de azufre, cíclicos o aromáticos.

[0018] En la hidrogenación, los compuestos de azufre orgánicos se convierten en sulfuro de hidrógeno, el cual puede eliminarse del gas de producto mediante procesos de lavado de gas. Procesos apropiados de lavado de gas para eliminar sulfuro de hidrógeno de gases son bien conocidos por el especialista de la producción de gases de refinería. Son apropiados, por ejemplo, procesos de lavado con etanolaminas o polialquilen glicoles alquilados. Mediante tales procesos el contenido de azufre del gas de producto puede ajustarse a por debajo de 100 ppb. Es también posible, sin embargo, producir un gas de producto de contenido de azufre más elevado.

[0019] Para disminuir la concentración del sulfuro de hidrógeno, es igualmente posible emplear procesos químicos de absorción. Un absorbente apropiado es óxido de zinc, por ejemplo. Estos procesos se utilizan preferiblemente en combinación con el proceso según la invención. No obstante, es así mismo posible hidrogenar corrientes de proceso mediante el proceso según la invención y dirigir las luego a cualquier instalación de procesamiento posterior. Apropiados para operar los procesos según la invención son actualmente todos los procesos mediante los cuales es posible hidrogenar el contenido de azufre de gases de alimentación con contenidos de olefinas e hidrógeno mediante la disposición de lechos de catalizador en un reactor según la invención.

[0020] Apropiados como gases de alimentación son casi todos los gases que contienen azufre. Gases típicos de alimentación son gases de refinería que se obtienen como fracciones de la refinación de petróleo crudo. Ejemplos en este contexto son gases residuales de procesos de refinería. Éstos tienen

usualmente un contenido creciente de hidrocarburos u olefinas con 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales mezclas de gas son LPG (gas licuado del petróleo), gases líquidos o gasolina ligera. Es igualmente posible, por supuesto, usar fracciones de hidrocarburos más pesadas siempre que éstas sean gaseosas bajo las condiciones aplicadas. Ejemplos son gasolina o aceite de parafina. Éstos pueden contener también porciones elevadas de olefinas más altas.

[0021] La única condición previa para los gases usados en el proceso según la invención es que contengan azufre u olefinas. Los gases preferidos para estos propósitos, sin embargo, contienen tanto compuestos de azufre como olefinas. Especialmente estos gases producen grandes cantidades de calor en la hidrogenación de modo que es necesario conectar varios lechos de catalizador en serie. El contenido de azufre de los gases de alimentación puede ser de cualquier nivel. El contenido de olefinas o el contenido de hidrógeno pueden ser también de cualquier nivel. El gas de alimentación puede limpiarse previamente antes de que se use, con el fin de bajar su contenido de azufre, comparado con el contenido en la entrega.

[0022] Puede ser aconsejable mezclar hidrógeno adicional al gas de alimentación, especialmente si se requiere una desulfurización completa. El hidrógeno puede agregarse al gas de alimentación antes de usarlo en el proceso según la invención. Sin embargo, es igualmente posible agregar el hidrógeno después que la corriente de gas de alimentación se ha dividido. Es posible además alimentar el hidrógeno en el reactor y, posiblemente, utilizar dispositivos mezcladores de gas. Finalmente, el hidrógeno puede agregarse a la corriente de reacción en cualquier punto para ajustar el contenido de hidrógeno al valor requerido.

[0023] La invención reivindica especialmente un dispositivo para operar el proceso según la invención. La invención reivindica especialmente un reactor con por lo menos dos lechos de catalizador apropiados para

hidrogenación con por lo menos un dispositivo de alimentación para la alimentación de gas fresco, instalado corriente abajo del primer lecho de catalizador.

[0024] La invención reivindica especialmente un dispositivo caracterizado porque

- una tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de gas de alimentación en dos flujos de gas, y
- la tubería que transporta la primera corriente de gas de alimentación conduce desde el extremo de la cabeza a un reactor provisto con varios lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, teniendo el reactor por lo menos dos lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, y
- una segunda tubería que entra al reactor lateralmente se instala en la corriente de gas entre el primero y el segundo lecho de catalizador, los cuales pueden introducir la segunda corriente de gas de alimentación en la corriente de gas descendente, de modo que la primera corriente de gas de alimentación pueda fluir a través del segundo lecho de catalizador.

[0025] Pre-requisito para implementar el proceso según la invención es que el gas de alimentación dirigido en la cima pueda precalentarse si su temperatura de alimentación no es adecuada para hidrogenación. Por consiguiente, en una incorporación preferida, el dispositivo se provee también con un dispositivo calefactor, el cual puede ser en la forma de quemadores alimentados con gas o petróleo. Es también posible instalar un sistema pre-calentador eléctrico u operado por vapor, el cual puede ser aconsejable especialmente en el caso de plantas de dimensiones pequeñas. Para configurar el proceso en una forma económicamente ventajosa, el

proceso según la invención posibilita la instalación de intercambiadores de calor en el tramo de alimentación para suministrar la primera corriente de gas de alimentación, los cuales se usan para pre-calentar el gas de alimentación por el gas de producto calentado en el proceso de hidrogenación. No obstante, es también posible pre-calentar el gas de alimentación por otros productos de reacción calentados.

[0026] Dependiendo del contenido de azufre y el grado de hidrogenación requerido, el reactor puede proveerse con varios lechos de catalizador. En lugar de dos lechos de catalizador, es igualmente posible instalar tres o más o cualquier número. En tal caso, puede proveerse un dispositivo corriente abajo de cada lecho de catalizador, mediante el cual gas de alimentación fresco puede suministrarse al reactor. Estos dispositivos pueden ser del tipo aspersor o chorro, dependiendo de si se abastece un líquido o un gas. Los dispositivos usados para alimentar el gas de alimentación fresco pueden ser de cualquier tipo que garantice que el flujo de gas esté libre de turbulencias como sea posible. Los dispositivos aspersores o de chorro pueden equiparse con dispositivos de control, tales como válvulas, por ejemplo.

[0027] Adicionalmente, la invención reivindica especialmente un dispositivo caracterizado porque

- la tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de gas de alimentación en varios flujos de gas, y
- el reactor se provee con lechos de catalizador adicionales, instalados horizontalmente,
- equipándose el reactor con tuberías que entran al reactor lateralmente las cuales se usan para introducir las corrientes de alimentación adicionales en el flujo de gas descendente, de modo que el gas de alimentación pueda fluir a través de los

lechos de catalizador adicionales.

[0028] Para mantener condiciones de operación apropiadas, las cantidades de gas de alimentación frío tienen que dosificarse con precisión. Ésta es la única vía a un control preciso de la temperatura del reactor. Directamente en la línea de alimentación para gas de alimentación fresco se instala un dispositivo que sirve para subdividir el flujo de gas. Corriente abajo de este dispositivo hay válvulas que sirven para controlar precisamente el suministro de gas a los dispositivos individuales de aspersor o chorro del reactor. Esta cantidad se dosifica tomando en consideración la condición calentada del gas en los lechos de catalizador individuales. De esta forma, la temperatura del reactor puede mantenerse dentro de los límites especificados de temperatura.

[0029] El caudal de gas de alimentación al reactor se controla preferiblemente mediante la temperatura. En consecuencia, se instalan sensores de temperatura o termómetros en cualquier lugar dentro del reactor. Aparatos medidores de temperatura pueden proveerse especialmente en las posiciones de alimentación de gas del reactor y corriente arriba y corriente debajo de los lechos de catalizador. Se cae de su peso que el dispositivo según la invención se provee también con los dispositivos de control necesarios; en este contexto carece de importancia si son eléctricos, electrónicos o mecánicos. No obstante, el control del suministro de gas es también posible mediante otras señales tales como, por ejemplo, el contenido de azufre u olefinas del gas o una combinación de estos valores medidos.

[0030] Preferiblemente el dispositivo según la presente invención no debe requerir dispositivos de enfriamiento o calefacción. En el caso ideal, la dosificación tiene que implementarse sin tales dispositivos. No obstante, si se deben seleccionar otras condiciones del proceso, es también posible proveer el dispositivo con dispositivos de enfriamiento o calefacción, a

condición que esto sea necesario para establecer una operación óptima.

[0031] Los lechos de catalizador se disponen en tal forma que garanticen el paso adecuado del gas y una reacción rápida y efectiva. Preferiblemente el catalizador se provee en un transportador de arrastre apropiado. Los transportadores de arrastre según la invención se depositan en la forma de aglomerados, anillos Raschig o cuerpos moldeados porosos. Materiales apropiados son conocidos por el especialista ya se dispone de portadores cerámicos de arrastre o cuerpos moldeados por compresión de óxido de aluminio. También apropiados son ácidos silícicos. Los portadores de arrastre se proveen preferiblemente en rejillas con tamaños pequeños de malla, usadas para soportar los catalizadores adecuadamente dentro del reactor. Es igualmente posible utilizar otros soportes apropiados. El lecho de catalizador puede disponerse según se desee. Es posible fijar el catalizador en un soporte redondo o de forma angular. Así mismo es posible montar el lecho de catalizador concéntricamente para mejorar el flujo de gas. Para este propósito, hay una cavidad redonda o de forma angular en el lecho de catalizador.

[0032] El proceso según la presente invención usa catalizadores que se aplican comúnmente para reacciones de hidrogenación en la hidrodesulfurización. Para operar el proceso según la presente invención, existen preferiblemente catalizadores que contienen níquel, cobalto o molibdeno. También son apropiados otros metales del grupo VIIIb de la tabla periódica de elementos. Se conocen así mismo metales preciosos tales como Pd o Pt o zeolitas, los cuales pueden usarse para llevar a cabo una hidrodesulfurización. Como es natural, estos metales o incluso otros metales pueden usarse para el catalizador en cualquier combinación deseada.

[0033] El dispositivo según la presente invención puede incluir así mismo dispositivos en cualquier lugar deseado, los cuales se requieren para

garantizar una operación óptima. Éstos pueden ser válvulas, bombas, tubos distribuidores de gas o aparatos transportadores de gas. Éstos pueden ser también sensores, termómetros, medidores de flujo o analizadores. Éstos pueden instalarse en cualquier lugar del dispositivo deseado según la invención.

[0034] El proceso según la invención y el dispositivo según la invención permiten la hidrodesulfurización de gases de alimentación con contenido de olefinas con una menor necesidad de equipo y sin necesidad de dispositivos costosos de enfriamiento o calefacción. La desulfurización es tan efectiva que el contenido de azufre del gas de alimentación puede reducirse hasta el intervalo ppb (ppb: partes por billón, 10^{-7} moles por ciento). El proceso permite un control y uso seguro y confiable de temperatura.

[0035] El dispositivo según la invención se ilustra con más detalle en un dibujo, no limitándose la incorporación a la figura en el dibujo.

[0036] FIG. 1 muestra un reactor típico según la invención con tres lechos de catalizador usados para operar una hidrodesulfurización. El gas de alimentación (1) del tanque de alimentación se subdivide por un tubo distribuidor de gas (2) en tres corrientes de alimentación (3, 4, 5). Cada línea de alimentación de líquido o gas se provee con una válvula (3a, 4a, 5a) usada para controlar el gas de alimentación. La primera corriente de gas de alimentación (3) se pre-calienta por medio de un dispositivo calefactor (6) o intercambiador de calor (mediante flujo de calor, 6a) y se introduce (8a) al reactor (7) a través de la cabeza del reactor (3b). En el caso ideal, la temperatura de entrada de la primera corriente es 300°C. La primera corriente de gas de alimentación se introduce en el primer lecho de catalizador (8) donde aumenta su temperatura. El lecho de catalizador (8) contiene el catalizador (8b) sobre un material de transporte de arrastre apropiado y una rejilla (8c) u otro soporte adecuado. La temperatura de salida en el fondo de la rejilla del primer lecho de catalizador (8) puede ser

hasta 390°C. Corriente abajo del primer lecho de catalizador (8) se introduce una segunda corriente de gas de alimentación (9a). Esto hace enfriar nuevamente el gas de alimentación, en el caso ideal hasta 300°C. Esta corriente entra al segundo lecho de catalizador (9) con el catalizador (9b) sobre un soporte (9c). Aquí, la corriente de gas se calienta de nuevo por la reacción de hidrogenación. Para ajustar la temperatura de reacción apropiada, se introduce gas de alimentación adicional (10a) corriente abajo del lecho de catalizador. La corriente de gas se introduce entonces en un tercer lecho de catalizador (10) con el catalizador (10b). Dentro del reactor el catalizador se soporta por rejillas (8c, 9c, 10c) u otros soportes. En la salida del reactor se obtiene una corriente de gas (11), la cual no contiene esencialmente otro compuesto de azufre que sulfuro de hidrógeno. El gas de producto (12) se obtiene en la salida del reactor.

[0037] Listado de números de referencia y designaciones

- 1 Gas de alimentación
- 2 Tubo distribuidor de gas
- 3 Primera corriente de gas de alimentación
- 3a Válvula de control para la primera corriente de gas de alimentación
- 3b Primera corriente de gas de alimentación a través de la cabeza del reactor
- 4 Segunda corriente de gas de alimentación
- 4a Válvula de control para la segunda corriente de gas de alimentación
- 5 Tercera corriente de gas de alimentación
- 5a Válvula de control para la tercera corriente de gas de alimentación
- 6 Intercambiador de calor
- 6a Flujo de calor
- 7 Reactor
- 8 Primer lecho de catalizador
- 8a Dispositivos de alimentación de gas para la primera corriente de gas de alimentación

- 8b Material catalizador en el primer lecho de catalizador
- 8c Soporte para el primer lecho de catalizador
- 9 Segundo lecho de catalizador
- 9a Dispositivos de alimentación de gas para la segunda corriente de gas de alimentación
- 9b Material catalizador en el segundo lecho de catalizador
- 9c Soporte para el segundo lecho de catalizador
- 10 Tercer lecho de catalizador
- 10a Dispositivos de alimentación de gas para la tercera corriente de gas de alimentación
- 10b Material catalizador en el tercer lecho de catalizador
- 10c Soporte para el tercer lecho de catalizador
- 11 Corriente de gas
- 12 Gas de producto

Reivindicaciones

1. Proceso para la hidrodesulfurización de un gas de alimentación con contenidos de olefinas por medio de un gas de alimentación con contenido de hidrógeno, en el cual

- un gas de alimentación con contenido de olefinas e hidrógeno se pasa a través de un reactor, el cual se provee con un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, y
- los compuestos de azufre orgánicos contenidos en el gas de alimentación con contenido de olefinas e hidrógeno se hidrogenan parcial o completamente para producir sulfuro de hidrógeno, y
- todas o parte de las olefinas incluidas en el gas de alimentación se hidrogenan para producir alcanos,

caracterizándose el proceso porque

- el gas de alimentación con contenido de olefinas se subdivide en por lo menos dos corrientes de alimentación antes de entrar al reactor, y
- la primera corriente de gas de alimentación se pasa por medio de dispositivos apropiados a través de un lecho de catalizador en el reactor, el cual se provee con una porción de un catalizador apropiado para hidrodesulfurización, aumentando así la temperatura del gas de alimentación de reacción, y
- una segunda corriente de gas de alimentación se suministra lateralmente al reactor corriente abajo del primer lecho de

catalizador y se agrega a la mezcla de reacción, que se ha calentado en el primer paso de hidrogenación, de modo que la mezcla de reacción se enfriará mezclándose con la segunda corriente de gas de alimentación a una temperatura de reacción apropiada para una hidrodesulfurización posterior, y

- la mezcla de reacción así obtenida se pasa con la corriente de gas al reactor a través de otra porción del catalizador apropiado para hidrodesulfurización, de modo que se obtenga un gas de producto hidrogenado, cuyos compuestos de azufre y/o compuestos de olefinas se han convertido parcial o completamente en sulfuro de hidrógeno o alcanos.
2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado porque se agrega hidrógeno antes o después que la corriente de gas de alimentación se ha dividido.
 3. Proceso según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la primera corriente de gas de alimentación, que se suministra a la cabeza del reactor se pre-calienta.
 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la porción de masa de la primera corriente de gas de alimentación suministrada a la cabeza del reactor asciende a entre 1 y 99 por ciento en masa de la corriente total de gas de alimentación.
 5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la porción de masa de la primera corriente de gas de alimentación suministrada a la cabeza del reactor asciende a entre 5 y 15 por ciento en masa de la corriente total de gas de alimentación.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el gas útil obtenido después del paso a través de la primera porción del catalizador de hidrodesulfurización se pasa a través de una porción adicional o a través de varias porciones adicionales del catalizador de hidrodesulfurización.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, como gas de alimentación para la hidrodesulfurización, se usa un gas cuya mayor parte consta de olefinas con 2 a 6 átomos de carbono.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque, como gas de alimentación para la hidrodesulfurización, se usa un gas cuya mayor parte consta de olefinas más altas.
9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la hidrodesulfurización se lleva a cabo a una temperatura entre 150 y 500°C.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el gas de alimentación se introduce en el reactor a una temperatura entre 200 y 400°C.
11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el gas de alimentación se introduce en el reactor a una temperatura entre 250 y 350°C.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la hidrodesulfurización se lleva a cabo a una presión entre 0.1 y 10 MPa.

13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el gas de alimentación de calienta mediante intercambio de calor con el gas útil hidrogenado.
14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el proceso de hidrodesulfurización es seguido por un proceso de separación o lavado de sulfuro de hidrógeno.
15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el proceso de hidrodesulfurización es seguido por un proceso de absorción usando un absorbente químico.
16. Dispositivo, caracterizado porque
- una tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente del gas de alimentación en dos flujos de gas, y
 - la tubería que transporta la primera corriente de gas de alimentación conduce desde el extremo de la cabeza a un reactor provisto con varios lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, teniendo el reactor por lo menos dos lechos de catalizador dispuestos horizontalmente, y
 - una segunda tubería que entra al reactor lateralmente se instala en la corriente de gas entre el primero y el segundo lecho de catalizador, la cual puede introducir la segunda corriente de gas de alimentación en la corriente de gas descendente, de modo que el gas de alimentación pueda fluir a través del segundo lecho de catalizador.
17. Dispositivo según la reivindicación 16, caracterizado porque un dispositivo de alimentación para mezclar hidrógeno se instala corriente arriba o corriente abajo del punto donde se divide la

corriente de gas.

18. Dispositivo según una de las reivindicaciones 16 o 17, caracterizado porque la línea de tubería que transporta la primera corriente de gas de alimentación se equipa con un dispositivo calefactor corriente arriba del reactor.

19. Dispositivo según la reivindicación 18, caracterizado porque el dispositivo usado para calentar la primera corriente de gas de alimentación es un intercambiador de calor que utiliza el gas útil para calentar el gas de alimentación.

20. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, caracterizado porque

- la tubería que transporta el gas de alimentación subdivide la corriente de gas de alimentación en varios flujos de gas, y
- el reactor se provee con lechos de catalizador adicionales dispuestos horizontalmente,
- tuberías adicionales que entran al reactor lateralmente se conectan al reactor, las cuales se usan para introducir las corrientes de alimentación adicionales en la corriente de gas descendente, de modo que el gas de alimentación pueda fluir a través de lechos de catalizador adicionales.

21. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 20, caracterizado porque aparatos de medición de temperatura se instalan en las entradas de alimentación de gas al reactor y corriente arriba y corriente abajo de los lechos de catalizador.

22. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 21, caracterizado porque válvulas que sirven para controlar el flujo de gas, el caudal y la relación cuantitativa de los suministros individuales de gas de alimentación al reactor se instalan en las líneas de alimentación de gas que transportan el gas de alimentación.
23. Dispositivo según una cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, caracterizado porque dispositivos de control se conectan a los sensores de temperatura y a las válvulas, que controlan el caudal de los gases en dependencia de señales de los sensores de temperatura.
24. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23, caracterizado porque el catalizador consta de compuestos con contenido de níquel.
25. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 24, caracterizado porque el catalizador se deposita en portadores de arrastre en la forma de granulados, anillos de Raschig o cuerpos moldeados porosos, y el material catalíticamente activo se deposita sobre estos cuerpos moldeados.
26. Dispositivo según la reivindicación 25, caracterizado porque los portadores de arrastre constan de óxido de aluminio prensado o ácido silícico prensado.
27. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 26, caracterizado porque el catalizador se provee sobre una rejilla u otro soporte apropiado, instalado en el reactor.
28. Dispositivo según la reivindicación 27, caracterizado porque la rejilla o el soporte para el catalizador es redondo o de forma angular.
29. Dispositivo según una de las reivindicaciones 27 o 28, caracterizado

AS: 102492 10638/CO
(42)

Brigard & Castro
BOGOTA - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros) UHDE GMBH

I (We) UHDE GMBH

domiciliado(s) en Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund, Alemania

domiciled in Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund, Germany

Nombro(amos) a: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales, lemas comerciales y enseññas, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

Hereby appoints JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or CARLOS H. PALACIO EASTMAN and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names, slogans and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainers of vegetables varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 71-21, Torre B, Piso 4, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or CARLOS H. PALACIO EASTMAN and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciled in Carrera 7 No. 71-21, Torre B, Piso 4, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Otorgado y firmado en

Granted and signed in

hoy de de

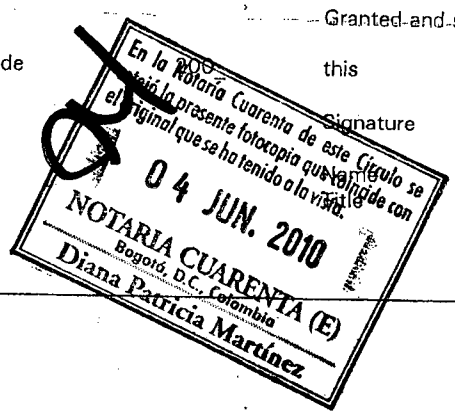
this day of 200_

Firma

signature

Nombre
Cargo

Uhde GmbH
Kiche Marcell



65

Notarial Deed No. 168 of the Year 2007

The authentication of the signatures was implemented in the business premises of the company Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund.

I herewith certify that the signatures appearing overleaf of

- 1) Mr. Dirk Lichte, born 4th of July 1963,
Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund,
- 2) Mr. Michael Massoth, born 8th of December 1950,
Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund,

- personally known to the Notary public -

have been made before me by the said gentlemen by their own hands.

I also herewith certify on the basis of a today's on sight inspection of the Trade Register of the Lower Court of Dortmund (Amtsgericht Dortmund) - , that Uhde GmbH - registered under No. B 2291 - is a corporation duly organized and existing under the laws of the Federal Republic of Germany and that the said Mr. Dirk Lichte and Mr. Michael Massoth are legally empowered to represent and bind the Uhde GmbH by their joint signatures with full power and authority.

The notary asked the parties concerned, if § 3 I Nr. 7 BeurkG (German Notary Code) was applicable, meaning if he or an associate of his law firm have been involved in the same legal matter outside the official notarial subject. This was duefully denied by the parties.

Dortmund, 12th of March 2007



(Spot)
Notary public

Value of subject matter: 25.000,00 €

Official fee § 45 I KostO

5/20 21,00 €

Limited official fee outside the office § 48 I 1 KostO

5/10 21,00 €

Certificate § 21 Abs. 1 Nr. 1 BNotO § 150 Nr. 1 KostO

13,00 €

Lump sum documents §§ 136 I, II, 152 I KostO (Ablichtungen 2 Stück)

1,00 €

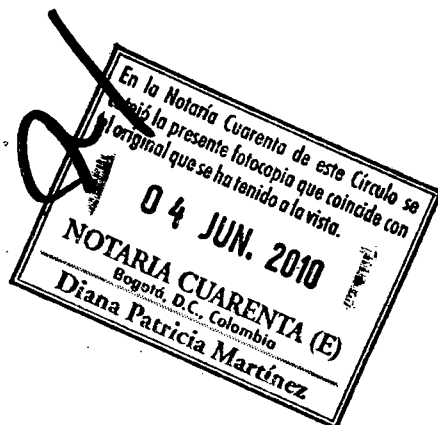
Value added tax (VAT) 19 %, § 151a KostO

10,64 €

Sum

66,64 €

(Spot)
Notary public



APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)
1. Land: Bundesrepublik Deutschland
Diese öffentliche Urkunde
2. ist unterschrieben von Herrn
Rüdiger Spott
3. in seiner ~~Herr~~ Eigenschaft als
Notar
4. sie ist versehen mit dem Siegel des ~~Herrn~~
Notar S. Spott in Dortmund
Bestätigt
5. in Dortmund 6. am 14. MÄR. 2007
7. durch den Präsidenten des Landgerichts
8. unter Nr. BEA - 490
9. Siegel: 10. Unterschrift
in Vertretung



L. Löbermann
(Löbermann)

En la Notaría Cuarenta de este Circuito se
cotejó la presente fotocopia que coincide con
el original que se ha tenido a la vista.
04 JUN. 2010
NOTARIA CUARENTA (E)
Bogotá, D.C., Colombia
Diana Patricia Martínez

Certificado Notarial No. 168 del Año 2007

La autenticación de las firmas se realizó en los establecimientos comerciales de la empresa Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund.

Por el presente certifico que las firmas manuscritas, que aparecen al dorso de la página de

- 1) el señor Dirk Lichte, con fecha de nacimiento el 4 de julio de 1963, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund,
 - 2) el señor Michael Massoth, con fecha de nacimiento el 8 de diciembre de 1950, Friedrich-Uhde-Str. 15, 44141 Dortmund,
- conocidos personalmente por el notario público -

fueron puestas en mi presencia por dichos señores.

Certifico además por el presente, con base en una inspección visual realizada el día de hoy en el Registro Mercantil del Juzgado Municipal de Dortmund (Amtsgericht Dortmund), que la firma Uhde GmbH – inscrita bajo el No. H 2291 – es una empresa debidamente constituida y existente bajo las leyes de la República Federal de Alemania y que dichos señores Dirk Lichte y Michael Massoth están legalmente autorizados para representar y obligar a la Uhde GmbH mediante sus firmas conjuntas con plenos poderes y facultades.

El notario preguntó a las partes interesadas, si se aplicaba el Artículo 3 Sección I Numeral 7 del Código Notarial Alemán, en el sentido de si el o un socio de su firma de abogados habían estado involucrados en el mismo asunto legal fuera de la actividad notarial. Esta circunstancia fue negada por las partes.

Dortmund, 12 de marzo de 2007



Notario Público

Valor del negocio: 25.000.00 €

Tarifa oficial § 45 I KostO

5/20 21,00 €

Tarifa oficial limitada fuera de la oficina § 58 I 1 KostO

5/10 21,00 €

Certificado § 21 parágrafo 1 No. 1 BNotO § 150 No. 1 KostO

13,00 €

Suma total documentos §§ 136 I, II, 152 I KostO (2 fotocopias)

1,00 €

IVA 19 % § 151a KostO

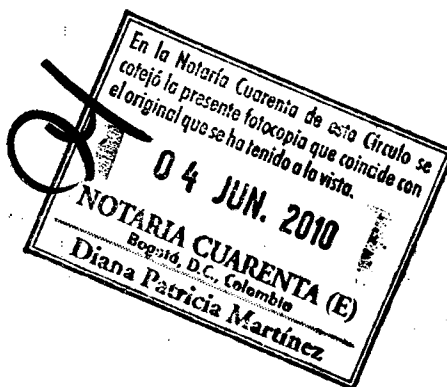
10,64 €

Total

66,64 €



Notario Público



APOSTILLA

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. País: República Federal de Alemania
- Este documento público
2. está firmado por el señor
Rüdiger Spott
3. en su condición de
Notario
4. lleva el sello del
notario Spott en Dortmund

Certificado

5. en Dortmund
6. el 14 de marzo de 2007
7. por el Presidente del Tribunal Regional
8. bajo el No. 9E4 - 490
9. Sello:
10. Firma
En representación

L. Löbermann
(Löbermann)

La presente traducción oficial al español - No. 001/07 - de una Apostilla en alemán, que acompaña al Certificado Notarial No. 168 del Año 2007 en idioma inglés, fue elaborada por Hernando Torres Barrera, Traductor e Intérprete Oficial, según Resolución 01305 de 1998 del Ministerio de Justicia y del Derecho.

Es traducción total, fiel y conforme, de la cual queda copia en el archivo del traductor para su confrontación, a la cual me remito.

Bogotá, D. C, abril 30 de 2007



Hernando Torres Barrera
HERNANDO TORRES BARRERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
RES. No. 1305 MINJUSTICIA 1998

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-073872- -00000-0000

Fecha: 2010-06-18 17:42:16 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 68


Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
	Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

☐	Indicación que se solicita una PCT
☐	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
	Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
	Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
	Completa ☐ Incompleta ☐



Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
UHDE GMBH

REFERENCIA	Radicación No.	10 073872
	Solicitud internacional	PCT/EP2008/009732
	Fecha inicio fase nacional	07/07/2010
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	09445

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

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 CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 30 JUL 2010
adpa11