



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116-00000-0000

Fecha: 2010-10-22 12:42:19
Tra. 12 MODELOIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 91

PGT

INVENTARIO

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE MODELO DE UTILIDAD

10-131116

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO CATALIZADORES DE
SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y
SISTEMAS PARA USAR LOS MISMOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL D01J 21/00

71. SOLICITANTE AUTERRA INC.

DOMICILIO ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

74. APODERADO ANDRÉS MÁRQUEZ ALDSTA

22. BOGOTÁ, D. C., _____

31-05-2011

SECRETARÍA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

PATENTE

☐

MODELO DE UTILIDAD

☒

DISEÑO INDUSTRIAL

☐

SOLICITANTES/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES AUTERRA INC.

DOMICILIO

ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

APODERADO

ANDRÉS MÁRQUEZ ACOSTA

TÍTULO

CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA USAR LOS MISMOS

CLASIFICACION

EXPEDIENTE No.

FECHA DE SOLICITUD

ROLLO MICROFILM

CERTIFICADO No.

FECHA DE CONCESION

VIGENCIA DESDE

HASTA

PRORROGA

CAMBIO DE NOMBRE

TRASPASO A

INVENTOR (ES)

OTROS

LITZ, KYLE E.; JORDAN, TRACEY M.; ROSETTI, MARK N.; LOUGHRAN, ANTHONY J.; VREELAND, JENNIFER



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116- -00000-0000

Fecha: 2010-10-22 12:42:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 12 MODELOIYII Eva: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

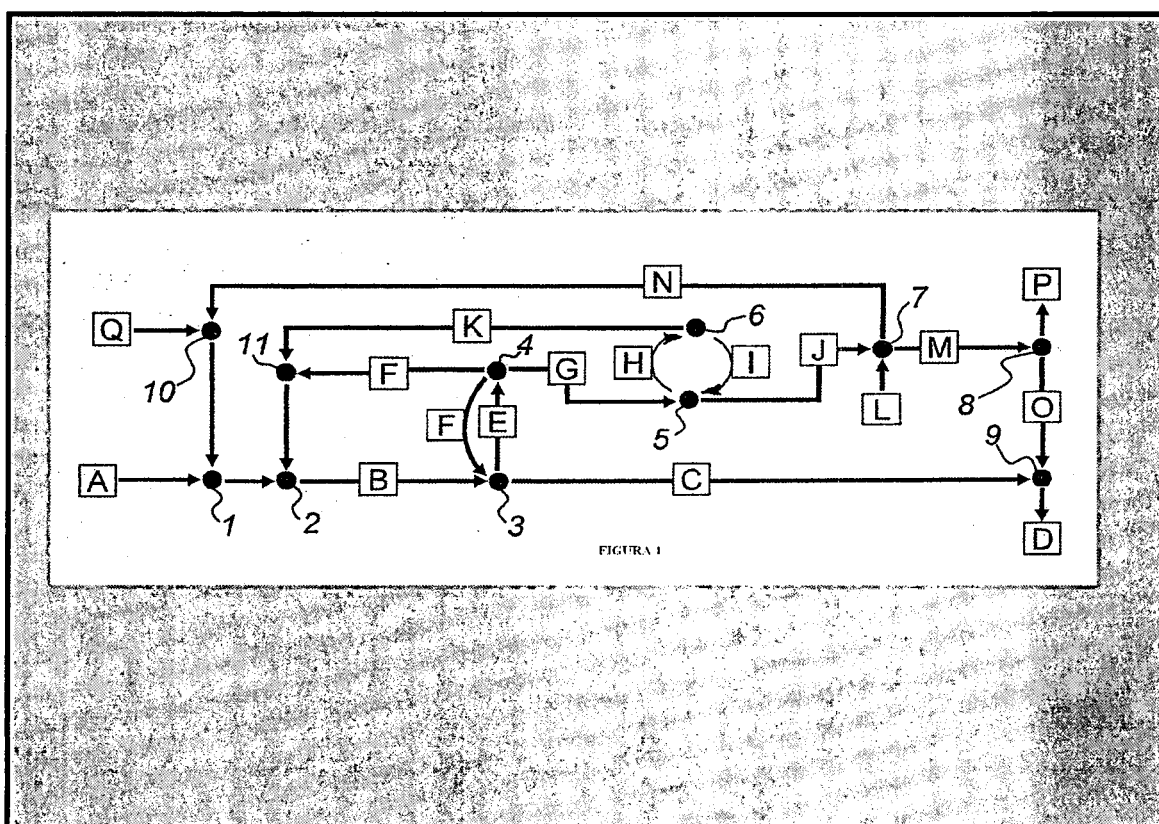
FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTES
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1		SOLICITUD DE :	
☐ Patente de Invención		☒ Patente Modelo de Utilidad	
☒ Capítulo I		☐ Capítulo II	
2 SOLICITANTE	Nombre: AUTERRA, INC.		IDENTIFICACIÓN ☐ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☒ Otro Cual CERTIFICATE OF INCORPORATION Número: _____
	Dirección: 10 HERMES ROAD MALTA, NEW YORK, 12020 U.S.A		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS		
	Lugar de Constitución: ESTADOS UNIDOS		
	Teléfono: _____ Fax: _____ e-mail: _____		
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: ANDRÉS MÁRQUEZ ACOSTA		IDENTIFICACIÓN ☒ C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro Cuál _____ Número: 71.666.347 TP: 156659
	Dirección: CALLE 11 B NR. 41-53 LOMA LALINDE, MEDELLIN, COLOMBIA		
	Teléfono: 4 6040450 Fax: 60404050		
	e-mail: amarquez@contextointelectual.com		
	En caso de haber presentado poder general para asuntos que se adelanten ante la Delegatura de Propiedad Industrial, sirvase indicar el número de radicación (del poder): _____		
4 INVENTOR (ES)	Nombre: LITZ, KYLE E.		
	Dirección: 612 Minuteman Lane, Ballston Spa, NY 12020		
	Nacionalidad o Domicilio: _____		
	Nombre: JORDAN, TRACEY M.		
	Dirección: 93 Kardas Road, Valley Falls, NY 12185		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
	Nombre: ROSSETTI, MARK N.		
	Dirección: 1475 Carney Road, Castleton, NY 12033		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
	Nombre: LOUGHRAN, ANTHONY J.		
	Dirección: 1831 Sleepy Hollow Road, Athens, NY 12015		
	Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA		
Nombre: VREELAND, JENNIFER L.			
Dirección: 67 Brunswick Road, Troy, NY 12180			
Nacionalidad o Domicilio: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA			
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/US2008/082095 Fecha: 31 de octubre de 2008 Publicación Internacional No. WO 2009/120238 A1 Fecha: 1 de octubre de 2009			
6 Título (54) SULFOXIDATION CATALYSTS AND METHODS AND SYSTEMS OF USING SAME			
7 Clasificación Internacional (51) B01J 24/00			
8 Prioridad ☒ SI ☐ NO		(33) País de Origen ESTADOS UNIDOS	(32) Fecha 26 de marzo de 2008
9 Comprobante de pago No. _____		(31) No. Solicitud 61/039,619	
Fecha: _____			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página			

10 ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ 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
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Copia del examen preliminar afectado 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 12 X 12 cm.
- ☐ 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.
- ☐ Otros

11 FIGURA CARÁCTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente ,

NOMBRE: ANDRÉS MARQUEZ ACOSTA

FIRMA:

[Firma manuscrita]
CC 71.66347 TP 156.659

CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS PARA USAR LOS MISMOS

CAMPO TÉCNICO

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

ESTADO DE LA TÉCNICA

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

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

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

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

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

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

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

Además de la necesidad de remover el azufre de las gasolinas desintegradas, existe además la necesidad de que la industria del petróleo reduzca el contenido de azufre en los combustibles de diesel. En general, es mucho más difícil remover el azufre del

combustible de diesel en comparación con la gasolina: Además, la alta presión y la alta temperatura requeridas por la hidrodesulfuración requieren una costosa infraestructura de equipo de capital y un alto costo operativo para alcanzar los niveles bajos de azufre decretados.

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

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

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

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

RESUMEN DE LA DIVULGACIÓN

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

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

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

Un cuarto aspecto de la divulgación se refiere a un proceso de sulfoxidación A que comprende las etapas de: proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre; suministrar la corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar un oxidante; suministrar el oxidante a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección; mezclar el oxidante con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección para producir una mezcla; proporcionar una corriente de fluido prótico polar; proporcionar un catalizador; combinar la mezcla con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la etapa de combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección;

proporcionar por lo menos una primera combinación de separador/secador; transferir la corriente de mezcla desde por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección a por lo menos una primera combinación de separador/secador; separar por lo menos una primera corriente del producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar húmeda; secar la corriente de fluido prótico polar húmeda en la primera combinación de separador/secador; devolver la corriente de fluido prótico polar seca al primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección; proporcionar por lo menos un segundo reactor; transferir la corriente de hidrocarburo rica en azufre al segundo reactor; calentar la corriente de hidrocarburo rica en azufre en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente de coque enriquecido con azufre; proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador; combinar las dos corrientes sustancialmente libres de azufre en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador, y separar la combinación resultante en una corriente de producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

DESCRIPCIÓN

Si bien esta divulgación contiene muchos detalles específicos, deberá entenderse que se pueden hacer varios cambios y modificaciones sin apartarse del ámbito de la tecnología aquí descrita. El ámbito de la tecnología no deberá interpretarse de forma alguna como limitada al número de componentes constituyentes, la concentración de componentes constituyentes, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, la temperatura empleada, el orden de combinación de los constituyentes de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como ejemplos. Las representaciones y esquemas aquí mostrados están destinados para propósitos ilustrativos y de ninguna manera deberán interpretarse como limitantes en el número de componentes constituyentes, la conectividad, las etapas de reacción, los materiales de los mismos, las formas de los mismos, la disposición relativa de los mismos, el orden de las etapas de reacción de los mismos, etc., y se divulgan simplemente como una ayuda para el entendimiento. Los ejemplos aquí descritos se refieren a la remoción de azufre de las corrientes de hidrocarburo y se refieren a los catalizadores apropiados para usar en la desulfuración oxidativa de las corrientes de fluido de aceite crudo, combustibles de diesel, y gasolinas desintegradas (por ejemplo, gasolina térmicamente procesada tal como la gasolina térmicamente desintegrada, gasolina de fraccionamiento por viscosidad, gasolina coquizadora y gasolina desintegrada catalíticamente). Además, los ejemplos aquí descritos se refieren a métodos para la remoción de compuestos de azufre a partir de corrientes de fluido de gasolina desintegrada y combustibles de diesel empleando catalizadores metálicos.

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

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

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

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

Los grupos cicloalquilo son grupos alquil cíclicos tales como, pero sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. EN algunas realizaciones, el grupo cicloalquilo tiene 3 a 8 elementos de anillo, mientras que en otras realizaciones el número de átomos de carbono de anillo fluctúa de 3 a 5, 3 a 6, ó 3 a 7. Los grupos cicloalquilo incluyen además sistemas de anillo mono-, bicíclico y policíclico. Los grupos cicloalquilo sustituidos pueden estar sustituidos una o más veces con grupos

sin hidrógeno y grupos sin carbono como se define anteriormente. Sin embargo, los grupos cicloalquilo sustituidos incluyen además anillos que están sustituidos con grupos alquilo de cadena recta o ramificada como se define anteriormente. Los grupos cicloalquilo sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, 2,2-, 2,3-, 2,4- 2,5- ó 2,6-grupos ciclohexilo disustituidos, que pueden ser sustituidos con sustituyentes tales como los mencionados anteriormente.

Los grupos cicloalquilalquilo son grupos alquilo como se definen anteriormente en los que un enlace de hidrógeno o carbono de un grupo alquilo es reemplazado con un enlace con un grupo cicloalquilo como se define anteriormente. En algunas realizaciones, los grupos cicloalquilalquilo tienen de 4 a 20 átomos de carbono, 4 a 16 átomos de carbono, y típicamente 4 a 10 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilalquilo sustituidos pueden estar sustituidos en las porciones de alquilo, de cicloalquilo o tanto de alquilo como cicloalquilo del grupo.

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

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

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

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

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

Los grupos heterocíclicos incluyen compuestos de anillo aromático (también referidos como heteroarilo) y no aromáticos que contienen 3 o más elementos de anillo, de los cuales uno o más es un heteroátomo tal como, pero sin limitación, N, O y S. En algunas realizaciones, los grupos heterocíclicos incluyen 3 a 20 elementos de anillo, mientras que otros grupos de este tipo tienen 3 a 6, 3 a 10, 3 a 12 ó 3 a 15 elementos de anillo. Los grupos heterocíclicos abarcan sistemas de anillo insaturados, parcialmente saturados y saturados, tales como, por ejemplo, grupos imidazolilo, imidazolinilo e imidazolidinilo. Sin embargo, la frase "grupo heterocíclico" no incluye grupos heterocíclicos que tienen otros grupos, tales como grupos alquilo, oxo o halo, enlazados con uno de los elementos de anillo. Más bien, estos están referidos como "grupos heterocíclicos sustituidos". Los grupos heterocíclicos incluyen, pero sin limitación, grupos aziridinilo, azetidinilo, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, tiazolidinilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrofuranilo, dioxolilo, furanilo, tiofenilo, pirrolilo, pirrolinilo, imidazolilo, imidazolinilo, pirazolilo, pirazolinilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, tiazolilo, tiazolinilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, oxadiazolilo, piperidilo, piperazinilo, morfolinilo, tiomorfolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, oxatiano, dioxilo, ditianilo, piranilo, piridilo, pirimidinilo, piridazinilo, pirazinilo, triazinilo, dihidropiridilo, dihidroditiinilo, dihidroditionilo, homopiperazinilo, quinuclidilo, indolilo, indolinilo, isoindolilo, azaindolilo (pirrolopiridilo), indazolilo, indolizínilo, benzotriazolilo, bencimidazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, benzotiazolilo, benzoxadiazolilo, benzoxazinilo, benzoditiinilo, benzoxatiinilo, benzotiazinilo, benzoxazolilo, benzotiazolilo, benzotiadiazolilo, benzo[1,3]dioxolilo, pirazolopiridilo, imidazopiridilo (azabencimidazolilo), triazolopiridilo, isoxazolopiridilo,

purinilo, xantinilo, adeninilo, guaninilo, quinolinilo, isoquinolinilo, quinolizinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, ftalazinilo, naftiridinilo, pteridinilo, tianaftalenilo, dihidrobenzotiazinilo, dihidrobenzofuranilo, dihidroindolilo, dihidrobenzodioxinilo, tetrahydroindolilo, tetrahydroindazolilo, tetrahydrobencimidazolilo, tetrahydrobenzotriazolilo, tetrahidropirrolpiridilo, tetrahidropirazolopiridilo, tetrahydroimidazopiridilo, tetrahydrotriazolopiridilo, y tetrahydroquinolinilo. Los grupos heterocíclicos sustituidos representativos pueden estar monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que están 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6-sustituidos, o disustituidos con varios sustituyentes tales como los mencionados anteriormente e incluidos posteriormente, pero sin limitación, sustituciones de anillo fusionado, por ejemplo, dibenzotiofenos y benzonaftotiofenos son variantes de anillo fusionado del grupo benzotiofenilo mencionados anteriormente, y sus grupos heterocíclicos sustituidos representativos incluso adicionales pueden ser monosustituidos o sustituidos más de una vez, tal como, pero sin limitación, grupos piridilo o morfolinilo, que son 2-, 3-, 4-, 5-, ó 6-sustituidos o disustituidos tales como los mencionados anteriormente.

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

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

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

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

Las composiciones catalizadoras aquí descritas pueden comprender complejos metálicos. En algunas realizaciones, el complejo metálico puede estar representado por la fórmula $M_mO_n(OR)_n$, en donde M es un complejo metálico, tal como, por ejemplo, titanio o cualquier metal, incluyendo, pero sin limitación, renio, tungsteno, u otros metales de transición solos o en combinación que origina la conversión química de las especies de azufre, como se describe aquí. R es un grupo de carbono que tiene por lo menos 3 átomos de carbono, en donde en cada ocurrencia R puede ser individualmente un grupo alquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo cicloalquilalquilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, un grupo heterociclilo sustituido que contiene por lo menos un grupo OH, o un heterocicilalquilo que contiene por lo menos un grupo OH. Los subíndices m y n pueden ser cada uno independientemente números enteros entre alrededor de 1 y aproximadamente 8. R puede ser sustituido con halógenos tales como F, Cl, Br e I. En algunas realizaciones, el alcóxido metálico comprende bis(glicerol)oxotitanio(IV), en donde M es Ti, m es 1, n es 2, y R es un grupo glicerol. Otros ejemplos de alcóxidos metálicos incluyen bis(etilenglicol)oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), y bis(sorbitol)oxotitanio(IV). Los catalizadores aquí descritos pueden usarse solos o en combinación en las reacciones catalizadas aquí descritas en donde el metal M es cualquier metal que origina la conversión química de las especies de azufre, como se describe aquí.

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

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

Los catalizadores aquí descritos pueden ser utilizados en procesos de reacción bifásicos, en donde los compuestos de azufre son por lo menos parcialmente extraídos fuera del fluido orgánico y dentro de la fase acuosa, dando como resultado dejar el fluido de hidrocarburo como esencialmente libre de azufre o a una concentración de azufre reducida. Ejemplos de agentes/solventes de transferencia de fase apropiados incluyen líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, ácido octenoico, ácido butenoico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácido aromáticos sustituidos con alquilo, similares, y combinaciones de los mismos. Ejemplos de oxidantes apropiados incluyen, pero sin limitación, O_3 , H_2O_2 , $NaOCl$, O_2 , aire, compuestos de permanganato, óxido nitroso, otros oxidantes apropiados que fácilmente reaccionan con el catalizador para hacer que la reacción de sulfoxidación se presente de acuerdo con la presente divulgación. El oxidante puede ser suministrado en forma de un sólido, un líquido o gas, y combinaciones de los mismos.

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

La concentración del catalizador puede estar en el orden de alrededor de 100,00% a 0,00004% por peso con respecto al azufre elemental, tal como desde alrededor de 110,00% a aproximadamente 0,0004% por peso con respecto al peso del azufre

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

En algunas realizaciones, un fluido de hidrocarburo que contiene un compuesto de azufre puede ponerse en contacto con un agente/solvente de transferencia que contiene el catalizador, en presencia de un oxidante. El catalizador puede catalizar la oxidación del compuesto de azufre, dando como resultado su conversión en un compuesto que es soluble en el agente/solvente de transferencia, en donde el compuesto de azufre oxidado puede ser luego extraído y removido del fluido de hidrocarburo. El fluido puede estar en contacto con la solución catalizadora en un proceso continuo o en un proceso por lotes. Por ejemplo, una corriente de hidrocarburo (conteniendo el compuesto de azufre) puede ponerse en contacto con la solución catalizadora en una posición dentro de un reactor de lecho fijo o en una posición para que un reactor de lecho de flujo durante un tiempo de permanencia suficiente permita que suceda la conversión (oxidación) del compuesto de azufre, seguido por la separación de la corriente de hidrocarburo esencialmente libre de azufre de la corriente catalizadora conteniendo ahora azufre. Las dos fases de separación pueden ser luego separadas y los materiales (tales como el catalizador y los solventes) pueden ser reciclados según se necesite.

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

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

La corriente B bifásica de aceite-reacción puede ser transferida desde el reactor 2 al separador 3, en donde el extractante polar rico en azufre E puede ser separado del refinado C bajo en azufre (o esencialmente libre de azufre). El extractante E rico en azufre (comprendiendo compuestos de azufre oxidado y una solución catalizadora) puede ser transferido desde el separador 3 a una torre de destilación 4, en donde las cargas generales destiladas F (extractante sustancialmente puro, tal como un solvente) pueden separarse vía destilación desde los componentes pesados destilados G, en donde los componentes pesados destilados pueden comprender compuestos de azufre oxidados (tales como sulfotas orgánicas) y un catalizador. En ciertas realizaciones, el separador 3 y la torre de destilación 4 pueden combinarse en una sola torre de destilación. Las cargas generales destiladas F pueden ser devueltas al punto de mezcla 11 o al separador 3. Las cargas generales destiladas F recirculadas al separador 3 pueden extraer además compuestos de azufre en el separador 3, dando como resultado un refinado C que es esencialmente libre de azufre. En algunas realizaciones, el extractante rico en azufre E puede representar aproximadamente 15% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B y el refinado C de bajo contenido de azufre (o esencialmente libre de azufre) puede representar aproximadamente 85% por peso de la corriente bifásica de aceite-reacción B.

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

extractor 7 puede comprender una extracción de sal, El extractor 7 puede comprender un lavado de solvente cuando se usan otros oxidantes. Se puede introducir agua en el extractor 7 a través de la entrada 1.

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

EJEMPLOS

Una posible realización de la Preparación de

Bis(Glicerol) Oxotitanio(IV)

El oxiclورو de titanio (2 kilogramos (kg), Millenium Chemicals) se diluyó con agua desionizada 2 kg) y luego se añadió a un frasco de fondo redondo de 20 litros (l) conteniendo glicerina (2 kg). La mezcla se dejó agitar hasta que se consiguió un color pajizo. El frasco de fondo redondo de 20 l fue luego calentado a 50°C al vacío (-25 pulgadas de Hg) en un evaporador giratorio para remover el exceso de agua y ácido clorhídrico. Cuando no se notó ningún condensado líquido, el frasco fue recargado con agua (0.651) y se evaporó en forma giratoria para remover más el exceso de agua y ácido clorhídrico. Esto se repitió dos veces adicionales. Después de la evaporación final, el líquido viscoso de color pajizo fue pesado (2.64 kg) y se diluyó con metoxipropanol (0.85 kg) para reducir la viscosidad. Luego esto se neutralizó con trietilamina (3.3. kg, 33% de peso/peso en etanol). La solución neutralizada combinada fue luego refrigerada durante varias horas produciendo agujas tipo varillas de clorhidrato de trietilamina. EL clorhidrato de trietilamina se removió mediante filtración al vacío. El filtrado se añadió lentamente a acetona (70 L) haciendo que el producto se precipite en forma de un sólido blanco. Luego la acetona fue decantada y se obtuvo un residuo sólido blanquecino. El residuo sólido blanquecino fue luego lavado vigorosamente con hexanos (20 L) para producir un polvo blanco fino. El polvo se recolectó mediante filtración (> 63% producido en base a Ti). % de Ti calculado: 16.98. Análisis: 16.7; mp DSC (dec) 27°C ; ESI-MS (modo positivo) 245 amu; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) 4.25 (br s, 4H), 3.45 (m, 2 H), 3.38 (m, 4H), 3.31 (m, 4 H).

Una Posible Realización de la Preparación de Complejos de Titanilo Polimérico

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

Método General A:

Se preparó un aceite modelo disolviendo dibenzotiofenos (DBT) en tetralina para dar soluciones con contenidos de azufre de aproximadamente 15000 partes por millón (ppm) (aproximadamente 0.76 gramos de DBT disuelto en 8.33 gramos de tetralina). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo una alícuota medida de un 40% por peso de solución del catalizador de sulfoxidación de titanilo, bis(glicerol)oxotitanio(IV), en metanol y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante. Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). Las alícuotas de la fase de aceite fueron retiradas en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión del DBT. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General B:

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

agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 200 revoluciones por minuto (rpm).

Método General C:

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

Método General D:

Se realizó la desulfuración oxidativa del diesel crudo (21100 ppm de azufre) combinando ácido acético glacial y las alícuotas de la solución catalizadora de titanio (40% por peso en metanol) y peróxido de hidrógeno con el diesel en un reactor por lotes de vidrio. Se usó un baño calentado de recirculación para controlar la temperatura (323 K, ± 0.1 K) del reactor (J-KEM). Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400 revoluciones por minuto (rpm) durante 30-60 minutos. La fase de diesel se removi6 de la fase ácida usando un embudo separador de 1000-mL. Luego se extrajo el diesel tres veces con ácido acético glacial fresco. El ácido acético residual en el diesel se removi6 mediante evaporación giratoria. El contenido de azufre del diesel se monitore6 en cada etapa del proceso ODS usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XR.

Método General E:

Se preparó un aceite modelo disolviendo benzotiofenos (BT), 4-metildibenzotiofenos (MDBT), y 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMBT) en tetralina (~500 ppm S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 40% de catalizador en una solución de MeOH y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H_2O_2). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de conversión de los cuatro componentes de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General F:

Un aceite modelo se preparó disolviendo dibenzotiofeno (DBT) en tetralina (1-2% de S). Los experimentos de desulfuración oxidativa se realizaron combinando ácido acético (5x de fase de aceite) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo cantidades variadas de catalizador y añadiendo luego una cantidad medida del oxidante (H_2O_2) (2-5.5 de equivalentes molares). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura del reactor. Las alícuotas de la fase de aceite se retiraron en varios intervalos de tiempo de algunos experimentos y se midieron mediante técnicas cromatográficas para la extensión de la conversión del componente de azufre. Las reacciones se agitaron con una velocidad de barra de mezcla de aproximadamente 400-450 revoluciones por minuto (rpm).

Método General G

Se preparó un aceite modelo disolviendo DBT (72.4 mg, 0.39 mmoles), benzotiofeno (BT) (54.1 mg, 0.4 mmoles), 4-metildibenzotiofeno (4-DMBT) (81.0 mg, 0.41 mmoles), y 4,6-dimetilbenzotiofeno (DMBT) (78.5 mg, 0.37 mmoles) en decalina. El experimento de oxidación se realizó combinando ácido acético (12 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 μ de un 40% por peso de la solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 2.8 gramos de 50% de solución de H_2O_2 (proporción de O:S de 26:1). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (± 0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante media hora con las alícuotas extraídas en intervalos de 5, 15 y 30 minutos (se dejó que suceda la separación de fase completa en cuyo momento se tomó una muestra y se anotó el tiempo). Los datos se muestran en la Figura 12 trazada en comparación con los resultados del ácido Tungstofosfórico (TPA) (Yazu).

Ejemplos 1-18

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

ci-clo	Ácido	Vol.	Oxidante	T	% producción
2	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	16.6
4	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	40.9
6	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	1.9
8	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
10	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1.4
12	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	96.4
14	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	3.6
16	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
17	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
18	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
1	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
3	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	3.9
5	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0.2
7	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (25%)	RT	28.3
9	25% acético	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
11	Ácido acético glacial	10µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	9
13	25% acético	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.3
15	Ácido acético glacial	100µl	H ₂ O ₂ (50%)	RT	89.8

Tabla 1

Ejemplo 19:

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

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

Tabla 2

Ejemplo 20:

El ejemplo 19 (anterior) fue repetido excepto que la velocidad de rotación fue duplicada desde alrededor de 200 rpm a aproximadamente 400 rpm. Para las reacciones aquí descritas, la velocidad de mezcla de las reacciones puede optimizarse para producir un intermezclado máximo del reactivo. Las alícuotas se trazaron para el análisis en los minutos 5, 15 y 25 para medir el efecto. Los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla 3.

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

Tabla 3

Ejemplo 21:

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

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

Tabla 4

Ejemplo 22

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

Tiempo (min)	% Conversión
5	84.4
15	100
25	100

Tabla 5

Ejemplo 23:

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

Ejemplo 24:

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

Ejemplos 25-41:

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

ci-clo	Ácido	peso	Ox	T	% producción
25	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	0
26	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	84.9
27	25% acético	84.5 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	3.5
28	Ácido acético glacial	84.1 mg	H ₂ O ₂ (25%)	50°C	100
29	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	1.3
30	Ácido acético glacial	8.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	99.2
31	25% acético	83.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	2.7
32	Ácido acético glacial	83.5 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
33	Ácido acético glacial	84.0 mg	H ₂ O ₂ (50%)	50°C	100
34	25% acético	8.6 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0
35	Ácido acético glacial	8.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	11.6
36	25% acético	84.6 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
37	Ácido acético glacial	84.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	92.9
38	25% acético	8.4 mg	H ₂ O ₂ (25%)	RT	0
39	Ácido acético glacial	8.4 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	21
40	25% acético	84.3 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	0.5
41	Ácido acético glacial	84.7 mg	H ₂ O ₂ (50%)	RT	95.9

Tabla 6

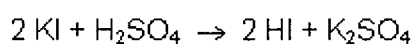
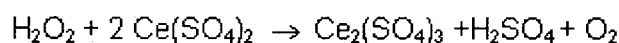
Ejemplo 42:

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

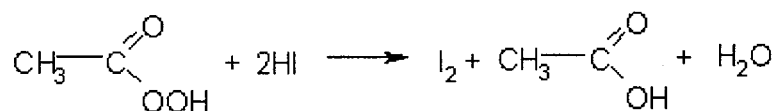
Una Posible Realización de la Selectividad de Utilización del Oxidante

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

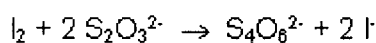
(1)



(2)



(3)



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

Oxidaciones

El experimento de oxidación utilizó diesel de destilación primaria (1.7446% de S) combinado con tres equivalentes de ácido acético glacial en un reactor por lotes de vidrio abierto. A esto se añadió una alícuota medida de aproximadamente 40% por peso de solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol seguido por una cantidad medida del oxidante (50% H₂O₂, Aldrich) (5 equivalentes de mol: S). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura (aproximadamente ±0.1 K) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). La reacción se agitó a aproximadamente 1000 rpm durante aproximadamente 1 hora con una agitación superior. Un control de reacción sin

catalizador de Ti fue similarmente realizado para cuantificar la degradación autotérmica del peróxido de hidrógeno en ausencia del catalizador durante el mismo periodo.

Titulaciones

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

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

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

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

$$\% \text{ de H}_2\text{O}_2 = \text{Sulfato de Ce(IV)} \times 170.07 / \text{Peso de la Muestra (mg)}$$

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

$$\% \text{ de PAA} = \text{mL tiosulfato} \times 380.17 / \text{Peso de la Muestra (mg)}$$

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

Resultados

Los experimentos de oxidación se realizaron intencionalmente con las proporciones

Corriente	Sin Ti	Ti	Sin	Sin	+ROH	Catalizado	Catalizado	Catalizado
	Dsl	Decalina	Decalina	catalizado	Ti	<i>Diesel</i>	<i>Diesel</i>	<i>Diesel</i>
	Control	1 hr†	1 hr	de	Decalin	1hr	12min	8min
	1 hr			Decalina	1 hr			
				1 hr				

mostradas en la Tabla 1 con la finalidad de demostrar completamente la selectividad única demostrada por el catalizado bis(glicerol)oxotitanio(IV) frente a la sulfoxidación.

Tabla 7 Proporciones Experimentales

Ácido acético : Diesel (p : P)	3 : 1
H ₂ O ₂ : Azufre (mol : mol)	5 : 1
Azufre : Ti (mol : mol)	20 : 1
H ₂ O ₂ : Ti (mol : mol)	100 : 1

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

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

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

[Peróxido]	0.2724	0.2749	0.2723	0.2724	0.2732	0.2724	0.2723	0.2749
Fase Acético	0.2114	0.1994	0.2099	0.2441	0.2456	0.1125	0.1744	0.1861
[H ₂ O ₂]								
[Perácido]	0.0111	0.0124	0.0097	0.0307	0.0287	0.0083	0.0056	0.0060
Fase acético								
Fase de ace	0.0011	0.0006	N/A	0.0006	0.0006	0.0005	0.0007	0.0007
[H ₂ O ₂]								
[Perácido]	0.0007	0.0002	N/A	0.0004	0.0004	0.0007	0.0003	0.0003
Fase de ace								
Total	0.2243	0.2126	0.2196	0.2757	0.2752	0.1220	0.1810*	0.1931*
[Oxidante]								
Dejado								
[H ₂ O ₂] a	N/A	N/A	N/A	0.0000	0.0000	0.1090	0.0913*	0.0818*
Sulfona								
@100%								
[Oxidante]	0.0481	0.0623	0.0527	0.0000	0.0000	0.0414	0.0000*	0.0000*
Perdido								

1 2 3 4 5 6 7 8 9

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

Los resultados en la Tabla 8 demuestran claramente que el tiempo de contacto puede ser un parámetro relevante para la selectividad del oxidante. La pérdida de peróxido puede ocurrir más probablemente vía la evolución de oxígeno puesto que la misma cantidad de pérdida de oxidante ocurre con o sin una fase de aceite (Columnas 3 y 4). Minimizar el tiempo de contacto parece beneficiar la selectividad (Columnas 8 y 9). De manera interesante, el diesel de ciclo crudo muestra una pérdida sustancial de oxidante sin el catalizador de Ti (Columna 2) en contraste con el sistema de decalina sin el catalizador de Ti (Columna 5). El diesel de ciclo crudo no contiene metales capaces de catalizar la reacción de evolución de oxígeno, y eso puede explicar la observación anteriormente mencionada. Además, la oxidación directa de las especies de azufre de

acuerdo con la Figura 2 (Mercaptanos, etc.) en el diesel presenta otra trayectoria potencial para la utilización del oxidante en ausencia del catalizador. Claramente, la pérdida de peróxido puede ser minimizada acortando el tiempo de contacto, disminuyendo la concentración de oxidante, y aumentando la proporción de Azufre:Ti (para mejorar la velocidad). El tiempo óptimo del ciclo para completar la conversión y la selectividad máxima bajo estas condiciones parece ser 20 minutos o menos en base a los sistemas modelo.

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

Tabla 9 Proporciones Experimentales

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

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

Tabla 10

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

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

Conclusión

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

Selectividad del Substrato

Ejemplo 43

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

Se preparó un aceite modelo disolviendo independientemente la olefina (estireno, transestilbeno y limoneno) a 10% por peso en d8-tolueno (6 gramos). Los experimentos de oxidación se realizaron combinando ácido acético (18 g) con el aceite modelo en un reactor por lotes de vidrio, añadiendo 100 μL de un 40% por peso de una solución de bis(glicerol)oxotitanio(IV) en metanol y añadiendo luego 5 equivalentes de mol de una solución al 50% de H_2O_2 (base de olefina). Se usó un baño calentado de circulación para controlar la temperatura ($\pm 0.1\text{K}$) del reactor (J-KEM), típicamente fijado en 323 K (50° C). El experimento se realizó durante una hora con alícuotas extraídas en 25 minutos y 1 hora para la conversión. Después de 15 minutos no se notó oxidación para la olefina mediante el análisis espectroscópico de resonancia magnética nuclear (NMR) ^1H y ^{13}C . Después de aproximadamente 1 hora, no se observó oxidación para el estireno y se notó solamente una epoxidación parcial (13%) para el trans-estilbeno durante ese periodo.

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

Experimento 44

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

Tabla 11

Decalina Qty (g)	Qty Ácido (g)	Catalizador Qty (μl)	Oxidizante Qty (g)	Temp (°C)	Tiempo
12.01	24.0357	100	6.0451	50	5
12.01	24.0357	100	6.0451	50	10
12.01	24.0357	100	6.0451	50	15
12.01	24.0357	100	6.0451	50	20
12.01	24.0357	100	6.0451	50	30
12.01	24.0357	100	6.0451	50	45

Posibles Realizaciones de los Experimentos de Alimentación de Refinería

Se realizaron experimentos en varias fuentes de alimentaciones de refinería, tal como Diesel de Ciclo Crudo (~2.12% de S), Gasóleo Combinado (2.90% de S), Gasóleo al Vacío (3.25% de S), y aceite crudo (6.05%). El ácido acético, el catalizador y el oxidante se añadieron de acuerdo con las alimentaciones. Las reacciones se realizaron en recipientes de vidrio calentados en un baño de agua (45-55° C) durante tiempos variables. Las alícuotas de la capa de aceite se tomaron durante y después de la reacción que se va

a analizar para el contenido de azufre usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X XOS Sindie 7039 XRF. Algunos experimentos incluyeron una completa separación de capas usando un frasco de separación y un evaporador giratorio de BÜCHI.

Tabla 12

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

Se confirmó mediante una extensa experimentación que un catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido que contiene la composición bis(glicerol)oxotitanio(IV) aquí descrita, cuando se enlaza con una superficie de soporte (polímero orgánico u óxido inorgánico) o en la parte principal de un polímero, es efectivo para oxidar compuestos de azufre de las corrientes de fluido orgánico. Los compuestos de azufre oxidado resultantes pueden ser sustancialmente removidos usando técnicas de separación comúnmente conocidas. Los oxidantes apropiados pueden incluir, pero sin limitación, H₂O₂, NaOCl, O₂, aire, mezclas de los mismos, y otros oxidantes apropiados que reaccionan fácilmente con el catalizador de sulfoxidación de titanilo sólido para afectar la sulfoxidación deseada. Los agentes/solventes de transferencia de fase apropiados pueden incluir, pero sin limitación, líquidos próticos polares tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, y similares. Las corrientes de fluido orgánico apropiadas pueden incluir, pero sin limitación, gasolinas, diesel, aceites de inyección, aceites pesados, aceite crudo agrio y pesado, y otros productos derivados típicos de los productos de refinería e intermedios. Los substratos del compuesto de azufre apropiados pueden incluir, pero sin limitación, tioles alquilo o aromáticos, -sulfuros, -sulfóxidos, tiofenos alquilo o aromáticos y otros compuestos que contienen azufre refractario.

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

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

Una Posible Realización del Mecanismo de Oxidación Convencional

La teoría convencional OSD describe la sulfoxidación que se presenta inicialmente para formar sulfóxidos y posteriormente los sulfóxidos se transforman en sulfonas vía la reacción con el oxígeno activo en forma de un perácido generado *in situ* por la iteracción de un ácido con un oxidante (es decir, peróxido de hidrógeno) en presencia de un catalizador ácido (Figura 3). Las condiciones de reacción son relativamente moderadas (presión atmosférica, 95°F a 212°F). Típicamente, la mezcla de reacción consiste de dos fases; sin embargo, a temperaturas mayores de 50° C puede resultar una fase simple. La extracción sustancial de sulfona se presenta a partir de la fase ligera (que se entiende que tiene una densidad menor que la fase pesada) en la fase pesada, reduciendo la concentración neta de azufre en la fase de hidrocarburo.

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

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

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

Como se establece anteriormente, la Figura 4 ilustra el mecanismo de reacción que da como resultado la formación de sulfóxido y últimamente hacia la formación de los productos de sulfona 64. Una característica del catalizador es cuando el compuesto de azufre 52 se aproxima al centro de titanio, el compuesto de azufre completa la coordinación dativa en el centro de titanio antes de que el compuesto de azufre reaccione con la fracción de enlace doble de titanio oxígeno para formar el intermedio de óxido de azufre. Una característica del catalizador es que incluye fracciones de hidroxilo coordinadas en forma latente de los ligandos que estabilizan el estado de oxidación del titanio de modo que el azufre se completa frente a los hidroxilos coordinados en forma latente. Actualmente se cree que la selectividad del catalizador está dictada por la resistencia del hidroxilo respecto al ambiente de coordinación del titanio.

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

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

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

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

El componente de sulfóxido 60 eliminado puede ser luego reciclado mediante el mismo y exacto ciclo de proceso de reacción 62 y tiene eventualmente dos átomos de oxígeno enlazados con el componente sulfóxido 60, estando el segundo componente de sulfóxido de átomo de oxígeno formado ilustrado en 64. Específicamente, según se muestra en el lado izquierdo de la Figura 4, el componente de sulfóxido 60 puede reaccionar en presencia del catalizador de especie de titanio 50 y puede generar el estado

de transición de equilibrio 82. El estado de transición de equilibrio 82 puede reaccionar además con otro equivalente del oxidante 57 y puede formar un estado de transición intermedio 86. El estado de transición intermedio 86 puede reordenarse luego, regenerando el catalizador de especie de titanio 50 en forma de un catalizador de especie de titanio 50 y produciendo el subproducto sulfona 64 y el subproducto oxidante 88.

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

Posibles Realizaciones de Catalizadores Heterólogos

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

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

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

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

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

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

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

La Figura 7 ilustra una estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente divulgación. La versión polimérica del catalizador contiene un grupo de enlazamiento. El grupo de enlazamiento puede ser derivado del producto químico funcional de la fórmula general Q-R-Q' en donde Q y Q' son cada uno independientemente grupos reactivos químicos que reaccionan con los grupos hidroxilo en el catalizador. Q y Q' pueden comprender, por ejemplo, isocianatos, anhídridos, haluros de sulfonilo, haluros bencílicos, haluros de ácido carboxílico, haluros de ácido fosforilo, cloruros de sililo o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo pendiente -OH del catalizador. Un componente adicional del grupo de enlazamiento se representa mediante R, en donde R puede comprender grupos alquilo (incluyendo grupos alquilo lineales, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos y sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo alquilo), típicamente con 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos arilo (incluyendo grupos arilo sustituidos), típicamente

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

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

La Figura 9 ilustra otra estructura generalizada del catalizador polimérico de la presente divulgación. La Figura 9 es una fotografía de un catalizador polimérico particular de la presente divulgación que ilustra el catalizador polimérico específico que se integra

con una fracción enlazadora bifuncional, produciendo un catalizador polimérico sólido altamente reticulado, de acuerdo con la presente divulgación.

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

Posibles Realizaciones de la Preparación de Catalizadores Heterogéneos

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

Método General H

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

Ejemplo 45

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

Ejemplo 46

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

Ejemplo 47

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

Ejemplo 48

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

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

La Figura 11 es un diagrama de flujo del proceso de otra realización de un sistema y el proceso para la sulfoxidación de un fluido de hidrocarburo rico en azufre que emplea catalizadores tales como los anteriormente descritos. La fuente A puede comprender una entrada de corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre dentro del sistema en el punto de mezcla 1, en donde la corriente de fluido de hidrocarburo puede ser un fluido tal como los descritos anteriormente en el primer párrafo de la página 28. La fuente Q puede comprender un antioxidante introducido en el sistema en el punto de inyección 10, en donde el oxidante puede comprender los oxidantes descritos anteriormente en el primer párrafo de la página 30, en donde el oxidante se mezcla con la corriente de fluido de hidrocarburo en el punto de mezcla 1 para formar una mezcla. La fuente Q puede comprender una entrada eléctrica de modo que el oxidante se produce mediante electrólisis o la fuente Q puede comprender una planta de producción de oxidante que suministra el oxidante a modo de fuente Q.

La mezcla del punto de mezcla 1 puede combinarse con una corriente de fluido prótico polar F y un catalizador en el reactor 2 para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre dentro del reactor 2. El catalizador puede ser cualquiera de los descritos en el primer párrafo de la página 26. El reactor 2 puede ser un reactor de lecho fijo, un mezclador estático con un reactor de lecho fijo, un reactor continuamente agitado, o cualquier otro reactor conocido capaz de realizar reacciones catalíticas con mezclas de reacción.

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

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

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

punto de mezcla de combinación/separador en donde la combinación resultante puede separarse en una corriente del producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

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

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

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

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

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

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

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

En vista de lo precedente, será evidente que la necesidad mundialmente reconocida para reducir los niveles de azufre en las corrientes de hidrocarburo tales como los combustibles de gasolina y diesel ha sido exitosamente enfrentada utilizando los catalizadores de la presente divulgación. Además, también será evidente de lo anterior que la necesidad de sistemas y procesos que tendrán un mínimo efecto en el contenido de

olefina de dichos combustibles para mantener el número de octanaje (tanto el número de octanaje de investigación como del motor) ha sido exitosamente enfrentado utilizando los catalizadores de la presente divulgación.

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

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

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

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

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

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

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

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

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

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

La Figura 6B es una representación gráfica generalizada de la estructura del catalizador de titanio enlazado en la superficie, como se describe en 6A1-3 en una forma general, en donde el enlazador puede ser cualquier enlazador que experimenta una

reacción química con la fracción de hidroxilo del catalizador, de modo que produce una fracción química conectada con poliestireno.

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

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

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

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

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

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

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

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

REIVINDICACIONES

1. Un método de sulfoxidación que comprende:

proporcionar una corriente de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto de azufre;

proporcionar un oxidante;

proporcionar un catalizador que comprende un compuesto metálico representado mediante la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$; y

contactar la corriente de hidrocarburo con el oxidante en presencia del catalizador, dando como resultado la oxidación de por lo menos un compuesto de azufre.
2. El método de la reivindicación 1 que comprende además:

proporcionar un agente/solvente de transferencia de fase.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el agente/solvente de transferencia de fase se selecciona del grupo que consiste de ácido acético, ácido fórmico, ácido propanoico, ácido octenoico, ácido butenoico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácidos aromáticos sustituidos con alquilo, otros líquidos próticos polares, y mezclas de los mismos.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador comprende:

bis(poliol)oxotitanio(IV).
5. El método de la reivindicación 3, en donde el poliol comprende además:

etilenglicol, glicerol, eritritol, sorbitol, xilitol, pentaeritritol, un azúcar, un carbohidrato, y similares.
6. El método de la reivindicación 1, en donde el método se realiza entre 20 grados Celsius y 90 grados Celsius.

7. El método de la reivindicación 1, en donde la concentración del catalizador está entre 100.00% y 0.00004% por peso con respecto al azufre elemental.
8. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador se incorpora en un polímero.
9. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador está enlazado con una superficie de soporte.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la superficie de soporte comprende:

un polímero orgánico, un óxido inorgánico, o mezclas de los mismos.
11. Una composición de catalizador polimérico preparada mediante la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV), en donde Q y Q' comprende cada uno independientemente un isocianato, anhídrido, sulfonil haluro, bencil haluro, haluro de ácido carboxílico, haluro de ácido fosforilo, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OH pendiente del catalizador, y en donde R comprende un grupo de enlazamiento.
12. La composición catalizadora polimérica de la reivindicación 11, en donde el grupo de enlazamiento R se selecciona del grupo que consiste de:

grupos alquilo (incluyendo grupos alquilo lineales, ramificados, saturados, insaturados, cíclicos y sustituidos, y en donde los heteroátomos, tales como oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, fósforo, y similares pueden estar presentes en el grupo alquilo), típicamente con 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, y más preferentemente de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos arilo (incluyendo grupos arilo sustituidos), típicamente de alrededor de 6 a

aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 6 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos aralquilo (incluyendo grupos aralquilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, tal como bencilo o similares, grupos alquilarilo (incluyendo grupos alquilarilo sustituidos), típicamente de alrededor de 7 a aproximadamente 30 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 15 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 7 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, silicio o fósforo, típicamente de alrededor de 1 a aproximadamente 22 átomos de carbono, preferentemente de alrededor de 1 a 12 átomos de carbono, y más preferentemente de alrededor de 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono, aunque el número de átomos de carbono puede estar fuera de estos rangos, grupos polialquilenoxi (incluyendo grupos polialquilenoxi sustituidos), tales como grupos polietilenoxi, grupos polipropilenoxi, grupos polibutilenoxi, y similares, típicamente de alrededor de 3 a aproximadamente 60 unidades de alquilenoxi repetidas, preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 30 unidades de alquilenoxi repetidas, y más preferentemente de alrededor de 3 a aproximadamente 20 unidades de alquilenoxi repetido, aunque el número de unidades de alquilenoxi repetidas puede estar fuera de estos rangos.

13. El método de la reivindicación 10, en donde el óxido inorgánico se selecciona del grupo que consiste de silicatos, aluminatos, titanatos, independientemente y/o mezclas de los mismos.
14. El método de la reivindicación 10, en donde el polímero orgánico se selecciona del grupo que consiste de: poliestireno-co-divinilbenceno, conteniendo funcionalidades químicas reactivas que comprenden, isocianatos, anhídridos, haluros de sulfonilo, haluros bencílicos, haluros de ácido carboxílico, haluros de ácido fosforilo, cloruros de sililo o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo pendiente -OH del catalizador.

15. El método de la reivindicación 1, en donde el catalizador es un sólido de una forma seleccionada del grupo que consiste de un polímero, un complejo, un complejo agrupado, una mezcla de isómeros, un material nano-dimensional y mezcla de los mismos.
16. El método de la reivindicación 1, en donde el oxidante se selecciona del grupo que consiste de compuestos de peróxido de hidrógeno, hipoclorito de sodio, oxígeno, trióxígeno, aire, permanganato, óxido nitroso, y mezclas de los mismos y diferentes formas de los mismos.
18. Un reactivo de sulfoxidación catalítica que comprende:

un agente/solvente de transferencia de fase;

un catalizador que comprende un complejo metálico representado por la fórmula general $M_mO_m(OR)_n$ disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase; y

un oxidante disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.
19. El reactivo de la reivindicación 18, en donde el catalizador comprende bi(poliol)oxotitanio(IV).
20. El reactivo de la reivindicación 19, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste de bis(glicerol)oxotitanio(IV), bis(etilenglicol) oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), bis(sorbitol)oxotitanio(IV), y mezclas de los mismos.
21. Un método de sulfoxidación que comprende:

introducir una corriente de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto de azufre en el sistema de reacción, incluyendo la corriente de hidrocarburo por lo menos un compuesto de azufre que incluye por lo menos un compuesto de azufre;

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

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

introducir un oxidante en el sistema de reacción de modo que el catalizador cataliza una reacción de oxidación entre el oxidante y por lo menos un compuesto de azufre; y

separar por lo menos un compuesto de azufre oxidado del sistema de reacción, estando por lo menos un compuesto de azufre oxidado disuelto en el agente/solvente de transferencia de fase.

22. El método de la reivindicación 21, en donde el catalizador comprende bis(glicerol)oxotitanio(IV).
23. El método de la reivindicación 21, en donde el catalizador se selecciona del grupo que consiste de bis(glicerol)oxotitanio(IV), bis(etilenglicol) oxotitanio(IV), bis(eritritol)oxotitanio(IV), bis(sorbitol)oxotitanio(IV), y mezclas de los mismos.
24. El método de la reivindicación 21, en donde el catalizador está enlazado con una superficie de soporte.
25. El método de la reivindicación 21, en donde la superficie de soporte comprende un polímero orgánico, un óxido inorgánico, o mezclas de los mismos.
26. Un proceso de sulfoxidación que comprende las etapas de:
 - proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección;
 - proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre;
 - suministrar la corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección;
 - proporcionar un oxidante;
 - suministrar el oxidante a por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección;
 - mezclar el oxidante con la corriente de fluido de hidrocarburo en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor/punto de inyección para producir una mezcla;

proporcionar una corriente de fluido prótico polar;

proporcionar un catalizador;

combinar la mezcla con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción, dando como resultado la etapa de combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en por lo menos un primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección;

proporcionar por lo menos una primera combinación de separador/secador;

transferir la corriente de mezcla desde por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/reactor /punto de inyección a por lo menos una primera combinación de separador/secador;

separar por lo menos una primera corriente del producto de hidrocarburo sustancialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y la corriente de fluido prótico polar húmeda;

secar la corriente de fluido prótico polar húmeda en la primera combinación de separador/secador;

devolver la corriente de fluido prótico polar seca al primer punto de mezcla/reactor/punto de inyección;

proporcionar por lo menos un segundo reactor;

transferir la corriente de hidrocarburo rica en azufre al segundo reactor;

calentar la corriente de hidrocarburo rica en azufre en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento por lo menos una segunda corriente orgánica sustancialmente libre de azufre y una corriente de coque enriquecido con azufre;

proporcionar por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador;

combinar las dos corrientes sustancialmente libres de azufre en por lo menos una primera combinación de punto de mezcla/separador; y

separar la combinación resultante en una corriente de producto de hidrocarburo rica en olefina y sustancialmente libre de azufre.

27. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende

componentes separados para el punto de mezcla, el reactor y el punto de inyección.

28. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende componentes separados para el punto de mezcla y una combinación de reactor/punto de inyección.
29. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende componentes separados para el reactor y una combinación del punto de mezcla/punto de inyección.
30. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende componentes separados para el punto de inyección y una combinación del punto de mezcla/reactor.
31. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende componentes separados para cada punto de inyección, el punto de mezcla y el reactor.
32. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del punto de mezcla/reactor/punto de inyección comprende componentes separados para cada punto de inyección, el punto de mezcla y el reactor.
33. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos la primera combinación del separador/secador comprende componentes separados para cada separador y secador.

34. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 26, en donde por lo menos una primera combinación del punto de mezcla/separador comprende componentes separados para cada punto de mezcla y el separador.
35. Un proceso de sulfoxidación que comprende las etapas de:
- proporcionar por lo menos un primer punto de mezcla;
 - proporcionar una corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre;
 - suministrar la corriente de fluido de hidrocarburo rica en azufre al primer punto de mezcla;
 - proporcionar un punto de inyección;
 - proporcionar un oxidante;
 - suministrar el oxidante al punto de inyección;
 - mezclar el oxidante con la corriente de fluido de hidrocarburo en el primer punto de mezcla para producir una mezcla;
 - proporcionar por lo menos un reactor;
 - proporcionar una corriente de fluido prótico polar;
 - proporcionar un catalizador;
 - combinar la mezcla con la corriente de fluido prótico polar en presencia del catalizador para formar una mezcla de reacción bifásica, dando como resultado la etapa de combinación la sulfoxidación del fluido orgánico rico en azufre en el reactor;
 - proporcionar por lo menos un primer separador;
 - transferir la corriente de mezcla bifásica desde por lo menos un reactor (2) al separador;
 - separar una primera corriente del producto de hidrocarburo esencialmente libre de azufre de una corriente de hidrocarburo rica en azufre y una corriente de fluido prótico polar húmeda; y
 - proporcionar por lo menos un segundo reactor;
 - transferir la corriente de hidrocarburo rica en azufre al segundo reactor;

calentar la corriente de hidrocarburo rica en azufre en el segundo reactor, dando como resultado el calentamiento en una segunda corriente orgánica esencialmente libre de azufre y una corriente de coque enriquecido con azufre;

proporcionar por lo menos una segunda combinación del punto de mezcla;

combinar las dos corrientes esencialmente libres de azufre en el punto de mezcla;

proporcionar por lo menos un segundo separador;

después de combinar las dos corrientes esencialmente libres de azufre, transferir la combinación resultante del punto de mezcla a un segundo separador; y

separar la combinación resultante en varias corrientes destiladas de hidrocarburo.

36. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde el oxidante proporcionado se produce mediante electrólisis.
37. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde el oxidante se proporciona mediante una planta de producción de oxidante.
38. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde por lo menos un primer reactor comprende un reactor de lecho fijo.
39. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde por lo menos un primer reactor comprende un mezclador estático con un reactor de lecho fijo.
40. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde por lo menos un primer reactor comprende un reactor continuamente agitado.
41. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde por lo menos un primer reactor comprende una estructura capaz de realizar reacciones catalíticas con las mezclas de reacción que contienen más de una fase.

42. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, que comprende además las etapas de:

proporcionar un secador,

transportar la corriente de fluido prótico polar húmedo al secador; y

secar la corriente de fluido prótico polar húmedo.
43. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde la etapa de secado da como resultado una corriente acuosa que es de este modo producida.
44. El proceso de sulfoxidación de la reivindicación 35, en donde, después de la etapa de secado, el resto es transportado a por lo menos el reactor.

RESUMEN

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

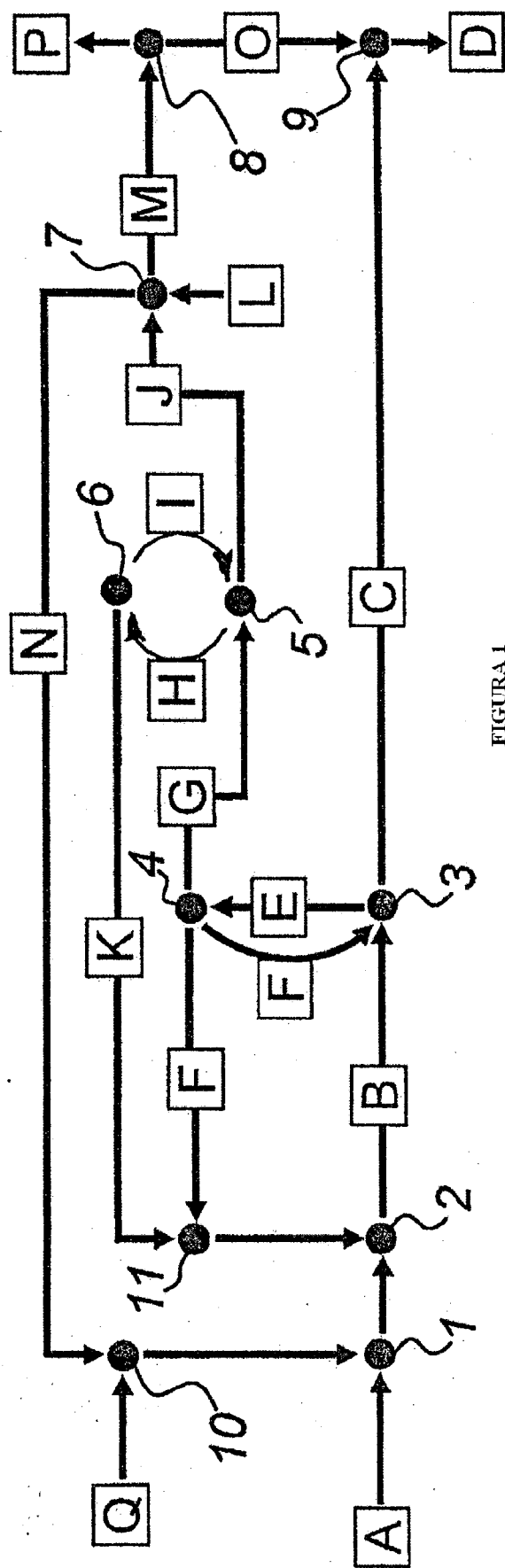
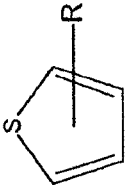
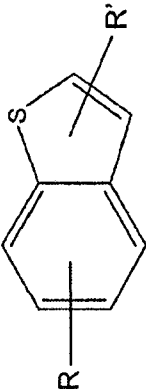
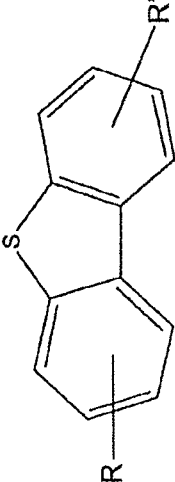
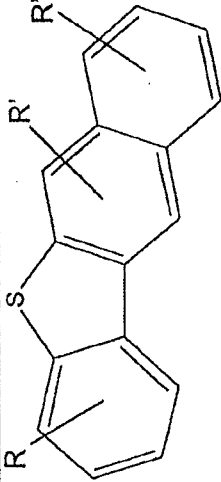


FIGURA 2

NOMBRE DE LA ESPECIE	ESTRUCTURA MOLECULAR	Bp (°F/°C)	PESO MOLECULAR
Mercaptanos	RSH	N/A	N/A
Sulfuros	RSR'	N/A	N/A
Disulfuros	RSSR'	N/A	N/A
Tiofenos		180/84	84
Indenzotiofenos		430/221	134
Benzosulfotiofenos		630/332	184
		700/371	234

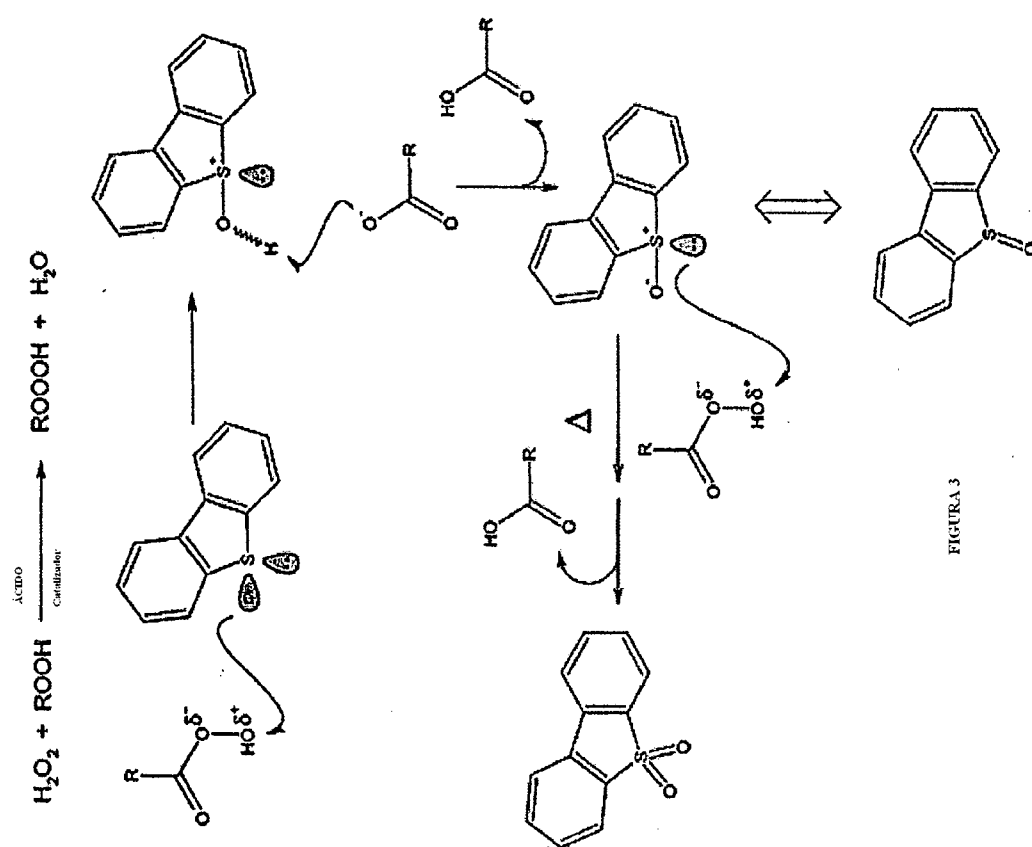
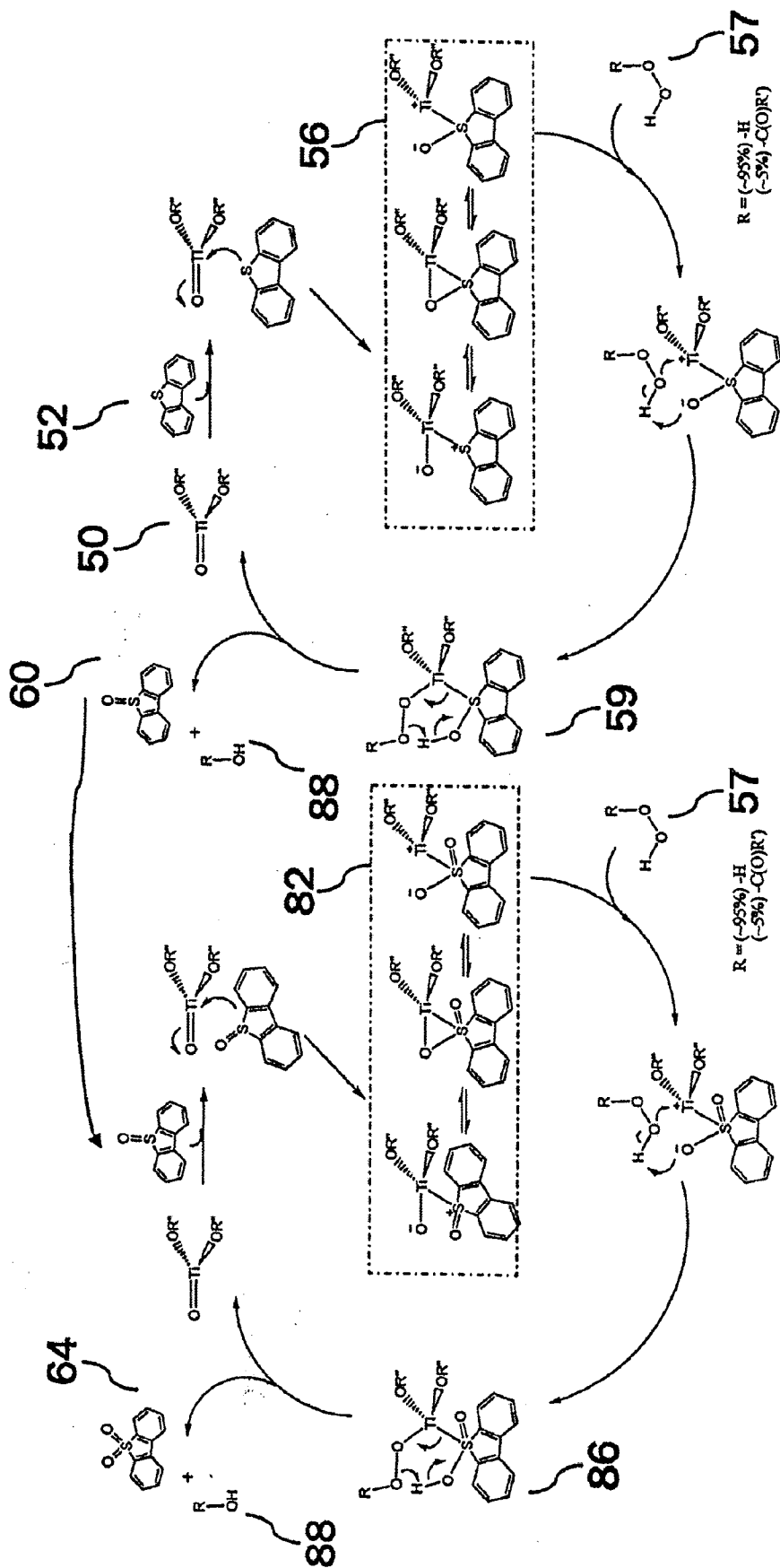


FIGURA 3

FIGURA 4



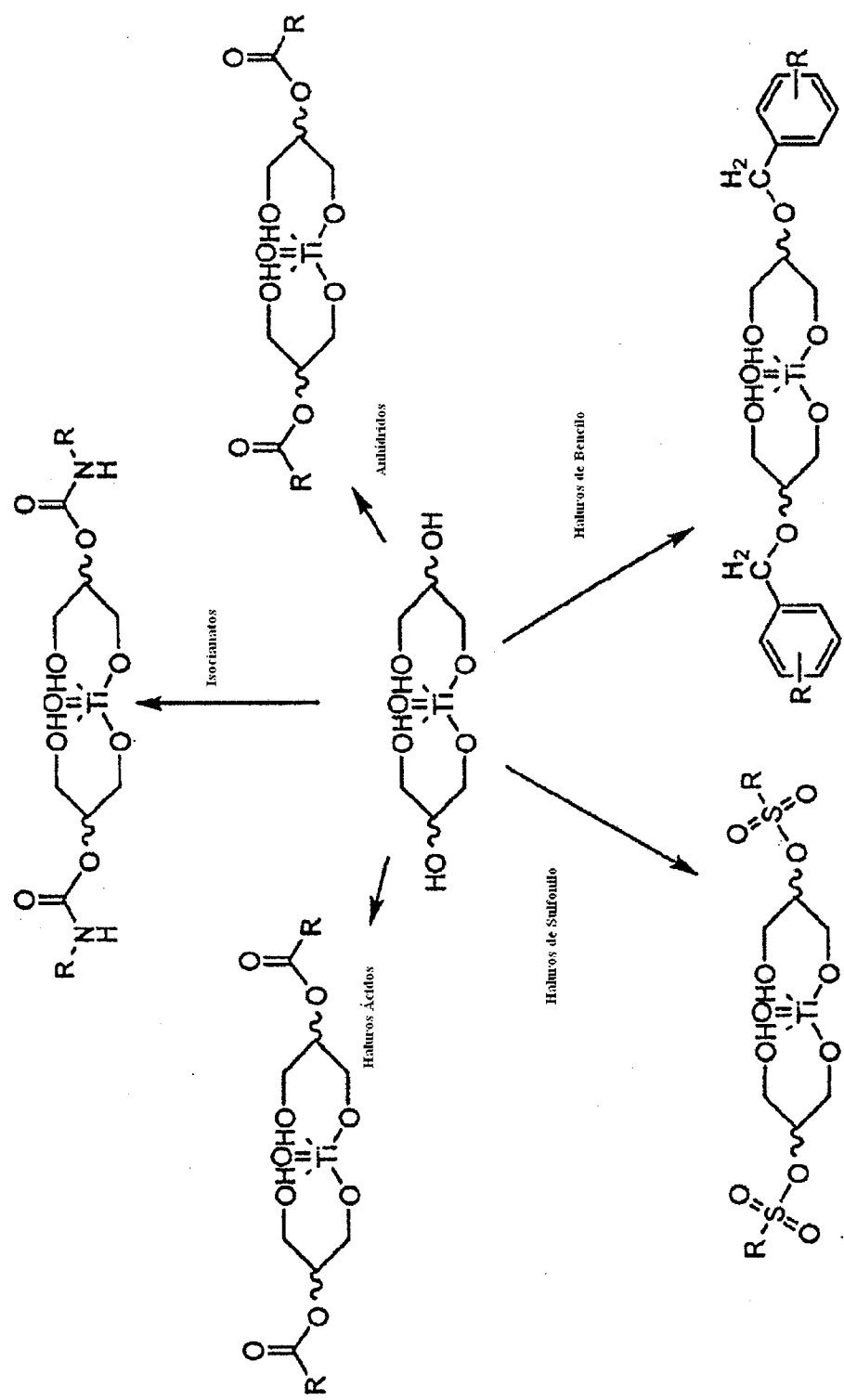
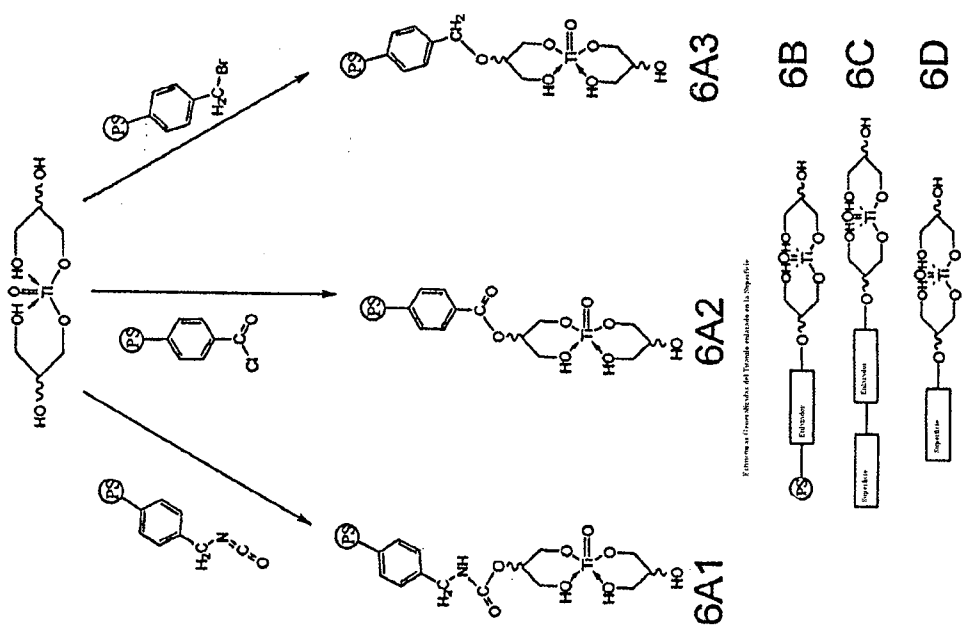


FIGURA 5

FIGURA 6



Il diagramma mostra la sintesi di vari composti a partire da un diolo di titanio centrale, $\text{HO-Ti(OH)}_2\text{-OH}$.

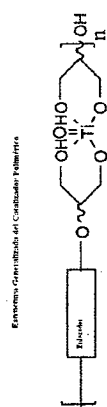


FIGURE 7

En los foros de la Superficie e Interiores

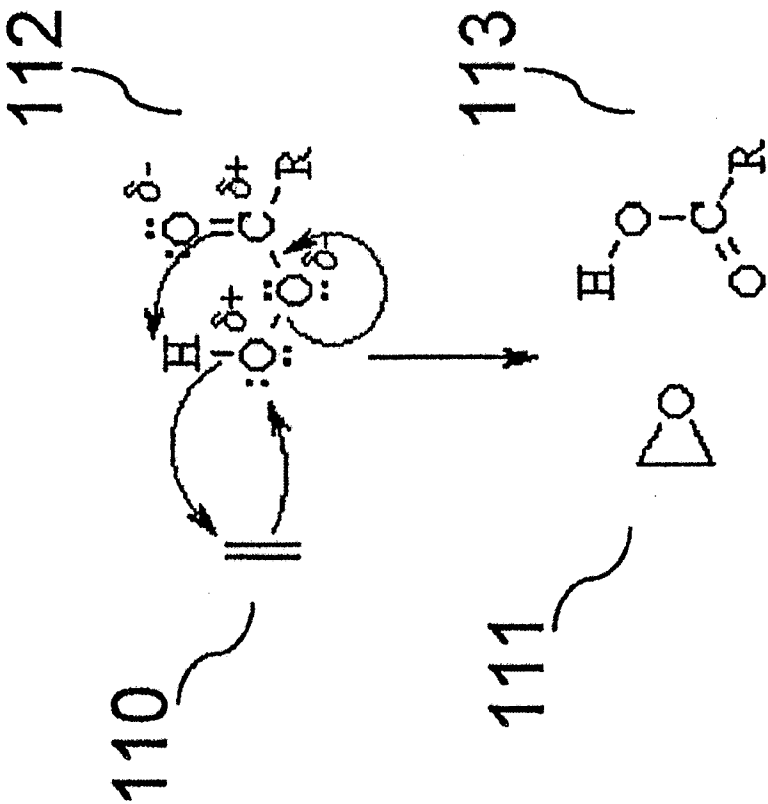


FIGURE 8

Reporte Integrado w ba



Figura 10. Una representación gráfica para el mecanismo de reacción de las olefinas con peróxidos.



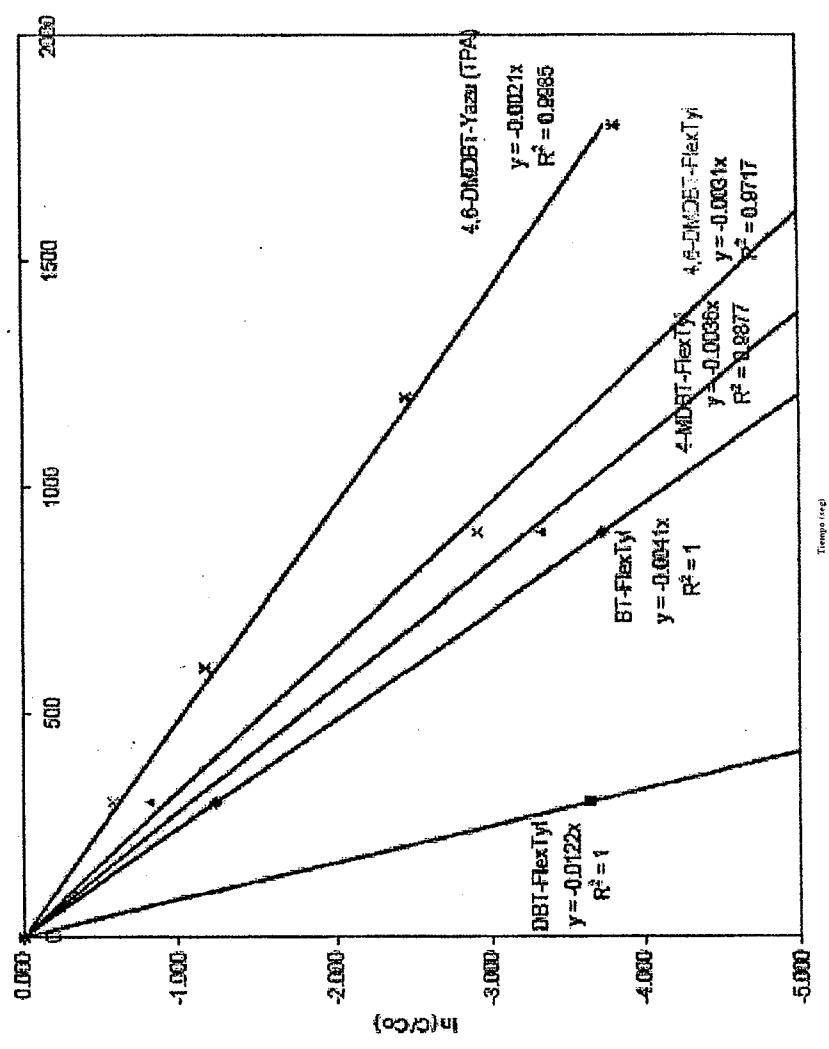


Figura 1. Puntos de Traslado de Oxidación de Benzotriénos (proporción 26:1 Oxidante:3,9:99 proporción 3:1:1 proporción ácido Acético:masa de ácido)

FIGURA 12

Medellín, 21 de octubre de 2010

Doctora

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

Jefe División de Nuevas Creaciones

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá D.C.

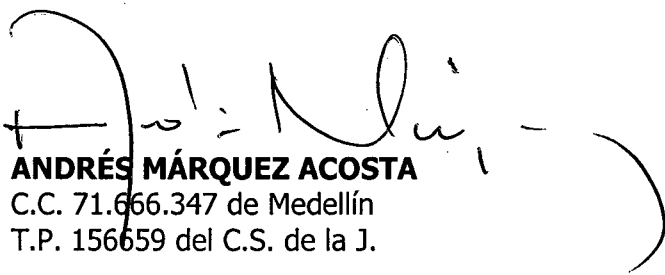
Referencia:

Traducción examen preliminar y patente

Trámite: Patente de Modelo de Utilidad – Fase nacional PCT
CATALIZADORES DE SULFOXIDACIÓN Y MÉTODOS Y SISTEMAS
PARA USAR LOS MISMOS
PCT/US2008/082095

ANDRÉS MÁRQUEZ ACOSTA, actuando como apoderado de la sociedad AUTERRA INC., presento solicitud de ingreso a fase nacional de la patente PCT de la referencia. Las traducciones del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA así como de la solicitud internacional al castellano han sido efectuadas y aportadas por el solicitante.

Atentamente,


ANDRÉS MÁRQUEZ ACOSTA
C.C. 71.666.347 de Medellín
T.P. 156659 del C.S. de la J.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

Date of mailing (day/month/year) 14 September 2010	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference APPL.6180PCT	
International application No. PCT/US2008/082095	International filing date (day/month/year) 31 October 2008

1. The following indications appeared on record concerning: ☒ the applicant ☐ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative	
Name and Address APPLIED NANOWORKS, INC. 9 University Place, Suite 331 Rensselaer, New York 12144 United States of America	State of Nationality US
	State of Residence US
	Telephone No.
	Facsimile No.
E-mail address	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning: ☒ the person ☒ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence	
Name and Address AUTERRA, INC. 10 Hermes Road Malta, New York 12020 United States of America	State of Nationality US
	State of Residence US
	Telephone No.
	Facsimile No.
E-mail address	
☐ Notifications by e-mail authorized	
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this Notification has been sent to: ☐ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned ☐ the International Searching Authority ☐ the elected Offices concerned ☐ the Authority(ies) specified for supplementary search ☐ other: ☐ the International Preliminary Examining Authority	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Telephone No. +41 22 338 XX XX

Destinatario:

ARLEN L. OLSEN
SCHMEISER, OLSEN & WATTS
22 CENTURY HILL DRIVE, SUITE 302
LATHAM, NY, 12110

PCT

OPINION ESCRITA DE LA ADMISNITRACION
ENCARGADA DE LA BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Regal 43 bis. 1 del PCT)

Fecha de expedicion
(dia/mes/año)20-mar-09

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario		Continuación de la tramitación
APPL. 6180PCT		Vease el punto 2
Solicitud Internacional No. PCT/US08/82095	Fecha de presentación internacional (dia/mes/año) 31 de octubre de 2008 (31.10.2008)	Fecha de prioridad (dia/mes/año) 26 de marzo de 2008 (26.03.2008)
Clasificacion Internacional de Patentes (CIP) o a la vez clasificacion nacional e CIP CIP (8) - C10G 27/1 (2009.01) USPC - 208/208R; 208/299		
Solicitante APPLIED NANOWORKS, INC.		

1. La presente opinión contiene indicaciones relativas a los puntos siguientes:
- ☒ Recuadro I

Base la opinión
- ☐ RecuadroII

Prioridad
- ☐ Recuadro III

No formulación de opinion sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial
- ☒ Recuadro IV

Falta de unidad de invención
- ☒ Recuadro V

Declaración motivada según la regla 43bis.1.a)i) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación industrial ; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración
- ☐ Recuadro VI

Ciertos Documentos citados
- ☐ Recuadro VII

Defectos en la solicitud internacional
- ☒ Recuadro VIII

Observaciones relativas a la solicitud internacional

2. CONTINUACION DE LA TRAMITACIÓN

Si se hace una petición de examen preliminar internacional , esta opinión se considerará como una opinión escrita de la administración encargada del examen preliminar internacional ("IPEA") salvo en aquellos casos en los que el solicitante elija una Administración distinta a ésta y , la IPEA elegida haya notificado a la oficina internacional según lo previsto en la Regla 66.1bis(b) que las opiniones escritas de esta Administración encargada de la búsqueda internacional no serán consideradas como tales.

Si esta opinión es, como se indica más arriba, considerada como una opinión escrita de la IPEA, se invita al solicitante a que presente ante la IPEA una respuesta por escrito junto con modificaciones , en su caso, antes de la expiración del plazo de 3 meses a contar desde la fecha de envío del formulario PCT/ISA/220 o antes de la expiración del plazo de 22 meses a contar desde la fecha de prioridad, aplicándose el plazo que expire más tarde.

Para otras opciones, consultar el formulario PCT/ISA/220.

3. Para más detalles, ver las notas del formulario PCT/ISA/220.

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional. Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax: 571-273-201	Fecha en la que se ha concluido efectivamente esta opinion 16 de marzo de 2009 (16.03.2009)	Funcionario autorizado Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCTOSP: 571-272-7774
--	--	--

**OPINION ESCRITA DE LA ADMINISTRACION
ENCARGADA DE LA BUSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud Internacional No.

PCT/US08/82095

Recuadro I Base de la opinion

1. Por lo que respecta al **idioma** se ha establecido sobre la base de:

- ☒ La solicitud internacional en el idioma en el cual se depositó
- ☐ Una traducción de la solicitud original al _____, que es el idioma de una traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (deгүй la Regla 12.3.a) y 23.1.b))

2. ☐ Esta opinión se ha establecido teniendo en cuenta la rectificación de un error evidente autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Regla 43 bis. 1a)).

3. En lo que se refiere a las secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos divulgadas en la solicitud internacional necesarias para la invención reivindicada, esta opinión se ha establecido sobre la base de una lista de consecuencias presentada o entregada:

a.
Medios

- ☐ en papel
- ☐ en formato electrónico

b. Cuando

- ☐ en la solicitud internacional tal y como se presentó
- ☐ presentando junto con la solicitud internacional en formato electrónico
- ☐ presentando posteriormente a esta Administración a los fines de la búsqueda

4. ☐ Además, en caso de que se haya presentado más de una versión o copia de una lista de secuencias y/o talas relacionadas con ella, se ha entregado la declaración requerida de que la información contenida en las copias subsiguientes o adicionales es idéntica a la de la solicitud tal y como se presentó o no va más allá de lo presentado inicialmente.

5. Comentarios adicionales:

Casilla Nr. IV Ausencia de unidad de invención

1.

☐

En respuesta a la invitación (Forma PCT/ISA/206) de pagar tasas adicionales, el solicitante ha, en el término de tiempo aplicable:

☐ Pagado las tasas adicionales

☐ Pagado las tasas adicionales con protesta y, cuando aplicable, las tasas de protesta

☐ Pagado las tasas adicionales con protesta pero sin el pago de las tasas de protesta

☒ No pagado las tasas adicionales

2.

☐

Esta Autoridad ha encontrado que el requerimiento de unidad de invención no se cumple y ha determinado no invitar al solicitante al pago de tasas adicionales.

3.

Esta Autoridad considera que el requerimiento de la unidad de invención conforme las Reglas 13.1, 13.2 y 13.3 está:

☐ Cumplido

☒ No cumplido por las siguientes razones:

Esta solicitud contiene las siguientes invenciones o grupos de invenciones que no están relacionadas de manera tal que formen un concepto inventivo general conforme la Regla PCT 13.1. Con el fin de que todas las invenciones sean examinadas, se deben pagar las tasas de examinación pertinentes.

Grupo I: Reivindicaciones 1-10, 18-25 se refieren a un método de sulfoxidación que usa un catalizador que comprende un compuesto metálico y un oxidante.

Grupo II: Reivindicaciones 11-17 se refieren a una composición del catalizado polimérico preparada por la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(polio)oxotitanio(IV), en el cual Q y Q' cada uno independientemente comprende: Isocianato, anhídrido, halogenuro de sulfonilo, halogenuro de bencilo, halogenuro de ácido carboxílico, halogenuro de ácido fosforílico, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OR pendiente del catalizador, y donde R comprende un grupo de enlace.

Grupo III: Reivindicaciones 26-44 se refieren a un proceso de sulfoxidación usando un catalizador, un oxidante y un fluido prótico polar.

Las invenciones identificadas como Grupos I-III no se relacionan como un único concepto inventivo general según la regla PCT 13.1 porque según la regla PCT 13.2 no tienen las mismas o las correspondientes características técnicas por las siguientes razones:

Grupos II y III no incluyen el concepto inventivo de un compuesto metálico en el catalizador del Grupo I.

Grupos I y III no incluyen el concepto inventivo de una composición del catalizador polimérico preparada por la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(polio)oxotitanio(IV) del grupo II.

Grupos I-II no incluyen el concepto inventivo de un fluido prótico polar del Grupo III.

El elemento común de un proceso de sulfoxidación usando un catalizador y un oxidante de todos los grupos se encuentra en US 5,637,739 A de Jacobsen et al.(col 2, n 17-59), por lo tanto no hace una contribución unificadora sobre el previo estado de la técnica.

Ninguno de estos elementos técnicos es común con los otros grupos, ni corresponden a un elemento técnico especial presente en otros grupos. Por lo tanto, no hay unidad de invención.

4.

Por consiguiente, esta opinión se refiere a las siguientes partes de la aplicación internacional:

☐ Todas las partes

☒ Las partes relacionadas con las reivindicaciones número: 1-10; 13-25

Formulario PCT/ISA/237 (Casilla Nr. IV) (Abril 2007)

OPINIÓN ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

NR. DE APLICACIÓN
INTERNACIONAL
PCT/US08/2095

Casilla Nr. V Declaración motivada según la Regla 43 bis.1.a)i) sobre la novedad, la actividad inventiva y la aplicación		
1. Declaración		
Novedad	Reivindicaciones _____ 1-10 y 13-25 _____	Sì
	Reivindicaciones _____ NINGUNA _____	NO
Actividad Inventiva	Reivindicaciones _____ NINGUNA _____	Sì
	Reivindicaciones _____ 1-10 y 13-25 _____	NO
Aplicación Industrial	Reivindicaciones _____ 1-10 y 13-25 _____	Sì
	Reivindicaciones _____ NINGUNA _____	NO
2. Citas y explicaciones:		
Reivindicaciones 1-10 y 13-25 no tienen unidad inventiva según el artículo PCT 33 (3) ya que son obvias según US 2006/180501 A1 de Da Silva et al. (de ahora en adelante .Da Silva) en vista de US 4,374,949 A de Massey et al (De ahora en adelante . Massey). Relativamente a las reivindicaciones 1 y 4-5 Da Silva indica que el método de sulfoxidación (resumen; para [0017]): contiene una cadena de hidrocarburo que incluye por lo menos un compuesto sulfuroso (para[0017]); que contiene un oxidante (para [0034]; [0009]); que contiene un catalizador que comprende un compuesto metálico representado por la fórmula general $MmOm(O)n$ (para[0023]-[0024], óxidos de metal); y contactando la cadena de hidrocarburo con el oxidante en presencia del catalizador, lo que resulta en la oxidación de por lo menos un compuesto sulfuroso (para[0023];[0017]). Da Silva no especifica puntualmente que el catalizador tiene la fórmula $MmOm(RO)n$, donde un grupo R orgánico está pegado de un titanio tetravalente. Sin embargo, Massey enseña un catalizador de organotitanio, donde los grupos orgánicos están pegados al titanio tetravalente (col 5, ln 16-40). Hubiera sido obvio para una persona versada en la materia el combinar estas referencias y modificar el catalizador de oxotitanio (IV) de Da Silva incorporando un grupo R como grupo de poliol como el glicerol para aislar el catalizador del grupo titanio del tipo $MmOm(RO)n$ porque dicho catalizador modificado tiene un grupo funcional como sitio reactivo y por lo tanto es un mejor catalizador. Con respecto a la reivindicación 2, Da Silva enseña el método para compuestos ulteriores: provee una fase de transferencia agente/solvente (para [0008]-[0009]) Con respecto a la reivindicación 3, Da Silva enseña el método por medio del cual la transferencia agente/solvente es seleccionada a partir del grupo que consiste de ácido acético, ácido fórmico, ácido octénico, ácido buténico, ácidos alifáticos de cadena larga, ácidos aromáticos con alquilo sustituido, otros líquidos próticos polares, y mezclas de los mismos (para [0008]-[0009]) Con respecto a la reivindicación 6, Da Silva enseña el método en el cual el método se realiza entre 20 grados Celsius y 90 grados Celsius (ver resumen) Con respecto a la reivindicación 7, Da Silva enseña que el método en el cual la concentración del catalizador es entre 100.00% y 0.00004% del peso respecto al azufre primario (para[0057]-[0058]) Con respecto a la reivindicación 8, Da Silva enseña el método de la reivindicación 1, en donde el catalizador se incorpora a un polímero (para [0026]) Con respecto a la reivindicación 9, Da Silva enseña el método en el cual el catalizador está ligado a una superficie de soporte (para [0023]) Con respecto a la reivindicación 10, Da Silva enseña el método en el cual se compone una superficie de soporte: un polímero orgánico, un óxido inorgánico o mezclas de éstos (para [0023]-[0026]) Con respecto a la reivindicación 13, Da Silva enseña el método en el cual el óxido inorgánico es seleccionado a partir de un grupo que se compone de silicatos, aluminatos, titanatos, independientemente o mezclas de los mismos (para [0026]) Con respecto a la reivindicación 14, ni Da Silva ni Massey enseñan el método en el cual un polímero orgánico se usa como matriz de soporte. Como Da Silva enseña el soporte polimérico inorgánico (para[0033] zeolita), hubiera sido obvio para una persona versada en la materia el usar materiales de soporte poliméricos orgánicos comúnmente usados que comprenden polistireno-co-divinilbenceno, que contiene funcionalidades químicas reactivas como Isocianato, anhídrido, halogenuro de sulfonilo, halogenuro de bencilo, halogenuro de ácido carboxílico, halogenuro de ácido fosforílico, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OR pendiente del catalizador basado en el requerimiento del catalizador por una razón específica. Con respecto a la reivindicación 15, Da Silva enseña el método donde el catalizador es un sólido en una forma seleccionada a partir de un grupo que consiste en un polímero, un complejo, un complejo cluster, una mezcla de isómeros, material nanodimensional y mezclas del mismo (para [0033], aluminosilicato como el zeolite). Con respecto a la reivindicación 16, Da Silva enseña el método en el cual la cadena de hidrocarburos que incluye por lo menos un compuesto sulfúrico se selecciona partir de un grupo que consiste en gasolina, diesel, gasolina de avión, gasolina pesada, gasolina pesada ácida cruda, o otros productos de refinería o intermediarios, y mezclas de los mismos (para[0036]). (ver continuación en casilla adicional)		

OPINIÓN ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

NR. DE APLICACIÓN
INTERNACIONAL
PCT/US08/2095

Casilla Nr. VIII Determinadas observaciones sobre la solicitud internacional

Se hacen las siguientes observaciones sobre la claridad de las reivindicaciones, descripción y figuras o sobre la cuestión si las reivindicaciones se suportan claramente en la descripción:
Reivindicaciones 1,18 y 21: R no está definido. Para completar este informe, se asumió que R es un grupo de enlace como el poliol.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To: ARLEN L. OLSEN SCHMEISER, OLSEN & WATTS 22 CENTURY HILL DRIVE, SUITE 302 LATHAM, NY 12110		Date of mailing (day/month/year) 20 MAR 2009
Applicant's or agent's file reference APPL.6180PCT		FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below
International application No. PCT/US 08/82095	International filing date (day/month/year) 31 October 2008 (31.10.2008)	Priority date (day/month/year) 26 March 2008 (26.03.2008)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC IPC(8) - C10G 27/10 (2009.01) USPC - 208/208R; 208/299		
Applicant APPLIED NANOWORKS, INC.		

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☒ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Date of completion of this opinion 16 March 2009 (16.03.2009)	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774
---	---	---

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 08/82095

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed.
 - ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing
 - ☐ contained in the international application as filed
 - ☐ filed together with the international application in electronic form
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.

PCT/US 08/82095

Box No. IV Lack of unity of invention

1. ☒ In response to the invitation (Form PCT/ISA/206) to pay additional fees the applicant has, within the applicable time limit:
- ☐ paid additional fees
- ☐ paid additional fees under protest and, where applicable, the protest fee
- ☐ paid additional fees under protest but the applicable protest fee was not paid
- ☒ not paid additional fees

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose not to invite the applicant to pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rule 13.1, 13.2 and 13.3 is

☐ complied with

☒ not complied with for the following reasons:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: claims 1-10 and 13-25 directed a sulfoxidation method using a catalyst comprising a metal compound and an oxidant.

Group II: claims 11-12 directed to a polymeric catalyst composition prepared by the reaction of Q-R-Q' with a bis(polyol)oxotitanium(IV) catalyst, wherein Q and Q' each independently comprise an isocyanate, anhydride, sulfonyl halide, benzyl halide, carboxylic acid halide, phosphoryl acid halide, silyl chloride, or any chemical functionality capable of reacting with the -OR pendant group of the catalyst, and wherein R comprises a linking group

Group III: claims 26-44 directed to a sulfoxidation process using a catalyst, an oxidant and a polar protic fluid.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding technical features for the following reasons:

Groups II and III do not include the inventive concept of a metal compound in the catalyst of Group I.

Groups I and III do not include the inventive concept a polymeric catalyst composition prepared by the reaction of Q-R-Q' with a bis(polyol)oxotitanium(IV) catalyst of Group II.

Groups I-II do not include the inventive concept of polar protic fluid of Group III.

The common feature of a sulfoxidation process using a catalyst and an oxidant of all the groups is taught by US 5,637,739 A to Jacobsen et al. (col 2, ln 17-59), and therefore fails to make a unifying contribution over the prior art.

None of these technical features are common to the other groups, nor do they correspond to a special technical feature in the other groups. Therefore, unity of invention is lacking.

4. Consequently, this opinion has been established in respect of the following parts of the international application:

☐ all parts

☒ the parts relating to claims Nos. 1-10, 13-25

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY		International application No. PCT/US 08/82095																						
Box No. V	Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement																							
1. Statement <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"><tr><td rowspan="2" style="width: 30%; text-align: center; vertical-align: top;">Novelty (N)</td><td style="width: 10%; text-align: center;">Claims</td><td style="width: 40%; border-bottom: 1px solid black;">1-10 and 13-25</td><td style="width: 20%; text-align: center;">YES</td></tr><tr><td style="text-align: center;">Claims</td><td style="border-bottom: 1px solid black;">NONE</td><td style="text-align: center;">NO</td></tr><tr><td rowspan="2" style="text-align: center; vertical-align: top;">Inventive step (IS)</td><td style="text-align: center;">Claims</td><td style="border-bottom: 1px solid black;">NONE</td><td style="text-align: center;">YES</td></tr><tr><td style="text-align: center;">Claims</td><td style="border-bottom: 1px solid black;">1-10 and 13-25</td><td style="text-align: center;">NO</td></tr><tr><td rowspan="2" style="text-align: center; vertical-align: top;">Industrial applicability (IA)</td><td style="text-align: center;">Claims</td><td style="border-bottom: 1px solid black;">1-10 and 13-25</td><td style="text-align: center;">YES</td></tr><tr><td style="text-align: center;">Claims</td><td style="border-bottom: 1px solid black;">NONE</td><td style="text-align: center;">NO</td></tr></table>				Novelty (N)	Claims	1-10 and 13-25	YES	Claims	NONE	NO	Inventive step (IS)	Claims	NONE	YES	Claims	1-10 and 13-25	NO	Industrial applicability (IA)	Claims	1-10 and 13-25	YES	Claims	NONE	NO
Novelty (N)	Claims	1-10 and 13-25	YES																					
	Claims	NONE	NO																					
Inventive step (IS)	Claims	NONE	YES																					
	Claims	1-10 and 13-25	NO																					
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10 and 13-25	YES																					
	Claims	NONE	NO																					
2. Citations and explanations: Claims 1-10 and 13-25 lack an inventive step under PCT Article 33 (3) as being obvious over US 2006/0180501 A1 to Da Silva et al. (hereafter .Da Silva.) in view of US 4,374,949 A to Massey et al. (hereafter .Massey.). Regarding claims 1 and 4-5, Da Silva teaches the sulfoxidation method comprising (abstract; para [0017]): providing a hydrocarbon stream including at least one sulfur compound (para [0017]); providing an oxidant (para [0034]; [0009]); providing a catalyst comprising a metal compound represented by the general formula MmOm(O)n (para [0023]-[0024], metal oxides); and contacting the hydrocarbon stream with the oxidant in the presence of the catalyst, resulting in the oxidation of the at least one sulfur compound (para [0023]; [0017]). Da Silva does not specifically teach the catalyst has the formula MmOm(RO)n, wherein an organic R group attached to tetravalent titanium. However, Massey teaches organotitanium catalyst wherein the organic groups are attached to the tetravalent titanium (col 5, ln 16-40). It would have been obvious to one of skill in the art to combine these references and modify Da Silva's oxotitanium (IV) catalyst by incorporating an R group as polyol group such as glycerol in order to isolate organo titaniumoxo catalyst of the type MmOm(RO)n because such modified catalyst has functional group as reactive site, and therefore a better catalyst. Regarding claim 2, Da Silva teaches the method further comprising: providing a phase transfer agent/solvent (para [0008]-[0009]). Regarding claim 3, Da Silva teaches the method wherein the phase transfer agent/solvent is selected from the group consisting of acetic acid, formic acid, propanoic acid, octenoic acid, butenoic acid, long chain aliphatic acids, alkyl substituted aromatic acids, other polar protic liquids, and mixtures thereof (para [0008]-[0009]). Regarding claim 6, Da Silva teaches the method wherein the method is carried out between 20 degrees Celsius and 90 degrees Celsius (abstract). Regarding claim 7, Da Silva teaches the method wherein the concentration of the catalyst is between 100.00% and 0.00004% by weight with respect to elemental sulfur (para [0057]-[0058]). Regarding claim 8, Da Silva teaches the method of claim 1 wherein the catalyst is incorporated within a polymer (para [0026]). Regarding claim 9, Da Silva teaches the method wherein the catalyst is bound to a support surface (para [0023]). Regarding claim 10, Da Silva teaches the method wherein the support surface comprises: an organic polymer, an inorganic oxide, or mixtures thereof. (para [0023]; [0026]). Regarding claim 13, Da Silva teaches the method wherein the inorganic oxide is selected from the group consisting of silicates, aluminates, titanates, independently and/or mixtures thereof. (para [0026]). Regarding claim 14, neither Da Silva nor Massey teaches the method wherein the organic polymer is used as support matrix. Since Da Silva teaches inorganic polymer support (para [0033], zeolite), it would have been obvious to one of skill in the art to use commonly used organic polymeric support materials comprising Polystyrene-co-divinylbenzene, containing reactive chemical functionalities comprising, isocyanates, anhydrides, sulfonyl halides, benzyl halides, carboxylic acid halides, phosphoryl acid halides, silyl chlorides, or any chemical functionality capable of reacting with the .OR pendant group of the catalyst based on the catalyst requirement for a specific reaction. Regarding claim 15, Da Silva teaches the method wherein the catalyst is a solid in a form selected from the group consisting of a polymer, a complex, a cluster complex, a mixture of isomers, a nanodimensional material, and mixtures thereof. (para [0033], aluminosilicate such as zeolite). Regarding claim 16, Da Silva teaches the method wherein the hydrocarbon stream including at least one sulfur compound is selected from a group consisting of gasoline, diesel fuel, jet oil, heavy oil, heavy sour crude oil, other refinery products and intermediates, and mixtures thereof. (para [0036]). (please see continuation in supplemental box)																								

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US 08/82095

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
Claims 1, 18 and 21: R is not defined. For completing this report, it was assumed that R is a linking group such as polyol

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 08/82095

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of:
Box V.2 (Citations and Explanations):

Regarding claim 17, Da Silva teaches the method wherein the oxidant is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, oxygen, trioxigen, air, permanganate compounds, nitrous oxide, and mixtures thereof and different forms thereof. (para [0034]).

Regarding claims 18-20, see the discussion set forth above as to claim 1. Further, Da Silva does not specifically teach the catalyst and oxidant are dissolved in the phase transfer agent/solvent. It would have been obvious to one of skill in the art to dissolve the catalyst/oxidant in the solvent medium (phase transfer agent) in order to get more efficient result in terms of product selectivity.

Regarding claims 21-23, Da Silva teaches the sulfoxidation method comprising (abstract; para [0017]): introducing a hydrocarbon stream including at least one sulfur compound into a reaction system, the hydrocarbon stream including at least one sulfur compound including at least one sulfur compound (para [0017]; [0013]); introducing a phase transfer agent/solvent into the reaction system so that a mixture is formed (para [0044]; [0048]); introducing a catalyst into the reaction system, the catalyst comprising a metal complex represented by the general formula $MmOm(O)_n$ (para [0023]-[0024], metal oxides); introducing an oxidant into the reaction system such that the catalyst catalyzes an oxidation reaction between the oxidant and the at least one sulfur compound (para [0023]; [0017]); and separating the at least one oxidized sulfur compound from the reaction system, the at least one oxidized sulfur compound being dissolved in the phase transfer agent/solvent (abstract; para [0015]; [0017]). Da Silva does not specifically teach the catalyst has the formula $MmOm(RO)_n$, wherein an organic R group attached to tetravalent titanium. However, Massey teaches organotitanium catalyst wherein the organic groups are attached to the tetravalent titanium (col 5, ln 16-40). It would have been obvious to one of skill in the art to combine these references and modify Da Silva's oxotitanium (IV) catalyst by incorporating an R group as polyol group such as glycerol in order to isolate organo titaniumoxo catalyst of the type $MmOm(RO)_n$ because such modified catalyst has functional group as reactive site, and therefore a better catalyst.

Regarding claim 24, Da Silva teaches the method wherein the catalyst is bound to a support surface (para [0023]).

Regarding claim 25, Da Silva teaches the method wherein the support surface comprises an organic polymer, an inorganic oxide, or mixtures thereof. (para [0023]; [0026]).

Claims 1-10 and 13-25 have industrial applicability as defined by PCT Article 33(4) because the subject matter can be made or used in industry.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

Remitente: LA ADMINISTRACIÓN ENCARGADA
DE LA BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Destinatario: ARLEN L. OLSEN SCHMEISER, OLSEN & WATTS 22 CENTURY HILL DRIVE, SUITE 302 LATHAM, NY 12110	PCT NOTIFICACIÓN DE LA TRANSMISIÓN DEL INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL Y DE LA OPINIÓN ESCRITA DE LA ADMINISTRACIÓN ENCARGADA DE LA BÚSQUEDA INTERNACIONAL, O DE LA DECLARACIÓN (Regla 44.1 del PCT)
	Fecha de expedición (día/mes/año)
Referencia del expediente del solicitante o del mandatario: APPL. 6180PCT	PARA CONTINUAR LA TRAMITACIÓN Véanse los puntos 1 y 4
Solicitud internacional No. PCT/US08/82095	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 31 DE OCTUBRE DE 2008 (31.10.2008)
Solicitante APPLIED NANOWORKS, INC.	
1. ☒ Se notifica al solicitante que el informe de búsqueda internacional y la opinión escrita de la administración encargada de la búsqueda internacional se han elaborado y que se transmiten adjuntos. Presentación de modificaciones y de una declaración, según el Artículo 19: El solicitante tiene derecho, si así lo desea, a modificar las reivindicaciones de la solicitud internacional (ver la Regla 46): ¿Cuándo? El plazo para la presentación de dichas modificaciones es, normalmente, de dos meses desde la fecha de la transmisión del informe de búsqueda internacional. ¿Dónde? Directamente ante la Oficina Internacional de la OMPI 34, Chemin des Colombettes 1211 Ginebra 20, Suiza Fax No: (41-22) 338.82.70 En las notas de la hoja adjunta, figuran instrucciones más detalladas 2. ☐ Se notifica al solicitante que no se elaborará el informe de búsqueda internacional y que la declaración a tal efecto en virtud del Artículo 17.2 a), y la opinión escrita de la Administración encargada de la búsqueda internacional se adjuntan a esta notificación. 3. ☐ 4. ☐ Con relación a cualquier protesta que pudiera formularse, de conformidad con la Regla 40.2, respecto del pago de una o más tasas adicionales, se notifica al solicitante que: 5. ☐ La protesta, así como la decisión relativa a la misma, han sido remitidas a la Oficina Internacional conjuntamente con la petición del solicitante de que los textos de la protesta y la decisión en cuestión sean notificados a las oficinas designadas. ☐ No ha sido adoptada aún decisión alguna sobre la protesta; el solicitante será notificado en cuanto se adopte. 6. Actuación/es posterior/es: Se recuerda al solicitante que: La Oficina Internacional publicará la solicitud internacional lo antes posible después de haber transcurrido 18 meses desde la fecha de prioridad. Si el solicitante desea evitar o diferir la publicación, deberá hacer llegar a la Oficina Internacional una declaración de retirada de la solicitud internacional o de la reivindicación de prioridad, de conformidad con las Reglas 90 bis.1 y 90bis.3, respectivamente, antes de finalizar los preparativos técnicos de la publicación internacional. El solicitante podrá enviar a la Oficina Internacional comentarios a la opinión escrita de la Administración encargada de la búsqueda internacional. La Oficina internacional enviará copia de tales comentarios a todas las oficinas designadas a menos que se establezca o se haya establecido un informe de examen preliminar internacional. Estos comentarios se pondrán a disposición del público pero no antes de la expiración del plazo de 30 meses desde la fecha de prioridad. En el plazo de 19 meses a contar desde la fecha de prioridad, pero únicamente en lo relativo a algunas oficinas designadas, el solicitante deberá cumplir en un plazo de 20 meses a contar desde la fecha de prioridad con los actos prescritos para la entrada en la fase nacional ante esas oficinas designadas. En lo que respecta a otras oficinas designadas, el plazo de 30 meses (o más) se aplicará igualmente aunque no se haya presentado una petición de examen preliminar internacional en el plazo de 19 meses. Véase el anexo al formulario PCT/IB/301 y, para más detalles en cuanto a los plazos aplicables, oficina por oficina, véase la <i>Guía del solicitante PCT</i>, capítulos nacionales.	
Nombre y dirección postal de la ISA/US Mail Shop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia, 22313-1450 Fax Nr. 571-273-3201	Funcionario autorizado Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

 NR. DE APLICACIÓN
INTERNACIONAL
PCT/US08/2095

Casilla No. II Observaciones según las cuales algunas reivindicaciones no pudieron ser objeto de búsqueda (continuación del ítem 2 de la primera página)

Este informe de búsqueda internacional no se realizó relativamente a determinadas reivindicaciones conforme el artículo 17(2)(a) por las siguientes razones:

1. ☐ Número de reivindicaciones:
Porque se refieren a un objeto que esta Autoridad no debe buscar, en concreto:

2. ☐ Número de reivindicaciones:
Porque se refieren a partes de la aplicación internacional que no cumplen con los requerimiento prescritos de manera que no se puede realizar una búsqueda internacional significativa, en particular:

3. ☐ Número de reivindicaciones:
Porque son reivindicaciones dependientes y no están redactadas conforme las frases segunda y tercera de la Regla 6.4(a).

Casilla No. III Observaciones según las cuales no hay unidad de invención (continuación del ítem 3 de la primera página)

La Autoridad de Búsqueda Internacional encontró múltiples inventos en esta aplicación internacional, a seguir: (ver la página siguiente)

1. ☐ Como todas las tasas de búsqueda adicionales fueron pagadas a tiempo por el solicitante, este informe de búsqueda internacional cubre todas las reivindicaciones susceptibles de búsqueda.
2. ☐ Todas las reivindicaciones susceptibles de búsqueda se buscaron sin un esfuerzo que justifique tasas adicionales, esta Autoridad no solicitó el pago de tasas adicionales.
3. ☐ Como sólo algunas de las tasas necesarias fueron pagadas a tiempo por el solicitante, este informe de búsqueda cubre sólo esas reivindicaciones para las cuales se pagaron las tasas, en concreto:

4. ☒ Ninguna de las tasas de búsqueda adicionales fue pagada a tiempo por el solicitante. Por consiguiente, este informe de búsqueda internacional se limita a la invención que primero se menciona en las reivindicaciones; cubre las reivindicaciones número:
1-10; 13-25

Nota sobre Protesta:

- ☐ Las tasas de búsqueda adicionales fueron acompañadas por una protesta del solicitante y, donde pertinente, por el pago de una tasa de protesta.
- ☐ Las tasas de búsqueda adicionales fueron acompañadas por la protesta del solicitante pero la tasa de protesta relativa no se pagó en el tiempo especificado en la invitación.
- ☐ El pago de las tasas de búsqueda adicionales no fue acompañado por una protesta.

Continuación de la casilla III:

Esta solicitud contiene las siguientes invenciones o grupos de invenciones que no están relacionadas de manera tal que formen un concepto inventivo general conforme la Regla PCT 13.1. Con el fin de que todas las invenciones sean examinadas, se deben pagar las tasas de examinación pertinentes.

Grupo I: Reivindicaciones 1-10, 18-25 se refieren a un método de sulfoxidación que usa un catalizador que comprende un compuesto metálico y un oxidante.

Grupo II: Reivindicaciones 11-17 se refieren a una composición del catalizado polimérico preparada por la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV), en el cual Q y Q' cada uno independientemente comprende: Isocianato, anhídrido, halogenuro de sulfonilo, halogenuro de bencilo, halogenuro de ácido carboxílico, halogenuro de ácido fosforílico, cloruro de sililo, o cualquier funcionalidad química capaz de reaccionar con el grupo -OR pendiente del catalizador, y donde R comprende un grupo de enlace.

Grupo III: Reivindicaciones 26-44 se refieren a un proceso de sulfoxidación usando un catalizador, un oxidante y un fluido prótico polar.

Las invenciones identificadas como Grupos I-III no se relacionan como un único concepto inventivo general según la regla PCT 13.1 porque según la regla PCT 13.2 no tienen las mismas o las correspondientes características técnicas por las siguientes razones:

Grupos II y III no incluyen el concepto inventivo de un compuesto metálico en el catalizador del Grupo I.

Grupos I y III no incluyen el concepto inventivo de una composición del catalizador polimérico preparada por la reacción de Q-R-Q' con un catalizador bis(poliol)oxotitanio(IV) del grupo II.

Grupos I-II no incluyen el concepto inventivo de un fluido prótico polar del Grupo III.

El elemento común de un proceso de sulfoxidación usando un catalizador y un oxidante de todos los grupos se encuentra en US 5,637,739 A de Jacobsen et al.(col 2, n 17-59), por lo tanto no hace una contribución unificadora sobre el previo estado de la técnica.

Ninguno de estos elementos técnicos es común con los otros grupos, ni corresponden a un elemento técnico especial presente en otros grupos. Por lo tanto, no hay unidad de invención.

TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES

PCT

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

(Artículo 18 y Reglas 43 y 44 del PCT)

Referencia del expediente del solicitante o del mandatario APPL.6180PCT	PARA CONTINUAR LA TRAMITACIÓN Ver Formulario PCT/ISA/220 y, en su caso el punto 5 de esta hoja	
Solicitud internacional No. PCT/US08/82095	Fecha de presentación internacional (día/mes/año) 31 de octubre de 2008 (31.10.2008)	Fecha de prioridad (la más antigua) (día/mes/año) 26 de marzo de 2008 (26.03.2008)

Solicitante:

APPLIED NANOWORKS, INC

El presente informe de búsqueda internacional, elaborado por esta Administración encargada de la búsqueda internacional, se transmite al solicitante, conforme al Artículo 18. Se remite una copia del mismo a la Oficina Internacional

Este informe de búsqueda internacional comprende un total de 4 hojas.

☐ Se adjunta una copia de cada uno de los documentos del estado citados en el informe

1. Base del informe

a. En lo que se refiere al idioma, la búsqueda internacional se ha realizado sobre la base de:

☒ la solicitud en el idioma en el que se presentó

☐ una traducción de la solicitud al _____, que es el idioma de la traducción proporcionada a los fines de la búsqueda internacional (Reglas 12.3.a) y 23.1b))

b. ☐ Este informe búsqueda internacional se ha realizado teniendo en cuenta la rectificación de un error evidente autorizado por o notificado a esta Administración según la Regla 91 (Regla 43.6bis.a)).

c. ☐ En lo que se refiere a las secuencias de nucleótidos y/o de aminoácidos divulgadas en la solicitud internacional, véase Recuadro I

2. ☐ Se estima que algunas reivindicaciones no pueden ser objeto de búsqueda (ver Recuadro II).

3. ☒ Falta unidad de invención (ver Recuadro III).

4. Con respecto al título:

☒ el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante

☐ el texto ha sido establecido por esta Administración con la siguiente redacción:

5. Con respecto al resumen,

☒ el texto se aprueba según fue remitido por el solicitante

☐ el texto (reproducido en el Recuadro IV) ha sido establecido por esta Administración de conformidad con la Regla 38.2). El solicitante puede presentar observaciones a esta Administración en el plazo de un mes a contar desde la fecha de expedición del presente informe de búsqueda internacional.

6. Con respecto a los dibujos,

a. la figura de los dibujos a publicar junto con el resumen es la Figura No. 11

☒ propuesta por el solicitante.

☐ propuesta por esta Administración, por no haber propuesto el solicitante ninguna figura

☐ propuesta por esta Administración, por caracterizar mejor, esta figura, la invención

b. ☐ no debe publicarse ninguna figura.

PCT/ISA/210 (primera página) (Abril 2007)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL		NR. DE APLICACIÓN INTERNACIONAL PCT/US08/2095
A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD IPC(8) - C10G 27/10 (2009.01) USPC - 208/208R; 208/299 De acuerdo con la clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP		
B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA		
Documentación mínima buscada (sistemas de clasificación seguido de los símbolos de clasificación) USPC: 208/208R; 208/299		
Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda		
Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) USTPO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google Patent, Google Scholar; Palabras claves utilizadas oxitanio o titanio, desulfurización, sulfoxidación, polior, glicerol, glicol, polímero, supported catalyst acetic or succinic or butenoic or formic, oxidant or air or oxigen or perioxide		
C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para reivindicaciones No.
Y	US 2006/010501 A1 (Da Silva et al.), 17 de agosto de 2006 (17.08.2006) entero documentO, en especial el resumen; para[0008]-[0009]; [0017]; [0023]- [0024]; [0026]; [0033]-[0034]; [0036]; [0057]-[0058]	1-10 y 13-25
Y	US 4,374,949 A (Massey et al.) 22 de febrero de 1983 (22.02.1983) especialmente col 5, ln 16-40	1-10 y 13-25
A	US 5,637,739 A (Jacobsen et al.) 10 de junio de 1997 (10.06.1997) el documento entero	1-10 y 13-25
☐ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos ☐		
Categorías especiales de documentos citados: "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante. "E" solicitud de patente o de patente anterior publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior "L" prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de una razón especial (como la indicada) "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización a una exposición o a cualquier otro medio ""P" documento presentado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada. "T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención "X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado "Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación Resulta evidente para un experto en la materia "&"documento que forma parte de la misma familia de patentes		
Fecha de la terminación de la búsqueda internacional 16 de marzo de 2009 (16.03.2009)	Fecha de envío del informe de búsqueda internacional 20-mar-09	
Nombre y dirección de envío de la ISA/US Mail Stop PCT; Attn: ISA/US, Commissioner for patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Fax: 571-273-3201	Examinador autorizado: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774	

OPINIÓN ESCRITA DE LA
AUTORIDAD DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

NR. DE APLICACIÓN
INTERNACIONAL
PCT/US08/2095

Casilla adicional

En caso de que cualquiera de las casillas anteriores no haya sido suficiente:

Continuación de:

Casilla V.2 (Citas y explicaciones)

Con respecto a la reivindicación 17, Da Silva enseña el método en el que el oxidante es seleccionado a partir de un grupo que consiste en peróxido de hidrógeno , hipoclorita de sodio, trióxigeno, aire, compuestos de permanganato, y mezclas de los mismos y diferentes formas de los mismos (para[0034])

Con respecto a las reivindicaciones 18-20, ver la discusión planteada en la reivindicación 1. Además, Da Silva no enseña específicamente que el catalizador y el oxidante están disueltos en la fase de transferencia agente/solvente. Hubiera sido obvio para alguien versado en la materia el disolver el catalizador/oxidante en el solvente medio (agente de fase de transferencia) para obtener resultados más eficientes en términos de selectividad del producto.

Con respecto a las reivindicaciones 21-23, Da Silva enseña un método de sulfoxidación que comprende (resumen, para [0017]): Introduciendo una cadena de hidrocarburos incluyendo por lo menos un compuesto sulfúrico en un sistema de reacción , la cadena de hidrocarburos incluye por lo menos un compuesto de azufre en el sistema de reacción (para[0017];[0013]), introduciendo una fase de transferencia agente/solvente al sistema de reacción de manera que se forme una mezcla (para[0044];[0048]); introduciendo un catalizador al sistema de reacciónel catalizador comprende un complejo metálico representado por la fórmula $MmOm(O)n$ (para[0023];[0024], óxidos de metal); introduciendo un oxidante al sistema de reacción de manera que el catalizador cataliza una reacción de oxidación entre el oxidante y por lo menos un compuesto sulfuroso (para [0023];[0017]), y separando por lo menos un compuesto sulfuroso oxidado del sistema de reacción, y luego disolviéndolo en la fase de transferencia agente/solvente (resumen: para [0015];[0017]). D Silva no especifica que el catalizador tiene la fórmula $MmOm(RO)n$, en el cual un grupo orgánico R es pegado al titanio tetravalente. Pero hubiera sido obvio para alguien versado en la materia el combinar estas referencias y modificar el catalizador de oxotitanio (IV) de Da Silva incorporando un grupo R como grupo poliol como el glicerol para aislar el órgano catalizador titanioxo del tipo $MmOm(RO)n$, porque dicho catalizador modificado tiene un grupo funcional reactivo y es mejor catalizador.

Con respecto a la reivindicación 24, Da Silva enseña el método en el cual el catalizador está ligado a una superficie de soporte (para[0023])

Con respecto a la reivindicación 25, Da Silva enseña el método en el cual la superficie de soporte comprende un polímero orgánico, un óxido inorgánico o mezclas de estos (para [0023];[0026]).

Reivindicaciones 1-10 y 13-25 tienen aplicabilidad industrial como definido en el artículo 33(4) PCT porque el objeto se puede hacer o puede ser usado por la industria.

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

MAR 23 2009
PCT

To:
ARLEN L. OLSEN
SCHMEISER, OLSEN & WATTS
22 CENTURY HILL DRIVE, SUITE 302
LATHAM, NY 12110

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing (day/month/year)	
Applicant's or agent's file reference APPL.6180PCT	FOR FURTHER ACTION See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/US 08/82095	International filing date (day/month/year) 31 October 2008 (31.10.2008)
Applicant APPLIED NANOWORKS, INC.	

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.
- Filing of amendments and statement under Article 19:**
The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):
- When?** The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the international search report.
- Where?** Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: +41 22 740 14 35
- For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.**
2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.
3. ☐ **With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:**
- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.
4. **Reminders**
- Shortly after the expiration of **18 months** from the priority date, the international application will be published by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau as provided in Rules 90bis.1 and 90bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.
- The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority to the International Bureau. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.
- Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated Offices.
- In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months.
- See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference APPL.6180PCT	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US 08/82095	International filing date (<i>day/month/year</i>) 31 October 2008 (31.10.2008)	(Earliest) Priority Date (<i>day/month/year</i>) 26 March 2008 (26.03.2008)
Applicant APPLIED NANOWORKS, INC.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

☒ the international application in the language in which it was filed.

☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).

b. ☐ This international search report has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6bis(a)).

c. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (see Box No. II).

3. ☒ Unity of invention is lacking (see Box No. III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 11

☒ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 08/82095

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
see continuation sheet

- 1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
- 4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-10, 13-25

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 08/82095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C10G 27/10 (2009.01) USPC - 208/208R; 208/299 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) USPC: 208/208R; 208/299 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Electronic Databases Searched: USPTO WEST (PGPUB, EPAB, JPAB, USPT), Google Patent, Google Scholar. Search Terms Used: oxotitanium or titanium, desulphurization, sulfoxidation, polyor, glycerol, glycol, polymer, supported catalyst acetic or succinic or butenoic or formic, oxidant or air or oxygen or peroxide				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 2006/0180501 A1 (Da Silva et al.) 17 August 2006 (17.08.2006) entire document especially abstract; para [0008]-[0009]; [0017]; [0023]-[0024]; [0026]; [0033]-[0034]; [0036]; [0057]-[0058]	1-10 and 13-25		
Y	US 4,374,949 A (Massey et al.) 22 February 1983 (22.02.1983) especially col 5, ln 16-40	1-10 and 13-25		
A	US 5,637,739 A (Jacobsen et al.) 10 June 1997 (10.06.1997) entire document	1-10 and 13-25		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐				
<table border="0"> <tr> <td> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 16 March 2009 (16.03.2009)		Date of mailing of the international search report 20 MAR 2009		
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201		Authorized officer: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US 08/82095

continuation of Box III:

This application contains the following inventions or groups of inventions which are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1. In order for all inventions to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid.

Group I: claims 1-10, 18-25 directed a sulfoxidation method using a catalyst comprising a metal compound and an oxidant.

Group II: claims 11-17 directed to a polymeric catalyst composition prepared by the reaction of Q-R-Q' with a bis(polyol)oxotitanium(IV) catalyst, wherein Q and Q' each independently comprise an isocyanate, anhydride, sulfonyl halide, benzyl halide, carboxylic acid halide, phosphoryl acid halide, silyl chloride, or any chemical functionality capable of reacting with the -OR pendant group of the catalyst, and wherein R comprises a linking group

Group III: claims 26-44 directed to a sulfoxidation process using a catalyst, an oxidant and a polar protic fluid.

The inventions listed as Groups I-III do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because under PCT Rule 13.2 they lack the same or corresponding technical features for the following reasons:

Groups II and III do not include the inventive concept of a metal compound in the catalyst of Group I.

Groups I and III do not include the inventive concept a polymeric catalyst composition prepared by the reaction of Q-R-Q' with a bis(polyol)oxotitanium(IV) catalyst of Group II.

Groups I-II do not include the inventive concept of polar protic fluid of Group III.

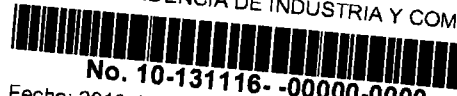
The common feature of a sulfoxidation process using a catalyst and an oxidant of all the groups is taught by US 5,637,739 A to Jacobsen et al. (col 2, ln 17-59), and therefore fails to make a unifying contribution over the prior art.

None of these technical features are common to the other groups, nor do they correspond to a special technical feature in the other groups. Therefore, unity of invention is lacking.

91

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116- -00000-0000

Fecha: 2010-10-22 12:42:19
Tra. 12 MODELOIYII
Act. 411 PRESENTACION
Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 91

NIT : 800176

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 10 - 89,234
FECHA : OCTUBRE 22 DE 2010

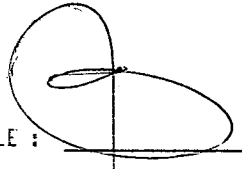
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CONTEXTO INTELECTUAL	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	358957782	21/10/2010	325,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	5 TRAMITES DE SOL. DE MODELO DE UTI	325,000.00
	TOTAL :	\$ 325,000.00

SON: RESCIENTOS VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

92

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 10-131116- -00000-0000

Fecha: 2010-10-22 12:42:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 12 MODELOIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 91

	LISTA DE CHEQUEO ADMISIÓN A TRÁMITE - NUEVAS CREACIONES
--	--

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 ☐