

Señores
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Bogotá, D.C.

Re.: Código 011-379-538
Expediente No. 03-88.217
Fase Nacional de Solicitud
de Patente PCT
SULPHCO, INC.

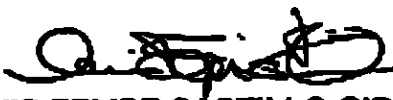
SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO

Radicación : 0388217 00000004 Folios: 2
Fecha (HORA): 2055-08-05 11:27:40
Trámite : 011 PCT-PATENT 379 FASE NACI 538 PETICION
Dependencia: 2020 07-MINISTERIO DE NUEVAS CREACIONES

En relación con el Expediente de la referencia por medio del presente escrito muy respetuosamente me permito solicitarles se sirvan proceder a efectuar el **EXAMEN DE PATENTABILIDAD** de la solicitud aquí contenida.

Para tal efecto acompaño el comprobante de pago por valor de \$ 186.000.00,
recibo No. **58396**

De Ustedes Atentamente,


LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE
T.P. # 68.995 del C.S.J.

160
57

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicación : 6304217 0000004 Folia: 2
Fecha (AMB): 2005-08-05 11:27:46
Folio : 011 PCT-PATENT 179 PAGE NO.1 538 PETICION
Dependencia: 2080 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

MIT : 630176009-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : C5 - 58,396
FECHA : AGOSTO 5 DE 2005

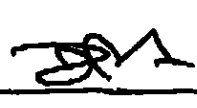
CONSIGNACION

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	VR. PAGO
CASTILLO GRAY Y ASOCIADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	365766330	05/08/2005	416.000.00

CONCEPTO

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 9005-01-0: SOLICITUDES	116 PTC CAP-11 EXAMEN DE PATENTABILIDAD	186,000.00
	TOTAL :	186,000.00

SUM: CIENTO OCHENTA Y SEIS MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

61
58

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD VIA PCT**

2020
Bogotá, D.C., 11 de enero de 2007

Doctor
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON
Apoderado

Oficio No. - 611

ASUNTO	Radicación	03-88217
	Trámite	002
	Evento	001
	Actuación	430
	Folios	019

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- Para el presente estudio se tuvo en cuenta el capítulo descriptivo que se encuentra en los folios 4 a 23 y el capítulo reivindicatorio comprendido por la reivindicación 1 del folio 29, las reivindicaciones 2 a 8 de los folios 24 a 25, las reivindicaciones 9 a 11 del folio 29, la reivindicación 12 del folio 25, las reivindicaciones 13 a 36 que se encuentran en los folios 29 a 32.
- Se considerará la prioridad reivindicada sobre la solicitud de Estados Unidos No. 09/812,390 del 19 de marzo de 2001.

2. Objeto de la invención

- La invención propuesta se refiere al campo de la desulfuración de petróleo y combustibles pesados en petróleo.

En la reivindicación independiente 1 se define un combustible diesel agotado por azufre, preparado mediante un proceso que comprende:

- a) Combinar un combustible fósil que contenga sulfuro con un índice de cetano superior a 50,0 con un fluido acuoso y un hidroperóxido y un hidrocarburo alifático C₁₅ - C₂₀ para formar un medio de reacción multifase;
- b) Pasar continuamente dicho medio de reacción multifase por una cámara ultrasonido en la cual ultrasonido es aplicado a dicho medio de reacción multifase durante un tiempo suficiente para causar la oxidación de sulfuros en dicho combustible diesel que contenga sulfuro en sulfonas;
- c) Permitir que dicho medio de reacción multifase, cuando salga de dicha cámara ultrasonido, se separe espontáneamente en fase acuosa y orgánica; y
- d) Aislar dicha fase orgánica de dicha fase acuosa; dicha fase orgánica aislada de este modo es dicho combustible diesel agotado por azufre.

En la reivindicación independiente 18 se define un proceso continuo para remover sulfuros de un combustible fósil líquido, dicho proceso comprende:

- a) Combinar un dicho combustible fósil líquido con un fluido acuoso y un hidroperóxido y un hidrocarburo alifático $C_{15} - C_{20}$ para formar un medio de reacción multifase;
- b) Pasar continuamente dicho medio de reacción multifase por una cámara de ultrasonido en la cual ultrasonido es aplicado a dicho medio de reacción multifase durante un tiempo suficiente para causar la oxidación de sulfuros en dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro en sulfonas;
- c) Permitir que dicho medio de reacción multifase, cuando salga de dicha cámara ultrasonido, se separe espontáneamente en fase acuosa y fase orgánica; y
- d) Aislar dicha fase orgánica de dicha fase acuosa; dicha fase orgánica aislada de este modo es dicho combustible fósil líquido con los sulfuros removidos.

En la reivindicación independiente 36 se define un combustible diesel agotado por azufre, preparado por un proceso que comprende:

- a) Combinar un combustible fósil que contenga sulfuro con una gravedad Al superior de 30,0 con un fluido acuoso y un hidroperóxido y un hidrocarburo alifático $C_{15} - C_{20}$ para formar un medio de reacción multifase;
 - b) Pasar continuamente dicho medio de reacción multifase por una cámara ultrasonido en la cual se aplica ultrasonido a dicho medio de reacción multifase por un tiempo suficiente para causar la oxidación de sulfuros en dicho combustible diesel que contenga sulfuro, en sulfonas;
 - c) Permitir que dicho medio de reacción multifase, cuando salga de dicha cámara ultrasonido, se separe espontáneamente en fase acuosa y orgánica; y
 - d) Aislar dicha fase orgánica de dicha fase acuosa; dicha fase orgánica aislada de este modo, es dicho combustible diesel agotado por azufre.
- La mayoría de los combustibles fósiles contienen azufre, típicamente en forma de compuestos de azufre orgánicos. El azufre causa corrosión en tuberías, equipo de bombeo y de refinación, así como la falla temprana en los motores de combustión. El azufre envenena los catalizadores que se usan en la refinación y combustión de los combustibles fósiles. El azufre es responsable en parte por las emisiones de óxidos de nitrógeno de los camiones y buses impulsados con diesel. El azufre también es responsable por las emisiones particuladas (hollín) puesto que los combustibles con azufre alto tienden a degradar las trampas de hollín que se usan en este tipo de vehículos. Uno de los mayores problemas que causan los compuestos de azufre es su conversión a dióxido de azufre cuando el combustible se quema. Cuando sale a la atmósfera resulta en lluvia ácida, el dióxido de azufre causa sedimentación ácida la cual es dañina para la agricultura, la fauna y la salud humana.

Dado lo anterior, se han impuesto normas de emisión de azufre que son difíciles y costosas de cumplir. Debido a lo anterior, existe la continua necesidad de métodos de desulfuración más efectivos. El tratamiento de los combustibles para que alcancen emisiones de azufre bajas que cumplan los requisitos legales, es difícil y costoso, resultando inevitablemente en incrementos en los precios de los combustibles y en una influencia mayor en la economía mundial.

Se menciona que en el arte existe el principal método de desulfuración que es la hidrodesulfuración pero presenta dificultades porque quedan cantidades de ácido sulfhídrico sin reaccionar lo cual ocasiona graves peligros para la salud,

además, cuando se hace bajo estrictas condiciones para el alcance de los niveles de azufre más bajos, aumenta el riesgo de que el hidrógeno se filtre a través de las paredes de los reactores. De otro lado, en la hidrodesulfuración se presentan dificultades en la eliminación de algunos componentes indeseables y las condiciones de reacción necesarias para eliminarlos son tan severas que pueden causar degradación del combustible en sí, reduciendo la calidad del combustible.

- El objeto de la invención definido se catalogó como C10L 1/00, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC⁷).

3. Claridad de la solicitud

El artículo 30 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que: "Las reivindicaciones definirán la materia que se desea proteger mediante la patente. Deben ser claras y concisas y estar enteramente sustentadas por la descripción.

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

- Se recomienda que las reivindicaciones presenten la formalidad de preámbulo y parte caracterizante diferenciados por la expresión "caracterizado por", donde el preámbulo permita situar el campo de la invención y contenga las características ya conocidas en el arte previo, de otra parte, la parte caracterizante debería estar conformada únicamente por el aporte técnico que realiza el señor solicitante, es decir, todas las características novedosas y sorprendentes.
- En las reivindicaciones independientes 1 y 36 se plantea un preámbulo tal como producto: "Un combustible diesel agotado por azufre" pero se caracteriza mediante el proceso de preparación de dicho combustible.

En el ámbito de patentes es conocido que los inventos en categoría de productos, como en este caso, sean caracterizados por la estructura, elementos, naturaleza química de la composición, proporciones en peso, y demás detalles propios del producto. Además, es conocido que los inventos en categoría de procedimientos sean caracterizados por la secuencia lógica de etapas, características propias de las operaciones unitarias esenciales y/o condiciones de operación del proceso. Por lo tanto, no resulta coherente que un producto se caracterice por el procedimiento de preparación como tampoco lo es que un procedimiento se caracterice por el producto obtenido. Esto se puede ilustrar al realizar un paralelo con las hojas de especificaciones de productos conocidas en la industria química: ¿Qué información contiene una 'data sheet' de un producto? La información contenida corresponde a la naturaleza química del producto, sus propiedades químicas, físicas, composiciones, pureza, etc. Así, las reivindicaciones de producto deberían definirse de forma análoga.

Teniendo en cuenta lo anterior, es recomendable que el señor solicitante analice detenidamente la forma de definir sus invenciones, de forma que en la reivindicación 1 modifique el preámbulo para establecer el invento en la categoría de proceso de preparación o bien modifique la parte caracterizante de modo que se eliminen las etapas y se coloquen las características

correspondientes al combustible diesel agotado por azufre según la información contenida en la descripción.

- El capítulo reivindicatorio modificado hace mención de los cambios realizados en el capítulo, no obstante, para mejorar la claridad de las reivindicaciones que finalmente definen la invención, se recomienda allegar un nuevo capítulo reivindicatorio que presente en orden numérico las reivindicaciones corregidas.
- El capítulo reivindicatorio contiene cantidades precedidas por la expresión "aproximadamente" la cual no le confiere claridad ni precisión a la definición y especificación de la invención pues no es posible conocer objetivamente cuán aproximado puede estar un número respecto a los límites superior e inferior de los intervalos indicados. Por lo tanto, se recomienda eliminar dicha expresión del capítulo reivindicatorio y presentar los intervalos con cantidades exactas.
- El capítulo reivindicatorio comprenda dos reivindicaciones independientes para enunciar una invención en la categoría de producto.

Al estudiar la materia que corresponde a la invención de la solicitud se encontró innecesaria la definición de la invención mediante dos reivindicaciones independientes. Esto puede resultar en problemas de unidad de invención a causa de la falta de claridad. Por lo tanto, se recomienda enunciar una sola reivindicación independiente en cuya parte caracterizante se definan todas las características novedosas, y emplear el número de reivindicaciones dependientes necesarias para delimitar aún más la invención.

- En la etapa (a) del proceso señalado en las reivindicaciones independientes 1, 18 y 36 se menciona que el combustible fósil se combina con 'un fluido acuoso y un hidroperóxido', no obstante, dichas expresiones son bastante generales, se diría, indefinidas pues un fluido acuoso abarca un sinnúmero de soluciones químicas y lo mismo ocurre al decir 'un hidroperóxido'. Dado lo anterior, se recomienda reemplazar las expresiones definidas señaladas arriba por los nombres de las soluciones y compuestos que se adicionan.
- En la etapa (b) de las reivindicaciones independientes 1, 18 y 36 se menciona que el paso por la cámara de ultrasonido se realiza durante un 'tiempo suficiente'. No obstante, dicha expresión no es precisa y no permite comprender cuánto es suficiente para el señor solicitante. Dado que el tiempo es una condición de operación de interés, se recomienda reemplazar la expresión 'tiempo suficiente' por los intervalos de tiempo definidos para la operación ultrasonido.
- En la reivindicación dependiente 24 se especifica que el proceso 'además comprende poner en contacto dicho medio de reacción multifase con un catalizador metálico de transición durante la aplicación de ultrasonido'. No obstante, las reivindicaciones independientes no dan idea de que la operación de ultrasonido presente una catálisis simultánea, lo cual varía grandemente el proceso a proteger.

Es importante que las reivindicaciones independientes enuncien de forma general pero completa la invención para no estar incluyendo en las reivindicaciones dependientes información relevante. Para este caso, técnicamente hay una gran variación entre un proceso de ultrasonido que presente catálisis y uno que no. Por lo anterior, se recomienda que las reivindicaciones independientes se modifiquen de manera que en ellas se enuncie de manera completa la invención de proceso.

65
62

- En las reivindicaciones 9 a 17 se realiza una caracterización del combustible diesel mediante un resultado medido que es el índice de cetano.

Es conocido que la calidad de la ignición de un combustible diesel depende de su composición química (bien si tiene más parafínicos o más aromáticos). La composición química y proporciones de componentes es una forma óptima de reivindicar un combustible diesel. Por lo tanto, se recomienda que las reivindicaciones definan el combustible mediante su composición química y proporciones de componentes.

- En conclusión, el capítulo reivindicatorio no cumpliría con el requisito de claridad de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486. Por lo tanto, se recomienda atender a las observaciones realizadas y allegar un nuevo capítulo modificado y corregido.

4. Determinación del estado de la técnica

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión establece: "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida.

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

- Se realizó el estudio de los documentos concernientes a la búsqueda preliminar internacional y se consideró el 19 de marzo de 2001 como fecha para el análisis del estado de la técnica.
- De acuerdo con lo establecido en el artículo 16 se determinó el estado de la técnica y se encontraron los siguientes antecedentes:

No.	Documento No.	Título	Fecha de Prioridad
1	CO03-26019	"DESULFURACION OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES FOSILES CON ULTRASONIDO2	28 de septiembre de 2000

Se anexan copias de aportes de la anterioridad en documento adjunto

Respecto al estado de la técnica:

- CO03-26019 es una solicitud de patente presentada en Colombia que pertenece a la empresa SULPHCO INC., cuyos inventores son Steve HUNG-MOU, TEH FU YEN y HAI MEI. Este documento presenta una fecha de prioridad del 28 de septiembre de 2000 anterior a la fecha de prioridad de la solicitud en estudio que es 19 de marzo de 2001, razón por la cual es posible tenerlo en cuenta porque forma parte del estado de la técnica designado para el presente caso de conformidad con el artículo 16 de la Decisión 486:

"Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. [...] Sólo para el efecto de la determinación de la novedad, también se considerará dentro del estado de la técnica, el contenido de una solicitud de patente en trámite ante la oficina nacional competente, cuya fecha de presentación o de prioridad fuese anterior a la fecha de presentación o de prioridad de la solicitud de patente que se estuviese examinando, siempre que dicho contenido esté incluido en la solicitud de fecha anterior cuando ella se publique o hubiese transcurrido el plazo previsto en el artículo 40."

En el documento CO03-26018 (llamado D1 de aquí en adelante) se explica que los compuestos de azufre orgánicos pueden retirarse de un combustible fósil (o derivado del petróleo) mediante un proceso que combina la desulfurización oxidativa con el uso de métodos de ultrasonido, el cual se logra combinando el combustible fósil con un agente de oxidación de hidróperóxido en presencia de un fluido acuoso y el ultrasonido se aplica a la mezcla resultante para incrementar la reactividad de las especies en la mezcla. En general, las etapas de dicho método son:

- a) Combinar dicho combustible fósil líquido con un fluido acuoso y un hidróperóxido (como por ejemplo, agua oxigenada) para formar un medio de reacción de fase múltiple;
- b) Aplicar ultrasonido a dicho medio de reacción de fase múltiple por un tiempo suficiente que cause la oxidación de sulfuros en dicho combustible fósil a sulfonas; y
- c) Extraer dichas sulfonas para producir una fase orgánica que sea sustancialmente libre de sulfonas.

5. Evaluación de los requisitos de patentabilidad

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

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

Evaluación de la Novedad

El artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece:

"Una invención se considerará nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica." "El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida."

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

67
GA

- La propuesta de invención de la solicitud en estudio define un proceso de producción de combustible fósil tal como el planteado en la reivindicaciones independientes 1, 18 y 36, que implica las etapas de combinación del combustible con un fluido acuoso, un hidroperóxido y un hidrocarburo alifático para formar un medio de reacción multifase; pasar dicho medio por una cámara ultrasonido para oxidar los sulfuros a sulfonas; permitir que dicho medio se separe en fase acuosa y orgánica; y aislar la fase orgánica de dicha fase acuosa. No obstante, en D1 se demuestra que dicho proceso ya es conocido puesto que se presentan las mismas etapas de operación, particularmente el tratamiento por ultrasonido como alternativa a la hidrodesulfuración convencional para la oxidación de sulfuros a sulfonas.

Ahora bien, la naturaleza del hidroperóxido y del fluido acuoso también se revelan en D1 como es el agua oxigenada y cualquier solución acuosa entre ellas agua. En cuanto a la combinación con hidrocarburo alifático $C_{15} - C_{20}$, es conocido que los combustibles fósiles incluyen estos componentes. Además, también se revelan las mismas proporciones en volumen de combustible fósil y fluido acuoso, y el posible tiempo de residencia en la cámara de ultrasonido.

Al igual que en la solicitud, en D1 también se divulga la alternativa de realizar una catálisis durante la aplicación de ultrasonido con catalizadores metálicos de transición como tungstatos, vanadatos, compuestos de hierro, cobre, cromo y molibdatos.

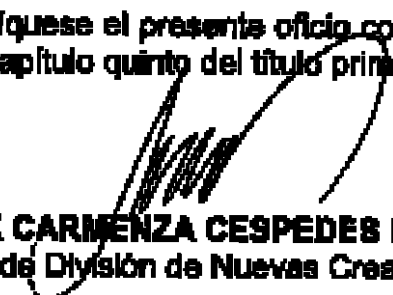
Dado lo anterior, el proceso de remoción de sulfuros del combustible fósil mediante ultrasonido para oxidar los sulfuros a sulfonas, ya es conocido tal como se puede demostrar con D1.

- En conclusión, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 7, 18 a 20, 24 a 29 y 33 a 36, se encontraría afectada en el requisito de novedad de acuerdo con el artículo 16 de la Decisión 486.
- Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

No.	Documento	Reivindicaciones Afectadas	Requisito que afecta
1.	CO03-26019	1 - 7, 18 - 20, 24 - 29, 33 - 36	Novedad

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

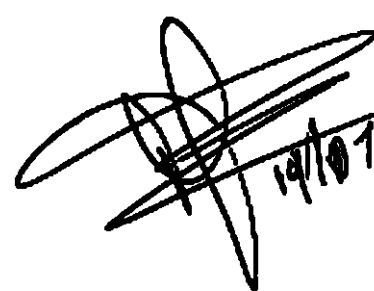
Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la circular única No. 10 de 2001.


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha

19 ENE. 2007

CONCEPTO TÉCNICO No. 010	EXAMINADOR TÉCNICO Código No. 202042
------------------------------------	--

 14/07/007

PETITORIO



03 026019 00

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

ADMINISTRACIÓN DE PATENTES
Subsección de Patentes Nacionales
Fecha: 28 de Septiembre de 2002
Trámite: Entrada en Fase Nacional de la Solicitud de Patente PCT

SOLICITUD DE:

1



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad



Capítulo I



Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: SULPHCO, INC.

Dirección: 1650 Meadowood Lane

Nacionalidad o domicilio: Reno, Estado de Nevada, E.U.A.

Lugar de Constitución:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Número Cui _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: GERMAN CASTILLO GRAU

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7480 Fax: 28 9267

E-mail: info@castillograu.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Número 17017.671 TP 2976 del
Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Teh Fu Yen, Hai Mei, Steve Hung-Mou Lu

Dirección: 2376 Monlay Road, 1150 West 29 Street, Alice Street, Unit 1

Nacionalidad o Domicilio: Alhadena, CA., Los Angeles, CA., Arcadia, CA., E.U.A.

5

PCT (88)

Solicitud Internacional No. PCT/US01/29898

Fecha: Septiembre 28, 2001

Publicación Internacional No. WO 02/26916 A1

Fecha: Abril 4, 2002

6

Título (64) DESULFURACION OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES FOSILES CON ULTRASONIDO

7

Clasificación Internacional (61) C10G 27/04

8

Prioridad

SI



No



(33) País de origen

E.U.A.

(32) Fecha

Septiembre
28, 2000

(31) Número de Solicitud

09/676,260

9

Comprobado en página N°

22863

Fecha:

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

SA
126

azufre, existe un riesgo mayor de que el hidrógeno se filtre por las paredes del reactor.

Además de su tendencia a liberar H_2S en la atmósfera, el proceso de hidródesulfuración tiene algunas limitaciones en su capacidad de convertir la variedad de compuestos de azufre orgánico presentes en los combustibles fósiles. Entre estos compuestos, los mercaptanos, los tioéteres y disulfuros son relativamente fáciles de remover mediante el proceso. Sin embargo, otros compuestos orgánicos de azufre son menos fáciles de remover y requieren condiciones de reacción más severas. Estos compuestos incluyen compuestos aromáticos, compuestos cíclicos y compuestos multicíclicos condensados. Ejemplos de estos compuestos son tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, otros tiofenos de anillo condensado, y varios análogos sustituidos de estos compuestos. Estos compuestos representan más del 40% del contenido total de azufre de los aceites crudos en el Medio Oriente y más del 70% del contenido de azufre del crudo del Oeste de Texas, son más difíciles de remover, y por esta razón es comúnmente el centro de los estudios de desulfuración. Las condiciones de reacción requeridas para remover estos compuestos son tan severas que causan degradación del combustible en sí, reduciendo de este modo su calidad.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Se ha descubierto que los compuestos de azufre orgánico pueden ser removidos de un combustible fósil (o derivado del petróleo) mediante un proceso que combina la desulfuración oxidativa con el uso de ultrasonido. La desulfuración oxidativa se logra combinando el combustible fósil con un agente oxidizante de hidroperóxido en presencia de un fluido acuoso, y se aplica el ultrasonido a la mezcla que resulta para aumentar la capacidad de reacción de las especies en la mezcla. Una indicación de la alta eficiencia poco común del proceso es la observación de que el dibenzotiofeno y sus sulfuros orgánicos de azufre, que son los compuestos de azufre orgánicos más refractarios en combustibles fósiles, son convertidos rápidamente mediante este proceso a las correspondientes sulfonas bajo condiciones relativamente moderadas de temperatura y presión. Las polaridades más altas de las sulfonas con respecto a los sulfuros hacen que las sulfonas sean rápidamente susceptibles a ser removidas mediante procesos convencionales de separación basada en polaridad. Por ello, los dibenzotiofenos y otros sulfuros de resistencia comparable o menor a oxidación son convertibles mediante este proceso a sus análogos de sulfona más polares, sin aplicar

STX
adecuado calor o presión diferente del que se pueda causar internamente de manera altamente localizada mediante el ultrasonido.

Una ventaja del proceso de esta invención es que la oxidación es selectiva hacia la conversión de compuestos de azufre y ocurre sin cambio aparente en los componentes sin azufre del combustible fósil. Además, aunque tanto la fase acuosa como la orgánica permanezcan en forma de emulsión en todo el progreso de la reacción, el proceso puede realizarse con un efecto provechoso sin agregar un agente activo de superficie. Si bien nuestra intención no es someternos a ninguna teoría en particular, se cree que la mayoría de los combustibles fósiles contienen componentes nativos (es decir, presentes en forma natural) que sirven como surfactantes. Aún, otra ventaja es que la conversión ocurre en un lapso de tiempo muy corto, es decir en menos de una hora, preferiblemente en menos de 20 minutos, y en muchos casos, en menos de 10 minutos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es un diagrama esquemático de un proceso de desulfuración de acuerdo con la presente invención, para diesel de azufre alto.

La FIGURA 2 es un diagrama esquemático de un proceso de desulfuración de acuerdo con la presente invención, para diesel de azufre bajo.

La FIGURA 3 es un cromatograma de iones de un análisis GC/MS del combustible diesel de azufre alto tratado de acuerdo con el proceso de la FIGURA 1, combinado con su extracto de acetonitrilo.

La FIGURA 4 es un cromatograma de iones de un análisis GC/MS del combustible diesel de azufre alto tratado de acuerdo con el proceso de la FIGURA 2, combinado con su extracto de acetonitrilo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION Y REALIZACIONES ESPECÍFICAS

El azufre orgánico presente como un componente de combustibles fósiles (o derivados de petróleo) que ocurren naturalmente consiste de una amplia variedad de compuestos que son básicamente hidrocarburos que contienen uno o más átomos de azufre ligados de manera covalente al resto de la estructura molecular. Existen muchos compuestos derivados del petróleo que contienen carbono, hidrógeno y azufre, y algunos de estos compuestos contienen también otros heteroátomos. Las porciones de hidrocarburo de estos compuestos pueden ser alifáticas, aromáticas, saturadas, insaturadas, cíclicas, cíclicas fusionadas u

A4
68 P

Otros ejemplos son análogos, en los cuales los grupos de metilo son reemplazados bien sea por etilo o por grupos alquilo o alcoxi más bajos o grupos alquilo sustituidos tales como grupos sustituidos por hidroxilo.

La expresión "hidroperóxido" se usa en este contexto para denotar un compuesto de la estructura molecular



en la cual, R representa bien sea un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico o inorgánico. Ejemplos de hidroperóxidos en los cuales R es un grupo orgánico son hidroperóxidos solubles en agua tales como hidroperóxido metílico, hidroperóxido etílico, hidroperóxido isopropílico, hidroperóxido *n*-butílico, hidroperóxido *sec*-butílico, hidroperóxido *tert*-butílico, 2-metoxi-2-propil hidroperóxido, hidroperóxido *tert*-amílico e hidroperóxido ciclohexílico. Ejemplos de hidroperóxidos en los cuales R es un grupo inorgánico son ácido peroxonitroso, ácido peroxofosfórico y ácido peroxosulfúrico. Hidroperóxidos preferidos son hidroperóxido de hidrógeno (en el cual R es un átomo de hidrógeno) y peróxidos de alquilo terciario, en particular, peróxido *tert*-butílico.

El fluido acuoso que es combinado con el combustible fósil y el hidroperóxido puede ser agua o cualquier solución acuosa. Las cantidades relativas de combustible fósil líquido y agua pueden variar, y aunque pueden afectar la eficiencia del proceso o la facilidad para manejar los fluidos, las cantidades relativas no son críticas para esta invención. Sin embargo, en la mayoría de los casos se logran mejores resultados cuando la relación de volumen del combustible fósil al fluido acuoso es de 1:1 a aproximadamente 3:1, y preferiblemente entre 1:1,5 a 1:2,5.

La cantidad de hidroperóxido con respecto al combustible fósil y el fluido acuoso también puede variar, y aunque la tasa de conversión puede variar algo con la proporción de hidroperóxido, la proporción real no es importante para la invención, y cualquier cantidad en exceso se eliminará mediante el ultrasonido. Cuando el hidroperóxido es H_2O_2 , generalmente se logran mejores resultados en la mayoría de los sistemas con una concentración H_2O_2 entre 1% y 30% por volumen (como H_2O_2) de las fases acuosas y orgánicas combinadas, y preferiblemente entre 2% y 4%. Para hidroperóxidos diferentes de H_2O_2 , los volúmenes relativos preferidos serán los de cantidades molares equivalentes.

La energía sónica según la presente invención es aplicada mediante el uso de ultrasonido, el cual es como ondas parecidas al sonido cuya frecuencia es

69

superior al oído humano normal, es decir, por encima de 20 kHz (20,000 ciclos por segundo). Se ha generado la energía ultrasónica con frecuencias tan altas como 10 gigahertz (10,000,000,000 ciclos por segundo), pero para los propósitos de esta invención se lograrán resultados útiles con frecuencias entre 20 kHz y 200 kHz, y preferiblemente entre 20 kHz y 50 kHz. Las ondas ultrasónicas pueden ser generadas de fuentes de energía mecánica, eléctrica, electromagnética o térmica. La intensidad de la energía sónica también puede variar bastante. Para los propósitos de esta invención, generalmente se lograrán mejores resultados con una intensidad entre 30 vatios/cm² a 300 vatios/cm², o preferiblemente entre 50 vatios/cm² y 100 vatios/cm². La típica fuente electromagnética es un transductor magnetostrictivo que convierte la energía magnética en energía ultrasónica mediante la aplicación de un campo magnético fuerte alterno a ciertos metales, aleaciones y ferritas. La típica fuente eléctrica es un transductor piezoeléctrico que usa cristales simples naturales o sintéticos (como cuarzo) o cerámica (como un titanato de bario o zirconato de plomo) y aplica un voltaje eléctrico alterno en las caras opuestas del cristal o cerámica para causar una expansión y contracción alternas del cristal o cerámica a la frecuencia aplicada. El ultrasonido tiene varias aplicaciones en áreas tales como limpieza para las industrias de aparatos electrónicos, automóviles, aeronaves e instrumentos de precisión, medición de flujo para sistemas cerrados tales como enfriadores en plantas de energía nuclear o para flujo sanguíneo en el sistema vascular, prueba de materiales, maquinaria, soldadura, electrónica, agricultura, oceanografía e imágenes médicas. Los diversos métodos para producir y aplicar energía ultrasónica y los proveedores comerciales de equipo de ultrasonido son muy conocidos entre las personas versadas en el uso de ultrasonido.

La duración de la exposición del sistema de reacción a ultrasonido según la presente invención no es crítica para la práctica o éxito de la invención, y la cantidad óptima variará según el tipo de combustible que esté siendo tratado. Sin embargo, una ventaja de la invención es que se pueden lograr resultados útiles y efectivos con la exposición de energía sónica por un corto periodo de tiempo, en particular por menos de 20 minutos y en muchos casos por menos de 10 minutos. La energía sónica puede ser aplicada al sistema de reacción por series o de manera continua, en cuyo caso, el tiempo de exposición es el tiempo de estadía en una cámara ultrasonido de flujo continuo.

Si bien la intención no es sujetarse a ninguna teoría en particular, se ha reportado que la aplicación de ultrasonido a un sistema líquido produce cavitación en el líquido, es decir, la continua formación y colapso de burbujas microscópicas

7/30/78

al vacío con temperaturas y presiones localizadas extremadamente altas. Por ejemplo, se cree que las ondas ultrasónicas a una frecuencia de 45 kHz producen 90,000 secuencias de formación-implosión por segundo y temperaturas localizadas del orden de 5,000 C° y presiones del orden de 4,500 psi. Esto causa demasiada turbulencia y mezclado intenso.

En algunas realizaciones de esta invención, la reacción tiene lugar en presencia de un agente de transferencia de fase. Se sabe que una gran variedad de agentes de transferencia de fase son efectivos para acelerar las TASS de reacción en sistemas que contienen fases tanto acuosas como orgánicas, y muchos de estos agentes pueden usarse a fin de obtener un efecto benéfico en la presente invención. Los surfactantes catiónicos, anfiónicos y no iónicos pueden actuar como agentes de transferencia de fase. Los agentes de transferencia de fase preferidos son especies catiónicas, y entre éstos, los más preferidos son sales amónicas cuaternarias, sales fosfónicas cuaternarias y éteres en corona. Ejemplos de sales amónicas cuaternarias son bromuro amónico tetrabutílico, sulfato de hidrógeno de amonio tetrabutílico, cloruro amónico tributílmético, cloruro amónico benciltrimético, cloruro amónico benciltriético, cloruro amónico metilricaprílico, bromuro amónico dodeciltrimético, bromuro amónico tetraoctílico, cloruro amónico cetiltrimético o hidróxido amónico trimetiloctadecílico. Se prefieren en particular, los haluros amónicos cuaternarios y los más preferidos son bromuro amónico dodeciltrimético y bromuro amónico tetraoctílico. La cantidad efectiva del agente de transferencia de fase será cualquier cantidad que ocasione un aumento en la tasa a la cual los sulfuros en el combustible fósil son convertidos en sulfonas, el rendimiento, o la selectividad de la reacción. En la mayoría de los casos, la cantidad efectiva varía entre 0,2 g del agente por litro del medio de reacción a aproximadamente 50 g del agente por litro, y preferiblemente entre 0,3 por litro a aproximadamente 3 g por litro.

En otras realizaciones de la invención, se incluye un catalizador metálico en el sistema de reacción para regular la actividad del radical de hidroxilo producido por el hidropéroxido. Ejemplos de este tipo de catalizadores son los catalizadores Fenton (sales ferrosas) y catalizadores de iones metálicos en general tales como iones de hierro (II), hierro (III), cobre (I), cobre (II), cromo (III), cromo (VI), molibdeno, tungsteno y vanadio. De éstos, se prefieren los catalizadores de hierro (II), hierro (III), cobre (II) y tungsteno. Para algunos sistemas, tales como crudo, se prefieren catalizadores del tipo Fenton, mientras que para otros, tales como para sistemas diesel u otros en los que dibenciltiofeno es un componente prominente, se prefieren los tungstatos. Los tungstatos incluyen ácido tungstico,

74
71 21

ácidos tungsticos sustituidos tales como ácido fosfotungstic . y tungstatos metálicos. El catalizador metálico cuando está presente, se usa en una cantidad catalíticamente efectiva, lo cual significa cualquier cantidad que mejore el progreso de la reacción hacia el objetivo deseado, el cual es la oxidación de los sulfuros a sulfonas. En la mayoría de los casos, la cantidad catalíticamente efectiva varía entre 1 mM y 300 mM, y preferiblemente, entre 10 mM y 100 mM.

La reacción de oxidación asistida con ultrasonido genera calor y no requiere la adición de calor de una fuente externa. Con el fin de mantener el control sobre la reacción, se prefiere extraer calor del medio de reacción usando un enfriador o aparato o mecanismo enfriador. Cuando se logra el enfriamiento mediante la inmersión de la cámara ultrasonido en un baño enfriador o enfriador circulante, el enfriador puede ser a una temperatura aproximada de 50°C o menos, preferiblemente 20°C o menos, y más preferiblemente entre -5°C y 20°C. Para la persona versada en la técnica serán aparentes métodos o dispositivos de enfriamiento adecuados.

Cuando se termine el ultrasonido, la mezcla del producto contendrá fases acuosas y orgánicas, y la fase orgánica contendrá el volumen de las sulfonas producidas por la reacción de oxidación. La mezcla del producto puede ser separada por fases antes de remover la sulfona, o la remoción de la sulfona puede hacerse en la mezcla de fase múltiple sin separación de fases. Si se desea, la separación de gases puede hacerse por medios convencionales, anteceditos por la ruptura de la emulsión causada por el ultrasonido. La ruptura de la emulsión también se hace por medios convencionales. Para cualquier persona versada en la técnica del manejo de emulsiones y en particular, en emulsiones aceite en agua, serán aparentes las diversas posibilidades de métodos para realizar estos procedimientos.

Con su mayor polaridad con respecto a los sulfuros presentes originalmente en los combustibles fósiles, las sulfonas producidas mediante esta invención se pueden remover fácilmente de la fase acuosa, de la fase orgánica o ambas, mediante métodos convencionales de extracción de las especies polares. Las sulfonas pueden extraerse mediante extracción sólido-líquido usando absorbentes tales como gel de sílice, alúmina activada, resinas poliméricas y zeolitas. Alternativamente, las sulfonas pueden ser extraídas mediante extracción líquido-líquido usando solventes polares tales como dimetil formamida, N-metilpirrolidona o acetonitrilo. Para la persona versada en la técnica de extracción de especies polares le serán aparentes otros métodos de extracción, tanto sólida como líquida.

75
72 1/2

La expresión "combustibles fósiles líquidos" se usa en este contexto para denotar cualquier líquido carbonáceo derivado del petróleo, carbón u otro material que ocurra en forma natural y que se use para generación de energía para cualquier clase de uso, incluidos usos industriales, usos comerciales, usos oficiales y usos del consumidor. Entre estos combustibles se incluyen combustibles para automóvil, tal como gasolina, combustible diésel, combustible para aviones y combustible para cohetes, así como aceites combustibles basados en residuos de petróleo incluidos combustibles para búnker y combustibles residuales. Los combustibles para búnker son aceites residuales pesados que se usan como combustible en barcos y en la industria y en instalaciones de calefacción a grande escala. El aceite combustible (fuel oil) conocido también como fuel oil "Bunker C" se usa en plantas de energía propulsadas con petróleo como el combustible principal y también como principal combustible de propulsión en barcos de calado hondo en la industria naviera. El aceite combustible No. 4 y No. 5 se usan en la calefacción de grandes edificios tales como colegios, edificios de apartamentos y edificios de oficinas y para grandes motores marinos estacionarios. El aceite combustible más pesado es el residuo al vacío de la destilación fraccionada, referido comúnmente como "resid al vacío" o (*vacuum resid*) con un punto de ebullición de 565°C, el cual se usa como asfalto y alimentador de coquizador. La presente invención es útil para reducir el contenido de azufre de cualquiera de estos combustibles aceites combustibles.

Puesto que el medio de reacción en el cual se realiza la desulfuración oxidativa de esta invención es una emulsión, la invención se puede adaptar en particular a la preparación de combustibles de emulsión. Ejemplos de este tipo de combustibles se divulgan en la Patente US No. 5,156,114 expedida el 20 de octubre de 1992 a Rudolf W. Gunnerman, re-expedida el 14 de mayo de 1998 como Re 35,237 y en la solicitud de patente US copendiente serie No. 09/081,867, radicada el 20 de mayo de 1998. El contenido de estas patentes y de esta solicitud de patente copendiente se incorporan en este contexto por referencia para todos los propósitos legales que puedan servir para ello. Los combustibles de emulsión consisten de emulsiones aceite-en-agua y pueden prepararse directamente del medio de reacción luego del ultrasonido y extracción de las sulfonas, mediante la adición de aditivos que estabilicen la emulsión.

Los siguientes ejemplos se presentan para fines de ilustración y su intención no es limitar el alcance de la invención.

REVINDICACIONES MODIFICADAS

[recibidas por la *Internacional Bureau* el 20 de febrero de 2002 (20.02.02);
revindicaciones originales 1, 6, 10, 11, 16-19, 22 y 23 modificadas; las
restantes páginas quedan sin modificación (3 páginas)]

1. Un método para remover sulfuros de un combustible fósil líquido, dicho método comprende:
 - a) combinar dicho combustible fósil líquido con una solución acuosa que comprende agua y un hidroperóxido para formar un medio de reacción de fase múltiple: dicha solución acuosa tiene un pH igual al de 1-3% por volumen de solución acuosa de peróxido de hidrógeno;
 - b) aplicar ultrasonido a dicho medio de reacción de fase múltiple por un tiempo suficiente que cause la oxidación de sulfuros en dicho combustible fósil a sulfonas; y
 - c) extraer dichas sulfonas para producir una fase orgánica que sea sustancialmente libre de sulfonas.
2. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho hidroperóxido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por peróxido de hidrógeno y alquilhidroperóxidos solubles en agua.
3. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho hidroperóxido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por peróxido de hidrógeno e hidroperóxidos de alquilo terciario.
4. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho hidroperóxido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por peróxido de hidrógeno e hidroperóxido de alquilo terciario.
5. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho hidroperóxido es peróxido de hidrógeno.
6. Un método según la reivindicación 1, que además comprende combinar un agente de transferencia de fase con dicho combustible fósil líquido y dicha solución acuosa ácida para formar dicho medio de reacción de fase múltiple.

7. Un método según la reivindicación 6, en el cual dicho agente de transferencia de fase es un agente de transferencia de fase catiónica.

8. Un método según la reivindicación 7, en el cual dicho agente de transferencia de fase catiónica es una sal amónica cuaternaria.

9. Un método según la reivindicación 8, en el cual dicha sal amónica cuaternaria es un saluro de tetraalquilamonio.

10. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicha solución acuosa ácida a una relación de volumen (combustible fósil):(solución acuosa) es entre 1:1 y 1:3

11. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicha solución acuosa ácida a una relación de volumen (combustible fósil):(solución acuosa) es entre 1:1,5 y 1:2,5

12. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) se realiza sin calentar dicho medio de reacción de fase múltiple de una fuente de calor externa.

13. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) se realiza mientras se enfría dicho medio de reacción de fase múltiple por contacto térmico con un medio enfriador a una temperatura de 50°C o menos.

14. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) se realiza mientras se enfría dicho medio de reacción de fase múltiple por contacto térmico con un medio enfriador a una temperatura de 20°C o menos.

15. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) se realiza mientras se enfría dicho medio de reacción de fase múltiple por contacto térmico con un medio enfriador a una temperatura entre -5°C y -20°C

16. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) comprende aplicar dicho ultrasonido a una frecuencia entre 20 kHz y 200 kHz.

78
25
17. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) comprende aplicar dicho ultrasonido a una frecuencia entre 20 kHz y 200 kHz y una intensidad entre 30 vatios/cm² a 300 vatios/cm².

18. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) comprende aplicar dicho ultrasonido a una frecuencia entre 20 kHz y 50 kHz.

19. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (b) comprende aplicar dicho ultrasonido a una frecuencia entre 20 kHz y 50 kHz y una intensidad entre 50 vatios/cm² y 100 vatios/cm².

20. Un método según la reivindicación 1, en el cual el paso (c) comprende:

- a) separar por fases dicho medio de reacción de fase múltiple en fases orgánicas y acuosas, y
- b) extraer dichas sulfonas de dicha fase orgánica.

21. Un método según la reivindicación 20 en el cual (i) comprende extraer dichas sulfonas mediante extracción líquido-líquido con un solvente polar.

22. Un método según la reivindicación 20, en el cual (i) comprende extraer dichas sulfonas mediante extracción sólido-líquido con un gel de sílice.

23. Un método según la reivindicación 1, que además comprende combinar una cantidad catalítica de un catalizador metálico seleccionado del grupo compuesto por compuestos de hierro (II), hierro (III), cobre (I), cobre (II), cromo (III) y cromo (VI), y molibdatos, tungstatos y vanadatos con dicho combustible fósil líquido y dicha solución acuosa ácida para formar dicho medio de reacción de fase múltiple.

24. Un método según la reivindicación 23, en el cual dicho catalizador metálico es un miembro seleccionado del grupo compuesto por compuestos de hierro (II), hierro (III) y cobre (II) y tungstatos.

25. Un método según la reivindicación 23, en el cual dicho catalizador metálico es un tungstato.

26. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por crudo, petróleo de esquisto, combustible diesel, gasolina, keroseno, gas petróleo licuado y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.

27. Un método según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por combustible diesel, gasolina, keroseno y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.