



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

03-88217

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO PROCESO CONTINUO PARA LA DESULFURACION DE COMBUSTIBLES FOSILES
CON ULTRASONIDO Y PRODUCTOS DE LO MISMO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL C10L 1/00

71. SOLICITANTE SULPHCO, INC.

DOMICILIO Sparks, Estado de Nevada, E.U.A

74. APODERADO LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

22. BOGOTÁ, D. C. 03 OCT 2000

42

PETITORIO

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

03 088217 00



Registro: 03088217 0000000

Folios: 35

Fecha 06/03/2002 10:03:13

Título: 01: PCT-PATENT 305 FASE 001 411 INVENTOR

Deposición: 2002 03/06/02 DE NUEVO DEPÓSITO

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

1

SOLICITUD DE:

☒

Patente de Invención

☐

Patente de Modelo de Utilidad

☐

Capítulo I

☒

Capítulo II

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: SULPHCO, INC.

Dirección: 850 Spice Islands Drive

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

Lugar de Constitución:

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐

C.E. ☐ Otro ☐

Cual
Número

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: LUIS FELIPE CASTILLO GIBSONE

Dirección: Carrera 13 No. 37-43 Piso 12

Teléfono: 285 7460 Fax: 28 9267

E-mail: info@castillorgau.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐

C.E. ☐ OTRO ☐

Cual

Número 79.397.879 TP 88.995 del
de Bogotá C.S.J.

4

INVENTOR(ES)
(72)

Nombre: Rudolf W. Gunnerman, Henry Heines M.

Dirección: 6601 Lakeside Drive - 2 Embarcadero Center

Nacionalidad o Domicilio: Reno, Nevada, E.U.A. - San Francisco, California, E.U.A.

5

PCT (66)

Solicitud Internacional No.

PCT/US02/08397

Fecha:

18/03/02

Publicación Internacional No.

WO 02/074884 A1

Fecha:

28/09/02

6

Título (54)

PROCESO CONTINUO PARA LA DESULFURACION DE COMBUSTIBLES FOSILES CON ULTRASONIDO Y PRODUCTOS DE LO MISMO

7

Clasificación Internacional (51)

C10L 1/00

8

Prioridad

Si

☒

No

☐

(33) País de origen

E.U.A.

(32) Fecha

Marzo 19, 2001

(31) Número de Solicitud

09/812,390

9

Comprobante de pago N°:

72 281

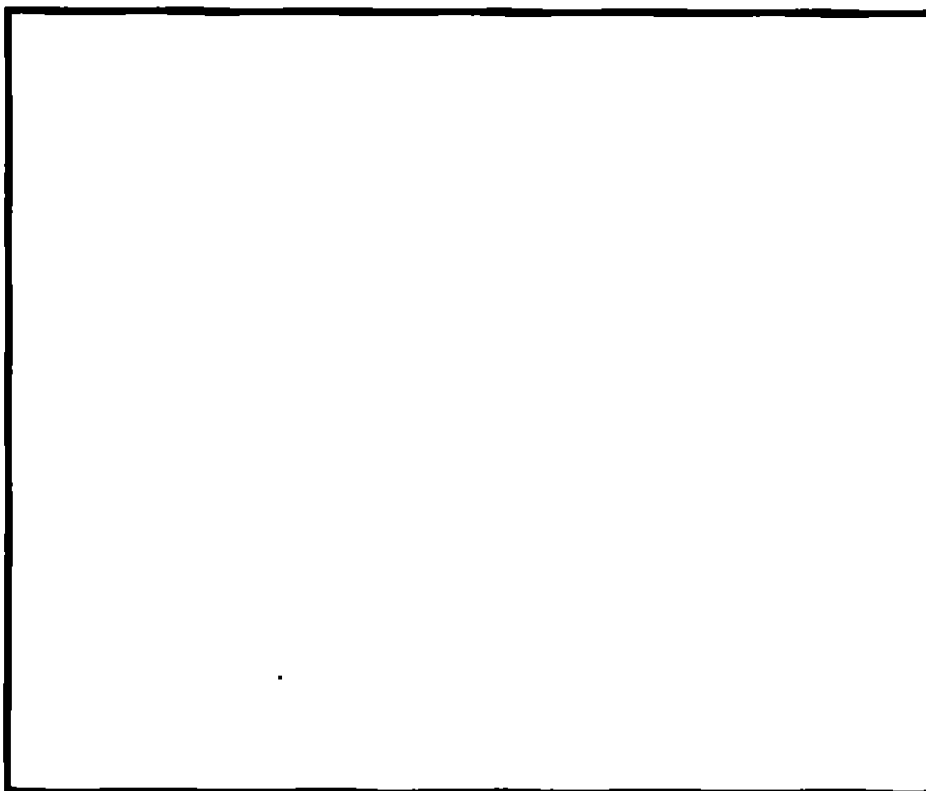
Fecha:

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

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☐ Certificado de existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Documento de Cesión del inventor al solicitante o a su acusante
- ☐ Declaraciones
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar 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 de material biológico.
- ☐ Arte final 12 x 12
- ☐ 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.
- ☒ Otros : Capítulo Reivindicatorio Modificado

11

FIGURA CARACTERISTICA



12

Solicito la concesión de patente,

NOMBRE:

FIRMA:

C.C. 31397704
de BogotáT.P. No. 6499
del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página

9

Código: 0.300217 (CCSAR), Folio: 3
Fecha: 0000-10-03 12:14:13
Trámite: 011 ACT-PROTEST 179 PUES 121 411 PRESENTAR
Deposición en 2003 FAVORABLE LE ALTS. DELEG. CRES

MIT : 000176035-2

RECIBO OFICIAL DE CASH : 03 - 72,281
FECHA : OCTUBRE 3 DE 2003

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PASO	BANCO	CUENTA	No. PUES	FECHA PSC	Gr. PASO
CASTILLO BRAJ Y ASOCIADOS	ASOCIACION	BANCO POPULAR	650-00110 6	17962747	03/10/2003	897,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT. RELATIVISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PROTESTA DE IN	400,000.00
	TOTAL :	400,000.00

SON: CUATROCIENTOS MIL PESOS

RECEPCIONABLE : _____

RECIBO DE CASH APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

4

**PROCESO CONTINUO PARA LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE
COMBUSTIBLES FÓSILES CON ULTRASONIDO Y PRODUCTOS DE LO
MISMO**

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se refiere al campo de la desulfuración de petróleo y combustibles basados en petróleo.

2. Descripción de la Técnica Anterior

Los combustibles fósiles son la fuente de energía más grande y más utilizada en el mundo, ofrece alta eficiencia, rendimiento comprobado y precios relativamente bajos. Existen muchos tipos diferentes de combustibles fósiles, los cuales van desde fracciones de petróleo hasta carbón, arenas bituminosas y petróleo de esquisto, con usos que varían desde usos del consumidor tales como motores para automóviles y calefacción residencial hasta usos comerciales tales como calderas, hornos industriales, unidades de fundición y plantas de energía.

Infortunadamente, 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 de los motores de combustión. El azufre también envenena los catalizadores que se usan en la refinación y combustión de los combustibles fósiles. Al envenenar los convertidores catalíticos en los motores de los automóviles, el azufre es responsable en parte por las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) de los camiones y buses impulsados con diesel. El azufre también es responsable por las emisiones particuladas (hollín) de camiones y buses 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.

La Ley de Protección de la Calidad del Aire (*Clean Air Act*) de 1964, aborda el problema de azufre en combustibles fósiles y la Ley y sus varias enmiendas han

4

impuesto normas de emisión de azufre que son difíciles y costosas de cumplir. De acuerdo con la Ley, La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. (*United States Environmental Protection Agency*) ha fijado un tope en el contenido de azufre del combustible diesel, de 15 partes por millón por peso (ppmp), a partir de mediados de 2006, una fuerte reducción de la norma de 500 ppmp desde la fecha de radicación de la presente solicitud. Para gasolina reformulada, la norma a partir de la fecha de radicación de esta solicitud es de 300 ppmp y EPA la ha reducido a 30 ppmp, a partir del 1 de enero de 2004. En la Unión Europea se han promulgado cambios similares, los cuales harán cumplir un límite de 50 ppmp en el límite de azufre, tanto para gasolina como para combustible diesel para el año 2005. Debido a estas acciones reguladores, existe la continua necesidad de métodos de desulfuración más efectivos. El tratamiento de los combustibles para que alcancen emisiones de azufre lo suficientemente bajas como para que cumplan estos requerimientos es difícil y costoso, resultando inevitablemente en incrementos en los precios de los combustibles y en una influencia mayor en la economía mundial.

El principal método de desulfuración de combustibles fósiles en la técnica anterior es la hidrodesulfuración, mediante el combustible fósil es reaccionado con gas hidrógeno a temperatura y presión elevadas en la presencia de un catalizador. Esto ocasiona la reducción de azufre orgánico a H_2S gaseoso, el cual es luego oxidizado a azufre elemental mediante el proceso Claus. Sin embargo queda sin reaccionar una cantidad considerable de H_2S , ocasionando así graves peligros para la salud. Otra dificultad con la hidrodesulfuración es que cuando se hace bajo las más estrictas condiciones necesarias para alcanzar los niveles de azufre más bajos, aumenta el riesgo de que el hidrógeno se filtre a través de las paredes del reactor.

La hidrodesulfuración también tiene limitaciones en términos de los tipos de compuestos de azufre orgánicos que se pueden eliminar. Por ejemplo, los mercaptanos, los tioéteres y los disulfuros son relativamente fáciles de eliminar por el proceso, mientras que otros compuestos orgánicos de azufre, tales como compuestos aromáticos, compuestos cíclicos y compuestos multicíclicos condensados son más difíciles. Tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y otros tiofenos de anillo condensado y versiones sustituidas de estos compuestos son particularmente difíciles de eliminar por hidrodesulfuración. Estos compuestos responden hasta por el 40% del contenido de azufre total de los petróleos crudos del Medio Oriente y por el 70% el contenido de azufre del crudo del Oeste de Texas. Las condiciones de reacción necesarias para eliminar estos compuestos

6

son tan severas que los intentos en eliminarlos frecuentemente causa degradación del combustible en sí, reduciendo de este modo la calidad del combustible.

De posible relevancia para esta invención está la Solicitud copendiente US No. 09/676,260, titulada "*Oxidative Desulfurization of Fossil Fuels with Ultrasound*" de Teh Fu Yen y otros, inventores, radicada el 28 de septiembre de 2000. La Solicitud No. 09/676,260 se incorpora en su totalidad en este contexto por referencia para todos los propósitos legales para los que pueda servir.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se ha descubierto que los compuestos orgánicos de azufre pueden ser eliminados de un combustible fósil (o un combustible derivado del petróleo) mediante un proceso continuo que aplique ultrasonido a un medio de reacción multifase que contenga el combustible, un fluido acuoso, un agente oxidizante de hidroperóxido y un agente activo de superficie; luego del tratamiento con ultrasonido, el medio de reacción se separa en forma espontánea en fase acuosa y orgánica, permitiendo de este modo la recuperación inmediata del combustible fósil desulfurado como la fase orgánica por simple separación de fase. La invención se refiere a un sistema de paso continuo en el cual el combustible fósil, el fluido acuoso, el hidroperóxido y el agente activo de superficie son alimentados como un medio de reacción acuosa-orgánica multifase a una cámara ultrasonido en la cual el ultrasonido es aplicado a la mezcla, y el medio de reacción que emerge de la cámara se deja asentar en fases acuosas y orgánicas separadas. La fase orgánica constituye entonces el combustible desulfurado que puede ser fácilmente desulfurado de la fase acuosa por simple decantación. La invención también se refiere al proceso realizado por el sistema, así como el combustible desulfurado producido por el proceso. El producto es único entre los combustibles fósiles en vista de su alta calidad de encendido (la demora de encendido bajo se mide, por ejemplo, por el número octano de gasolina y el número cetano de combustible diesel) y una gravedad de API bajo, ambos referentes a combustibles fósiles no tratados y a combustibles fósiles que hayan sido desulfurados por otros procesos.

Las expresiones "desulfurado" y "agotado por azufre" se usan alternadamente en este contexto, y ambas pretenden abarcar combustibles que no contengan compuestos de azufre (o un nivel de azufre en ninguna forma, incluidos compuestos de azufre molecular y compuestos orgánicos e inorgánicos de azufre,

que no puedan ser detectados por métodos de detección convencionales) y combustibles cuyo contenido de azufre (bien sea en forma molecular o en compuestos orgánicos o inorgánicos de azufre) sea reducido sustancialmente del combustible fósil de inicio, y preferiblemente por debajo de cualquiera de los topes impuestos por la regulación que mencionamos antes.

Algunos compuestos orgánicos de azufre que están típicamente presentes en los combustibles fósiles ilustran la eficiencia del proceso. Estos compuestos son dibenzotiofeno y sus sulfuros orgánicos que contengan azufre. Estos compuestos son los compuestos orgánicos de azufre más refractarios en los combustibles fósiles. Aunque otras explicaciones son posibles, se cree que mediante este proceso estos sulfuros son convertidos a las correspondientes sulfonas, teniendo éstas mayor solubilidad en la fase acuosa, y por lo tanto más fáciles de eliminar por la separación de fases. La oxidación provocada por ultrasonido que ocurre en la práctica de esta invención es selectiva hacia los compuestos con azufre del combustible fósil, con poco o ningún efecto oxidativo en los componentes sin azufre del combustible. La naturaleza de flujo continuo de esta invención permite que se trate una gran cantidad de combustible fósil a un costo de operación moderado y a un tiempo de residencia bajo en la cámara ultrasonido. Estas y otras ventajas, propiedades, aplicaciones y realizaciones de la invención se harán más aparentes por la siguiente descripción:

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION Y REALIZACIONES ESPECÍFICAS

La expresión 'combustibles fósiles líquidos' se usa en este contexto para denotar cualquier líquido carbonáceo que se derive de petróleo, carbón o cualquier otro material que ocurra naturalmente y que se use para generar energía para cualquier clase de uso, incluidos usos industriales, usos comerciales, usos del gobierno y usos del consumidor. Incluidos entre estos combustibles se encuentran los combustibles para automóvil tales como gasolina, combustible diesel, combustible para reactor y combustible de cohete, así como aceites combustibles basados en residuos de petróleo, incluidos combustibles marinos y combustibles residuales. Los combustibles marinos son aceites residuales pesados que los barcos y la industria usan como combustible, al igual que en instalaciones de calefacción a grande escala. El aceite combustible No. 6, que también se conoce como aceite combustible "Bunker C" se usa en plantas de energía impulsadas por petróleo como el principal combustible y también, como un

principal combustible de propulsión en barcos de gran calado en la industria naviera. El aceite combustible No. 4 y el aceite combustible No. 5 se usan para calentar grandes edificios como colegios, edificios de apartamentos y edificios de oficinas y grandes motores marinos estacionarios. El aceite combustible más pesado es el residuo al vacío de la destilación fraccional, conocido comúnmente como "residuo al vacío", con un punto de ebullición superior a 565°C, el cual se usa como alimentador de asfalto y coque. La presente invención es útil para reducir el contenido de azufre en cualquiera de estos combustibles y aceites combustibles. En ciertas realizaciones de la invención, el combustible fósil líquido es combustible diesel, bien sea combustible diesel de destilación primaria, combustible diesel para surtidor (como el que se consigue comercialmente para los consumidores en las estaciones de gasolina) y mezclas de diesel de destilación primaria y aceite de ciclo liviano, cuyas proporciones van desde 50:50 a 90:10 (destilación primaria:aceite de ciclo liviano).

El grado de agotamiento de azufre que se alcanza por esta invención variará dependiendo de la composición del combustible de inicio, incluida la cantidad de azufre presente en el combustible, y las formas en las que el azufre esté presente. El grado de agotamiento de azufre también variará según las condiciones ultrasonido y si el producto es reciclado o no a la cámara de ultrasonido antes de la recuperación final, y si lo es, el número de reciclajes que se hagan. En la mayoría de los casos, la invención resultará en un producto combustible con un contenido de azufre total de menos de 100 ppm (todas las unidades ppm en esta descripción son en base al peso), preferiblemente de menos de 50 ppm, más preferiblemente, de menos de 25 ppm y más preferiblemente, de menos de 15 ppm.

Tal como ya se dijo, muchos y posiblemente todos los productos producidos por el proceso que se describe aquí tienen un rendimiento de encendido considerablemente más alto, lo cual hace únicos los productos y particularmente útiles como combustibles. El índice de cetano, también conocido en el campo como "número de cetano", es de especial interés en el combustible diesel y por el proceso de esta invención se pueden producir combustibles diesel que tengan un índice cetano mayor de 50,0 o preferiblemente, mayor de 60,0. En términos de rangos, la invención puede producir combustibles diesel que tengan un índice de cetano entre aproximadamente 60,0 y 80,0 y preferiblemente, de 60,0 a 70,0. El índice o número de cetano tiene el mismo significado en esta descripción que el que para las personas versadas en la técnica tienen los

combustibles para automóviles. En términos de octanaje, se obtienen mejoras similares en gasolinas.

También como ya se dijo, muchos y posiblemente todos los productos que se producen por esta invención tienen una gravedad de API reducida. La expresión "gravedad API" se usa en este contexto al igual se entre las personas versadas en la técnica se usa el petróleo y los combustibles derivados del petróleo. En general, la expresión representa una escala de medición adoptada por el *American Petroleum Institute* y los valores en la escala disminuyen a medida que aumentan los valores de la gravedad específica. La escala varía entre 0,0 (equivalente a una gravedad específica de 1,076) y 100,0 (equivalente a una gravedad específica de 0,6112). En el caso de los combustibles diesel tratados de acuerdo con esta invención, la gravedad API del combustible del producto es preferiblemente mayor que 30,0 y más preferiblemente, mayor que 40,0. En términos de rangos, la gravedad API preferida del producto diesel es entre 30,0 y 60,0, más preferiblemente entre 40,0 y 50,0.

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



en donde 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 metil hidroperóxido, etil hidroperóxido, isopropil hidroperóxido, *n*-butil hidroperóxido, *sec*-butil hidroperóxido, *tert*-butil hidroperóxido, 2-metoxi-2-propil hidroperóxido, *tert*-amil hidroperóxido y ciclohexil hidroperóxido. Ejemplos de hidroperóxidos en los cuales R es un grupo inorgánico son ácido peroxonitroso, ácido peroxofosfórico y ácido peroxosulfúrico. Hidroperóxidos preferidos son peróxido de hidrógeno (en el cual R es un átomo de hidrógeno) y peróxidos de alquil terciario, en particular, *tert*-butil peróxido.

El fluido acuoso que se combina con el combustible fósil y con 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 eficacia del proceso o la facilidad de 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 de combustible fósil a fluido acuoso es entre 8:1 y 1:5, preferiblemente entre 5:1 y 1:1 y más preferiblemente entre 4:1 y 2:1.

10

La cantidad de hidróperóxido relativa al combustible fósil y el fluido acuoso también puede variar, y aunque la tasa de conversión puede variar algo según la proporción de hidróperóxido, la proporción real no es crítica para la invención, y cualquier cantidad sobrante será eliminada por el ultrasonido. Cuando el hidróperóxido es H_2O_2 , generalmente se lograrán mejores resultados en la mayoría de los sistemas con una concentración H_2O_2 dentro del rango de entre aproximadamente 0,0003% y 0,03 por volumen (como H_2O_2) de las fases acuosas y orgánicas combinadas, y preferiblemente entre aproximadamente 0,001% y 0,01%. Para hidróperóxidos diferentes de H_2O_2 , los volúmenes relativos preferidos son aquellos de cantidades molares equivalentes.

El agente activo de superficie que se use en la práctica de esta invención es cualquier agente activo de superficie que promueva la formación de una emulsión entre el combustible fósil de inicio y el fluido acuoso cuando los líquidos pasan a través de una bomba de mezclado común, y que separe de manera espontánea los líquidos del producto en fases acuosas y orgánicas adecuadas para separación inmediata por decantación o por otros procedimientos sencillos de separación de fase. El agente activo de superficie preferido es un hidrocarburo $C_{15}-C_{25}$ alifático líquido o mezclas de dichos hidrocarburos, preferiblemente con una gravedad específica de al menos 0,82 y más preferiblemente, de al menos 0,85. Ejemplos de mezclas de hidrocarburos que cumplen con esta descripción y que son especialmente convenientes para uso y fácilmente disponibles son aceites minerales, preferiblemente aceite mineral pesado o extra pesado. Las expresiones "aceite mineral", "aceite mineral pesado" y "aceite mineral extra pesado" son bien conocidas en la técnica y se usan en este contexto del mismo modo que se usan en la técnica. Este tipo de aceites se consiguen fácilmente de proveedores químicos comerciales en todo el mundo. La cantidad de agente activo de superficie es cualquier cantidad que se comporte tal como se dice arriba. De otra forma, la cantidad no es crítica, y puede variar dependiendo del grado de aceite mineral, composición del combustible, cantidades relativas de fases acuosas y orgánicas, y las condiciones de operación. La selección indicada será materia de elección y ajustes rutinarios para el ingeniero experimentado. En caso de aceite mineral, los mejores y más eficientes resultados se obtienen generalmente usando una relación de volumen de aceite mineral a combustible fósil líquido entre 0,00003 y 0,003.

En ciertas realizaciones de la invención, en el sistema de reacción se incluye un catalizador metálico para que regule la actividad del radical de hidroxilo producido por el hidróperóxido. Ejemplos de este tipo de catalizadores son

11

catalizadores metálicos de transición, y preferiblemente, metales con los números atómicos de 21 a 29, 39 a 47 y 57 a 79. Metales especialmente preferidos de este grupo son níquel, azufre, tungsteno (y tungstatos) y combinaciones de ellos. En algunos sistemas dentro del alcance de esta invención, son útiles 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 estos, se prefieren los catalizadores de hierro (II), hierro (III), cobre (II) y tungsteno. Para algunos sistemas tales como crudo, se prefieren catalizadores tipo Fenton, mientras que para otros, tales como diesel y otros sistemas en los que dibenzotiofeno es un componente importante, se prefieren los tungstatos. Los tungstatos incluyen ácido túngstico, ácidos túngsticos sustituidos tales como ácido fosfotúngstico y tungstatos metálicos. Cuando el catalizador metálico está presente se usará en una cantidad catalíticamente efectiva, es decir, cualquier cantidad que acreciente el progreso de la reacción (es decir, aumente la tasa de reacción) hacia el objetivo deseado, en particular, la oxidación de sulfuros a sulfotas. El catalizador puede estar presente como partículas metálicas, píldoras u otras formas similares, retenido en la cámara ultrasonido por barreras físicas u otros medios de contención a medida que se deja que pase el medio de reacción.

Otra mejora en eficiencia de la invención se alcanza a veces precalentando el combustible fósil, el fluido acuoso, o ambos, antes de que estos fluidos ingresen a la cámara ultrasonido. El grado óptimo de precalentamiento variará con el combustible fósil en particular y la relación de fase acuosa a orgánica. Con el combustible diesel, por ejemplo, mejores resultados se obtienen precalentando el combustible a una temperatura de al menos 70°C y preferiblemente entre 70°C y 80°C. Sin embargo, se debe tener cuidado de no volatilizar el combustible. La fase acuosa se puede precalentar a cualquier temperatura hasta su punto de ebullición.

El ultrasonido utilizado según esta invención consiste de ondas en forma de sonido cuya frecuencia está por encima del rango del oído humano normal, es decir, por encima de 20 kHz (20,000 ciclos por segundo). Ya se ha producido energía ultrasónica con frecuencias tan altas como de 10 gigahertz (10,000,000,000 ciclos por segundo), pero para los propósitos de esta invención, se alcanzarán mejores resultados con frecuencias entre 20 kHz y 200kHz aproximadamente, y preferiblemente, entre 20 kHz y 50 kHz. Se pueden generar ondas ultrasónicas de fuentes mecánicas, eléctricas, electromagnéticas o térmicas. La intensidad de la energía sónica también puede variar ampliamente.

2

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 a 100 vatios/cm². La típica fuente electromagnética es un transductor magnetostrictivo que convierte la energía magnética en energía ultrasónica aplicando un fuerte campo magnético alternador a ciertos metales, aleaciones y ferritas. La fuente eléctrica típica es un transductor piezoeléctrico, que utiliza cristales simples, naturales o sintéticos (como el cuarzo) o cerámicas (como titanato de bario o zirconato de plomo) y aplica un voltaje eléctrico alternador a través de las caras opuestas del cristal o de la cerámica para causar una expansión o contracción alternadora del cristal o de la cerámica a la frecuencia que se le aplique. El ultrasonido tiene amplias aplicaciones en campos tales como para las industrias de electrónicos, automóviles, aviones e instrumentos de precisión, flujómetros para sistemas cerrados tales como enfriadores en plantas nucleares o para flujo sanguíneo en el sistema vascular, prueba de materiales, fresado, soldadura, electrónica, agricultura, oceanografía e imágenes médicas. Para las personas versadas en el uso de ultrasonido son bien conocidos los diversos métodos para producir y aplicar energía ultrasónica y los proveedores comerciales de equipo ultrasonido.

El tiempo de residencia del medio de reacción multifase en la cámara ultrasonido no es crítico para la práctica o éxito de la invención, y el tiempo de residencia óptimo variará según el tipo de combustible que se este tratando. Sin embargo, una ventaja de la invención es que se pueden lograr resultados efectivos y provechosos con un tiempo de residencia relativamente corto. Un rango preferido de tiempos de residencia es entre 0,3 minuto a 30 minutos, aproximadamente, y el más preferido es entre 0,5 minuto y 5 minutos aproximadamente.

Aún otras mejoras en la eficiencia y efectividad del proceso se pueden lograr reciclando la fase orgánica a la cámara ultrasonido con agua dulce. Para resultados aún mejores, el reciclaje se puede repetir por un total de tres fases en la cámara ultrasonido. Alternativamente, la fase orgánica que emerge de la cámara ultrasonido puede someterse a una segunda etapa de tratamiento ultrasonido, y posiblemente a una tercera etapa de tratamiento ultrasonido, con suministro de agua dulce en cada etapa.

Aunque en la fase acuosa se ha extraído una gran cantidad de compuestos de azufre, la fase orgánica que emerge de la cámara ultrasonido puede contener cantidades residuales de los compuestos de azufre. Un modo conveniente de

3

remover estos compuestos es por métodos convencionales de extraer compuestos polares de un medio líquido no polar. Estos métodos incluyen extracción sólido-líquido, usando adsorbentes tales como gel de sílice, alúmina activada, resinas poliméricas y zeolitas. También se puede usar extracción líquido-líquido, con solventes polares tales como dimetil formamida, N-metilpirrolidona o acetonitrilo. E puede usar una variedad de solventes orgánicos que sean inmiscibles o marginalmente miscibles con el combustible fósil. Algunos ejemplos son tolueno y solventes similares.

La reacción de oxidación asistida con ultrasonido genera calor, y con algunos combustibles fósiles es preferible remover algo del calor generado con el fin de mantener control sobre la reacción. Cuando la gasolina es tratada según esta invención, por ejemplo, es preferible enfriar el medio de reacción en la cámara ultrasonido. El enfriamiento se logra rápidamente por medios convencionales, tal como el uso de una camisa enfriadora líquida o un enfriador que circule por el interior de la cámara ultrasonido, como por ejemplo, en un serpentín enfriador. Para estos propósitos, el agua a presión atmosférica es un enfriador efectivo. Cuando se logra el enfriamiento mediante la inmersión de la cámara ultrasonido en un baño enfriador o en un enfriador circulante, el enfriador puede estar a una temperatura de aproximadamente 50°C o menos, preferiblemente 20°C o menos, y más preferiblemente entre -5°C y 20°C. Para las personas versadas en la técnica serán aparentes métodos o dispositivos enfriadores apropiados.

Los siguientes ejemplos se presentan como ilustración y su propósito no es que limiten el alcance de la invención.

EJEMPLO 1

Un sistema de desulfuración según la presente invención, utilizó una cámara ultrasonido de acero inoxidable con un volumen interno de 3 litros y combustible diesel y agua como el combustible fósil y fluidos acuosos, respectivamente, en tres partes por volumen de combustible diesel a una parte por volumen de agua. El combustible diesel se precalentó a una temperatura de aproximadamente 75°C, el agua no se precalentó. El hidroperóxido era peróxido de hidrógeno, agregado como una solución acuosa al 3% (por peso), a 0,0025 partes por volumen de la solución a una parte por volumen del agua. El agente activo de superficie era aceite mineral extra pesado, obtenido de Mallinckrodt Baker Inc., Philipsburg, New Jersey, EUA, agregado al diesel a aproximadamente 0,001 parte por volumen del aceite mineral a una parte por volumen del diesel.

14

Toda la mezcla se pasó al ultrasonido a una tasa de flujo de aproximadamente 1 galón por minuto (3,8 litros/minuto), a aproximadamente presión atmosférica. La cámara ultrasonido tenía un recubrimiento metálico (acero inoxidable) en el cual reposaban 25 gramos de pastillas de plata y 25 gramos de pastillas de níquel, cada una aproximadamente de 1/8 de pulgada (0,3 cm) de diámetro.

El ultrasonido se aprovisionó a la cámara ultrasonido mediante una sonda ultrasonido suspendida desde arriba con su extremo inferior terminando en aproximadamente 5 cm por encima de las pastillas metálicas. El ultrasonido se suministró a la sonda mediante un generador ultrasonido, así:

Generador ultrasonido:

Proveedor: Sonics & Materials, Inc., Newton, Connecticut, EUA

Energía: salida neta de energía de 800 vatios (corrida a 50%)

Voltaje: 120 V una fase

Corriente: 10 amps.

Frecuencia: 20 kHz.

La mezcla de dos fases que salía de la cámara ultrasonido pasaba por dos filtros de tela en una cámara de separación, desde cuya parte superior se sacaba el diesel desulfurado, mientras que desde cuya parte inferior se sacaba la fase acuosa. Los análisis de azufre se hicieron en un analizador de azufre Modelo SLFA-20, de Horiba Instruments, Inc., Knoxville, Tennessee, EUA, con un límite de detección de 20 ppm.

El diesel que salía de una sola pasada por la cámara ultrasonido y el separador, se lavaba con tolueno para remover cualquier azufre que quedara en la fase orgánica. Alternativamente, la fase orgánica se reciclaba en la cámara ultrasonido con agua dulce en las mismas proporciones y condiciones que se usaban en la primera pasada. Cuando el reciclaje se hacía dos veces, el contenido de azufre de la fase orgánica con un lavado con solvente era sustancialmente el mismo que el que se lograba con una sola pasada seguida por el lavado con solvente.

También se hicieron otros experimentos usando otros surfactantes en lugar del aceite mineral. Estos incluyeron lo siguiente, todos probados individualmente con las mismas proporciones y bajo las mismas condiciones que en la prueba de aceite mineral:

15

Ácidos grasos acetylosos talol XTOL , de Georgia Pacific Resins, Inc.

PLURONIC® 25 R-2, un poli(propilen óxido -b-etilen óxido), de BASF Wyandotte Co.

TETRONIC 304, un poli(propilen óxido b-etilen óxido), de BASF Wyandotte Co.

ARMAK® 1703, aminas grasas alcoxladas, de AKZO Nobel

EMULSOGEN® A, de Hoechst Celanese.

Ninguno de los cinco surfactantes anteriores produjeron una emulsión que se separara espontáneamente en fases acuosas y orgánicas cuando salieran de la cámara ultrasonido.

EJEMPLO 2

Se analizó el combustible diesel 70/30 GR (una mezcla de diesel de destilación primaria al 70% y aceite de ciclo llviano al 30%, por volumen) tanto antes como después del tratamiento bajo las condiciones de operación del Ejemplo 1 en cuanto a viscosidad cinemática, nitrógeno total y componentes de azufre, con los resultados que se muestran en la Tabla I.

TABLA I

<u>Prueba</u>	<u>Método</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Producto</u>
Viscosidad cinemática (cSt @ 122°F)	ASTM-D-445	2,39	
Viscosidad cinemática (cSt @100°F)	ASTM D-455	3,04	
Total N por quimiluminiscencia (ppm peso)	ASTM D-4629		
Componentes de Azufre (ppm peso S)	ASTM D-5623		
Sulfuro de hidrógeno		<1	<1
Dióxido de azufre		<1	<1
Sulfuro de carbonilo		<1	<1
Etil mercaptano		<1	<1
Sulfuro de metilo		<1	<1
Disulfuro de carbonilo		<1	<1
Isopropil mercaptano		<1	<1
Sulfuro de etileno		<1	<1
t-butil mercaptano		<1	<1
n-propilo mercaptano		<1	<1

Sulfuro de etil metil	<1	<1
Tiofeno	<1	<1
sec-butil mercaptano	<1	<1
Isobutil mercaptano	<1	<1
Sulfuro de etilo	<1	<1
n-butil mercaptano	<1	<1
Disulfuro de metilo	<1	<1
2-metil tiofeno	<1	<1
3-metil tiofeno	<1	<1
Tetrahidrotiofeno	<1	<1
Disulfuro de etil metilo	<1	<1
2-etil tiofeno	<1	<1
2,5-dimetil tiofeno	<1	<1
3-etil tiofeno	<1	<1
2,4 & 2,3-dimetil tiofeno	<1	<1
3,4-dimetil tiofeno	<1	<1
Metil etil tiofenos	<1	<1
Trimetil tiofenos	<1	<1
Tetrametil tiofenos	<1	<1
benzotiofeno	10	<1
Metil benzotiofenos	186	<1
dimetilbenzotiofenos	486	1
Trimetil benzotiofenos	490	3
Tetrametil benzotiofenos	464	14
dibenzotiofeno	189	2
Metil dibenzotiofenos	395	10
Dimetil dibenzotiofenos	450	12
Trimetil dibenzotiofenos	215	9
Azufre volátil no identificado	396	18
Total Azufre x espectroscopia ASTM D-2622	0,3260	0,007
Rayos X (peso/%)		

Al mismo combustible diesel SR 70/30 tanto antes como después del tratamiento se le hizo un análisis químico completo por ASTM D 5134 Mod con los resultados de la Tabla II.

TABLA II

	Alimento (peso/%)	Producto (Peso/%)
n-hexano	0,01	
ciclohexano	0,01	
trans-1,2-dimetilciclopentano	0,01	
n-heptano	0,02	
metilciclohexano	0,03	
trans,cis1,2,3-trimetilciclopentano	0,01	
N,N-dimetil formamida		0,30
tolueno	0,01	0,19
2-metilheptano	0,01	
3-metilheptano	0,02	0,01
Trans-1,2-dimetilciclohexano	0,01	0,01
n-octano	0,06	0,03
cis-1,2-dimetilciclohexano		0,01
2,4-dimetilheptano		0,01
etilciclohexano	0,02	0,06
2,6-dimetilheptano	0,01	0,01
1,1,3-trimetilciclohexano	0,01	0,06
2,5-dimetilheptano		0,01
3,5-dimetilheptano		0,01
etilbeceno	0,01	0,02
trans,trans-1,2,4-trimetilciclohexano	0,01	0,05
Meta-xileno	0,02	
Para-xileno	0,01	
2,3-dimetilheptano		0,02
2,3-dimetilheptano D/L		0,02
3-etilheptano		0,01
4-metiloctano	0,01	0,04
2-metiloctano	0,01	0,05
3-metiloctano	0,01	
cis,cis-1,2,3-trimetilciclohexano		0,01
3-etilheptano		0,03
e-metiloctano		0,08
cis,cis-1,2,4-trimetilciclohexano		0,01
ortoxileno	0,02	0,01
cis-1-etil-3-metilciclohexano	0,01	0,04

16

trans-1-etil-4-metilciclohexano	0,01	0,09
isobutilciclopentano	0,01	0,05
1-etil-1-metilciclohexano		0,01
cis,trans-1,2,3-trimetilciclohexano		0,01
trans,trans-1,2,3-trimetilciclohexano		0,01
n-nonano	0,12	0,48
Trans-1-etil-3-metilciclohexano	0,01	0,07
Trans-1-etil-2-metilciclohexano		0,02
C9 naftenos		0,35
2,2-dimetiloctano		0,07
isopropilciclohexano		0,04
cis-1-etil-2-metilciclohexano		0,02
sec-butilciclopentano	0,01	
2,4-dimetiloctano		0,05
2,6-dimetilcano	0,02	0,18
2,5-dimetiloctano		0,03
n-propilciclohexano	0,02	0,17
n-butilciclopentano	0,01	0,05
3,5-dimetiloctano		0,01
n-propilbenceno	0,02	0,04
3,6-dimetiloctano	0,02	0,10
1-metil-3-etilbenceno	0,02	0,04
1-metil-4-etilbenceno	0,01	
2,3-dimetiloctano	0,01	0,08
1,3,5-trimetilbenceno	0,02	0,06
4-etiloctano		0,07
5-metilnonano	0,01	0,05
4-metilnonano	0,01	0,13
1-metil-2-etilbenceno	0,03	0,07
2-metilnonano		0,05
3-etiloctano	0,01	0,05
3-metilnonano	0,02	0,17
1,2,3,5-tetrametilciclohexano		0,01
1,2,3,4-tetrametilciclohexano	0,01	0,04
1,4-dimetil-2-etilciclohexano		0,01
1,2,4-trimetilbenceno	0,06	0,03
cis-1-metil-3-propilciclohexano	0,02	0,08
cis-1,3-dietilciclohexano	0,01	0,12
Trans-1-metil-3-propilciclohexano		0,02
trans-1,3-dietilciclohexano	0,01	

1-etil-2,3-dimetilciclohexano	0,01	0,04
isobutilbenceno	0,01	0,04
cis-1-metil-4-propilciclohexano		0,02
sec-butilbenceno		0,01
n-decano	0,03	0,75
1,3,5-trimetilbenceno	0,01	
1,2,3,4-tetrametilciclohexano		0,02
trans-1,3-dietilciclohexano		0,02
1,2,3-trimetilbenceno		0,01
1-metil-3-isopropilbenceno	0,01	0,02
1-metil-4-isopropilbenceno		0,02
1-metil-2-propilbenceno		0,01
2,3-dihidroindeno	0,01	0,03
sec-butilciclohexano	0,04	0,04
1-metil-2-isopropilbenceno		0,03
butilciclohexano	0,01	0,12
1,3-dietilbenceno	0,01	0,04
trans-1-metil-4-t-butilciclohexano	0,01	0,08
1-metil-3-n-propilbenceno	0,02	0,01
1-metil-4-n-propilbenceno	0,01	
1,4-dietilbenceno	0,01	
n-butilbenceno	0,02	
1,3-dimetil-5-etilbenceno	0,01	0,03
1,2-dietilbenceno		0,02
1-metil-2-n-propilbenceno	0,02	0,02
cis-1-metil-4-t-butilciclohexano	0,06	0,08
5-metildecano	0,03	0,04
4-metildecano	0,02	0,09
2-metildecano	0,02	
1,4-dimetil-2-etilbenceno	0,03	0,09
1,3-dimetil-4-etilbenceno	0,03	0,01
3-metildecano	0,02	0,06
1,2-dimetil-4-etilbenceno	0,02	0,01
1,3-dimetil-2-etilbenceno	0,01	0,02
triciclododecano	0,03	0,04
1-metilindano	0,01	
1,2-dimetil-3-etilbenceno	0,03	0,02
n-undecano	0,63	0,39
1,2,4,5-tetrametilbenceno	0,02	0,01
1,2,3,5-tetrametilbenceno	0,05	0,03

C11 no identificado	0,10	0,39
4-metilindano	0,04	0,02
5-metilindano	0,03	0,02
1,2,3,4-tetrametilbenceno	0,07	0,03
2-metilindano	0,02	
tetralin	0,01	0,01
6-metilundecano	0,03	0,05
5-metilundecano	0,02	0,06
4-metilundecano	0,04	0,05
3-metilundecano		0,12
2-metilundecano	0,05	
naftaleno	0,13	
naftalen-3-metilundecano	0,05	
C11 aromático	0,45	0,54
n-dodecano	0,91	0,40
dodecanos	0,50	0,58
2-metilnaftaleno	1,19	
1-metilnaftaleno	0,81	
tridecanos	3,30	2,55
n-tridecano	2,83	1,00
tetradecanos	6,95	5,01
n-tetradecano	4,47	1,63
pentadecanos	9,55	6,52
n-pentadecanos	5,30	2,46
hexadecanos	10,20	7,20
n-hexadecano	3,57	2,43
heptadecanos	10,61	8,44
n-heptadecanos	3,60	3,13
pristano	1,28	1,78
octadecanos	7,52	7,46
n-octadecano	1,97	2,71
filano	0,83	1,46
nonadecanos	5,85	7,20
n-nonadecano	1,77	2,79
eicosanos	5,63	7,14
n-eicosano	0,97	2,71
heneicosanos	4,30	7,35
docosanos	2,14	5,74
tricosanos	0,50	3,30
tetracosanos	0,04	1,18

pentacosanos	0,01	0,10
Sin identificar		<u>0,16</u>
	100,00	100,00
Peso molecular de la muestra	220,24	229,13
Peso molecular de C6 Plus	220,24	230,24
Densidad de la muestra	0,8245	0,8680
Densidad de C6 Plus	0,8245	0,8280

Otros resultados analíticos que comparan el mismo alimento y producto son los siguientes:

Alimento:

TABLA III – Otro Análisis de Alimentación

	<u>Parafina</u>	<u>Isoparafina</u>	<u>Olefina</u>	<u>Naftaleno</u>	<u>Aromático</u>
C4	<0,01	<0,01	<0,01		
C5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
C6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C7	<0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,01
C8	0,07	0,03	<0,01	0,04	0,06
C9	0,14	0,04	<0,01	0,10	0,20
C10	0,30	0,10	<0,01	0,14	0,58
C11	<u>0,70</u>	<u>0,09</u>		<u>0,07</u>	<u>2,10</u>
Total LV&	1,24	0,26	0,00	0,40	2,95
Sin identificar	95,15				

Producto:

TABLA IV – Otro análisis de Producto

	<u>Parafina</u>	<u>Isoparafina</u>	<u>Olefina</u>	<u>Naftaleno</u>	<u>Aromático</u>
C4	<0,01	<0,01	<0,01		
C5	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	
C6	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
C7	<0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,18
C8	0,04	0,01	<0,01	0,08	0,03
C9	0,55	0,32	<0,01	1,09	0,28
C10	0,85	1,18	<0,01	0,59	0,51
C11	<u>0,43</u>	<u>0,21</u>		<u>0,14</u>	<u>0,51</u>

22

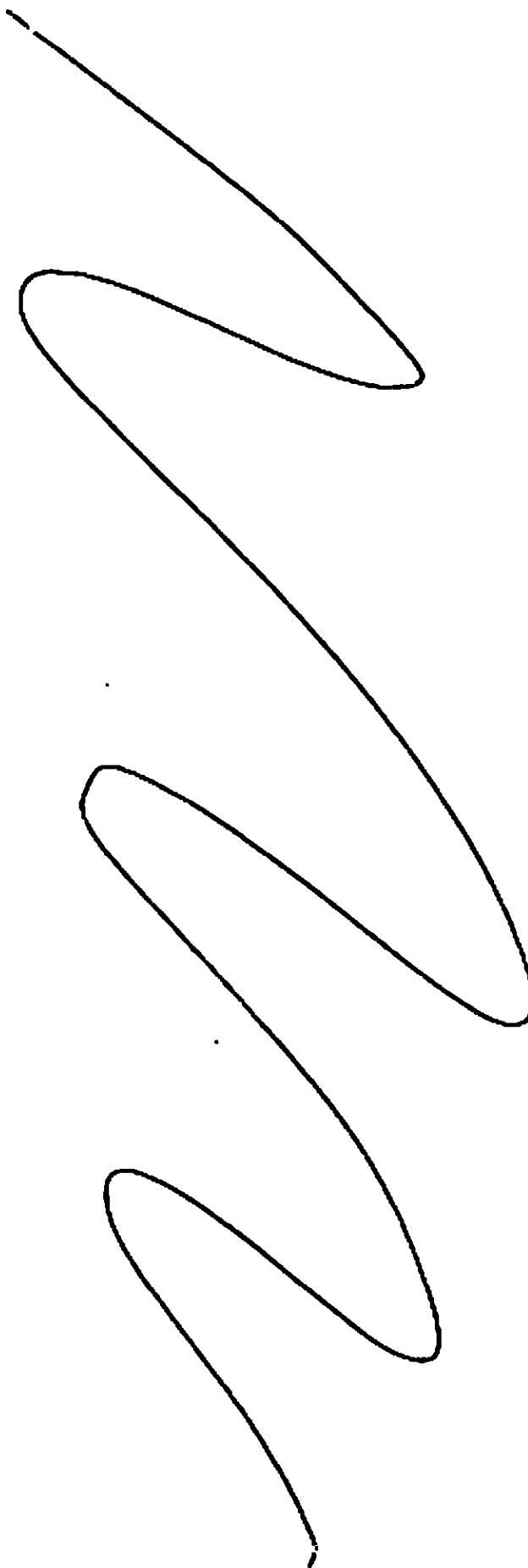
Total LV&	1,87	1,72	0,00	1,90	1,51
Sin identificar	93,00				

TABLA V – Otra comparación de alimentación y producto

<u>Prueba</u>	<u>Alimentación</u>	<u>Producto</u>
Gravedad, API	21,4	42,8
Total azufre, peso/%	0,5572	0,0008
Total azufre, ppm (peso)	5,572	8
Total azufre lb/bbl	324,2	284,7
Índice cetano	30,0	64,5
Franja de cobre	1 A	1 A
Destello	230	124
Carbón de Ramsbottom	0,38	0,05
Viscosidad	3,5	3,7
Color	1,5	<0,05
Destilación, D-86 grado F		
IBP	486	426
5%	488	493
10%	497	505
20%	509	517
30%	521	528
40%	534	540
50%	549	554
60%	566	568
70%	586	584
80%	608	601
90%	631	625
95%	654	644
EP	667	653
Rec	96,5	96,5
Res	1,1	1,8
Pérdida	2,4	1,7
Pruebas Destiladas Medias		
Punto de vaciado, grado F	10	25
Punto de nube, grado F	20	34

23

Lo anterior se presenta principalmente para fines de ilustración. Para las personas versadas en la técnica serán fácilmente aparentes otras variaciones en los materiales, aditivos, condiciones de operación y equipo que aún estén dentro del alcance de la invención.



REIVINDICACIONES:

1. Un combustible fósil líquido agotado por azufre, preparado mediante un proceso que comprende:

- (a) combinar un combustible fósil líquido que contenga sulfuro 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 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 orgánica; y
- (d) aislar dicha fase orgánica de dicha fase acuosa; dicha fase orgánica aislada de este modo es dicho combustible fósil líquido agotado por azufre.

2. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es un miembro seleccionado del grupo compuesto por crudo, petróleo de esquisto, combustible diesel, gasolina, kerosene, gas petróleo licuado y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.

3. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es un miembro seleccionado del grupo compuesto por combustible diesel, gasolina, kerosene y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.

4. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es crudo.

5. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel.

6. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es aceite combustible No. 6.

7. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es un residuo al vacío de destilación de petróleo.

8. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con un índice de cetano superior a 50,0

9. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con un índice de cetano superior a 60,0

10. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con un índice de cetano entre 50,0 y 80,0.

11. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con un índice de cetano entre 60,0 y 70,0.

12. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con una gravedad API superior a 30,0

13. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con una gravedad API superior a 40,0

14. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con una gravedad API entre 30,0 y 60,0.

15. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con una gravedad API entre 40,0 y 50,0.

16. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es

combustible diesel con un índice de cetano entre 50,0 y 80,0 y una gravedad API superior entre 30,0 y 60,0.

17. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido que contiene sulfuro es combustible diesel con un índice de cetano entre 60,0 y 70,0 y una gravedad API superior entre 40,0 y 50,0.

18. 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 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 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.

19. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho hidroperóxido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por peróxido de hidrógeno y peróxidos solubles en agua.

20. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho hidroperóxido es peróxido de hidrógeno.

21. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual (a) comprende combinar un dicho combustible fósil líquido con un fluido acuoso y un hidroperóxido y una fracción que comprende esencialmente una mezcla de hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} con una gravedad específica de al menos 0,82.

22. Un proceso según la reivindicación 21, en el cual dicha mezcla de hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} tiene una gravedad específica de al menos 0,85.

23. Un proceso según la reivindicación 21, en el cual dicha mezcla de hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} es aceite mineral pesado.

24. Un proceso según la reivindicación 18, que además comprende poner en contacto dicho medio de reacción multifase con un catalizador metálico de transición durante la aplicación de ultrasonido.

25. Un proceso según la reivindicación 24 que además, en el cual, dicho catalizador metálico de transición es un miembro seleccionado del grupo compuesto por metales con números atómicos 21 a 28, 39 a 47 y 57 a 79.

26. Un proceso según la reivindicación 24 que además, en el cual, dicho catalizador metálico de transición es un miembro seleccionado del grupo compuesto por níquel, plata, tungsteno y combinaciones de lo mismo.

27. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 8:1 y 1:5.

28. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 5:1 y 1:1.

29. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 4:1 y 2:1.

30. Un proceso según la reivindicación 23, en el cual la relación de volumen de dicho aceite mineral a dicho combustible fósil líquido es entre 0,00003 a 0,003.

31. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho combustible fósil es combustible diesel, y dicho proceso comprende además precalentar dicho combustible diesel a una temperatura de al menos 70°C antes de combinar dicho combustible diesel con dicho fluido acuoso.

32. Un proceso según la reivindicación 31, en el cual dicho combustible diesel es precalentado a una temperatura entre 70°C y 80° antes de combinar dicho combustible diesel con dicho fluido acuoso.

33. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho combustible fósil líquido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por crudo, petróleo de esquisto, combustible diesel, gasolina, kerosene, gas petróleo licuado y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.

34. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho medio de reacción multifase tiene un tiempo de residencia en dicha cámara ultrasonido, entre 0,3 minuto y 30 minutos aproximadamente.

35. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho medio de reacción tiene un tiempo de residencia en dicha cámara ultrasonido, entre 0,5 minuto y 5 minutos aproximadamente.

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

Reivindicaciones originales 1, 9-17 modificadas; reivindicaciones 8 y 12 canceladas; nueva reivindicación 36 adicionada; reivindicaciones restantes sin cambio

1. 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 $C_{15}-C_{20}$ para formar un medio de reacción multifase;
- (b) pasar continuamente dicho medio de reacción multifase por una cámara ultrasonido en la cual 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.

9. Un combustible agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido agotado por azufre es combustible diesel con un índice de cetano superior a 60,0

10. Un combustible diesel agotado por azufre según la reivindicación 1, en el cual dicho combustible fósil líquido agotado por azufre tiene un índice de cetano entre 50,0 y 80,0.

11. Un combustible diesel agotado por azufre según la reivindicación 1, con un índice de cetano entre 60,0 y 70,0.

13. Un combustible diesel agotado por azufre según la reivindicación 36, con una gravedad API superior a 40,0

14. Un combustible diesel agotado por azufre según la reivindicación 36, con una gravedad API entre 30,0 y 60,0.

15. Un combustible diesel agotado por azufre según la reivindicación 1, con una gravedad API entre 40,0 y 50,0.

16. Un combustible fósil líquido agotado por azufre según la reivindicación 1, con un índice de cetano entre 50,0 y 80,0 y una gravedad API entre 30,0 y 60,0.

17. Un combustible fósil diesel agotado por azufre según la reivindicación 1 con un índice de cetano entre 60,0 y 70,0 y una gravedad API entre 40,0 y 50,0.

18. 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 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.

19. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho hidroperóxido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por peróxido de hidrógeno y peróxidos solubles en agua.

20. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho hidroperóxido es peróxido de hidrógeno.

21. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual (a) comprende combinar un dicho combustible fósil líquido con un fluido acuoso y un

hidroperóxido y una fracción que comprenda esencialmente una mezcla de hidrocarburos alifáticos C₁₅-C₂₀ con una gravedad específica de al menos 0,82.

22. Un proceso según la reivindicación 21, en el cual dicha mezcla de hidrocarburos alifáticos C₁₅-C₂₀ tiene una gravedad específica de al menos 0,85.

23. Un proceso según la reivindicación 21, en el cual dicha mezcla de hidrocarburos alifáticos C₁₅-C₂₀ es aceite mineral pesado.

24. Un proceso según la reivindicación 18, que además comprende poner en contacto dicho medio de reacción multifase con un catalizador metálico de transición durante la aplicación de ultrasonido.

25. Un proceso según la reivindicación 24 que además, en el cual, dicho catalizador metálico de transición es un miembro seleccionado del grupo compuesto por metales con números atómicos 21 a 29, 39 a 47 y 57 a 79.

26. Un proceso según la reivindicación 24 que además, en el cual, dicho catalizador metálico de transición es un miembro seleccionado del grupo compuesto por níquel, plata, tungsteno y combinaciones de lo mismo.

27. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 8:1 y 1:5.

28. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 5:1 y 1:1.

29. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual el paso (a) comprende combinar dicho combustible fósil líquido y dicho fluido acuoso a una relación de volumen (combustible fósil):(fluido acuoso) entre 4:1 y 2:1.

30. Un proceso según la reivindicación 23, en el cual la relación de volumen de dicho aceite mineral a dicho combustible fósil líquido es entre 0,00003 a 0,003.

31. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho combustible fósil es combustible diesel, y dicho proceso comprende además precalentar dicho combustible diesel a una temperatura de al menos 70°C antes de combinar dicho combustible diesel con dicho fluido acuoso.

32. Un proceso según la reivindicación 31, en el cual dicho combustible diesel es precalentado a una temperatura entre 70°C y 80° antes de combinar dicho combustible diesel con dicho fluido acuoso.

33. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho combustible fósil líquido es un miembro seleccionado del grupo compuesto por crudo, petróleo de esquisto, combustible diesel, gasolina, kerosena, gas petróleo licuado y aceites combustibles basados en residuos de petróleo.

34. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho medio de reacción multifase tiene un tiempo de residencia en dicha cámara ultrasonido, entre 0,3 minuto y 30 minutos aproximadamente.

35. Un proceso según la reivindicación 18, en el cual dicho medio de reacción tiene un tiempo de residencia en dicha cámara ultrasonido, entre 0,5 minuto y 5 minutos aproximadamente.

36. Un combustible diesel agotado por azufre, preparado por un proceso que comprende:

(a) combinar un combustible diesel que contenga sulfuro con una gravedad API superior de 30,0 con un fluido acuoso y un hidróperóxido 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 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 fase 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.

Folios 33, 34, 35
Extracted Publications
per M2

EXTRACTO PARA LA PUBLICACION

Industria y Comercio
INTELECTUAL

SOLICITUD DE PATENTE

PCT

FECHA INICIO FASE NATL. 19-10-2003

(21) No. SOLICITUD 03-88217 (51) INT. CL.: C10L 1/00

(22) FECHA DE PRESENTACION 03-10-2003 (71) SOLICITANTE:
SULPHCO, INC.

(30) PRIORIDAD PUBLICACION INT. W002/074884
FECHA 26-09-2002

(31) No. DE SOLICITUD 09/812,390 (72) INVENTORES: Rudolf W. Gunnerman.
(Henry Heines M.)

(32) FECHA DE PRESENTACION Marzo 19, 2001

(33) PAIS E.U.A. (74) APODERADO: LUIS FELIPE CASTILLO G.

(54) TITULO: PROCESO CONTINUO PARA LA DESULFURACION DE COMBUSTIBLES
FOSILES CON ULTRASONIDO Y PRODUCTOS DE LO MISMO

(57) RESUMEN

1. Un combustible diesel agotado por azufre, preparado mediante un proceso que comprende:

- (a) combinar un combustible fosil que contenga sulfuro con un indice de cetano superior a 50,0 con un fluido acuoso y un hidropéroxido y un hidrocarburo alifático C12-C40 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.

18. Un proceso continuo para remover sulfuros de un combustible fósil líquido, dicho proceso comprende:

- a. combinar un dicho combustible fósil líquido con 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 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.

36. un combustible diesel agotado por azufre, preparado por un proceso que comprende:

- (a) combinar un combustible diesel que contenga sulfuro con una gravedad API superior de 30,0 con un fluido 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 fase 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.

20/20

PA

() ()

✓ **WFO**

- 三

INCOMPLETA () ()

()

- $$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

INCOMPLETA () { }

11

- $$\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

()

() ()

Andrea Paine

**(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau**



(43) International Publication Date
26 September 2002 (26.09.2002)

(10) International Publication Number
WO 02/074884 A1

(51) International Patent Classification: C10L 1/00

(21) International Application Number: PCT/US02/01397

(23) International Filing Date: 18 March 2002 (18.03.2002)

(29) **Writing Language:** English

(24) Publication Language: English

(30) Priority Dates: 09/12/90 19 March 2001 (19.03.2001) US

(71) Applicant: SULPHICO, INC. (US/US); 1650 Mendocino Lane, Reno, NV 89502 (US).

(31) Designated States (optional): AM, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, ~~CO~~, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GR, GU,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LI, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, NO, NZ, OM, ~~PI~~, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI,
SK, SL, ~~TH~~, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (regions): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TR, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventor: GUNDERMAN, Rudolf W.; 6681 Lehigh
Drive, Reno, NV 89511 (US).

- with international search reports
- with extended claims

(70) Agents: REINES, M., Henry, et al.; Townsend and
X Townsend and Crew LLP, 2 Embarcadero Center, 20th
Floor, San Francisco, CA 94111 (US).

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each reader issue of the PCT Gazette.

WO 02/074884 A1

(54) Title: CONTINUOUS PROCESS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FOSSIL FUELS WITH ULTRASOUND AND PRODUCTS THEREOF

(37) **Abstract:** Fossil fuels are combined with a hydroperoxide, a surface active agent, and an aqueous liquid to form an aqueous-organic reaction medium which is passed through an ultrasound chamber on a continuous flow-through basis. The emerging mixture separates spontaneously into aqueous and organic phases, from which the organic phase is readily isolated as the desulfurized fossil fuel.



2020
Bogotá, D.C.,

Doctor:
LUIS FELIPE CASTILLO GIBSON
Apoderado
SULPHCO, INC.

Oficio N° 05554

ASUNTO:	Radicación N°	03-88217
	Solicitud internacional	PCT/US2002/08397
	Fecha inicio fase nacional	19/10/2003
	Trámite	011
	Evento	379
	Actuación	430
	Folios	001

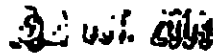
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se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

- ☐ La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486).
- ☐ La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.
- ☐ Los inventores relacionados en la solicitud nacional difieren del relacionado en la solicitud internacional.

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

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Única N° 10 de 2001.


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



El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____.