

CAVELIER

ABOGADOS

www.cavelier.com
cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SI
CARRERA 4 No.
BOGOTÁ 8, COL

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-001078- -00010-0000

Fecha: 2008-05-19 16:52:11 Dep. 2020 NULCREACIONE
Ita. 11 PATENTE IYI Lve. 379 FASE NACIONAL II
Act. 444 RLSPUESTIAREQUL Folios: 61

11
50
50
30

Señora Jefe de la
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
Superintendencia de Industria y Comercio
E. S. D.

Trámite : 011
Evento : 379
Actuación : 444

Referencia : Expediente No. 04.001.078
Asunto : Solicitud de Patente para **REDUCCION DEL AZUFRE EN LA GASOLINA EN EL CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDO**
Solicitante : W.R. GRACE & CO.-CONN. AND EXXONMOBIL
RESEARCH & ENGINEERING COMPANY
Clase : C10G 011/005, C10G 011/018
Fecha de presentación : 8 de ENERO de 2004.

1. Yo, Emilio FERRERO, obrando como apoderado del solicitante en el asunto antes identificado, me refiero al oficio número **350** notificado por fijación en lista de 11 de enero de 2008.

2. Mediante mi memorial de fecha 7 de abril de 2008 solicité un plazo de 30 días para atender el Oficio No. **350**.

3. Mediante oficio número **350** se puso en conocimiento del solicitante el informe que contiene las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente. Atiendo a las observaciones de la manera siguiente:

En forma resumida su Despacho afirma lo siguiente:

La expresión "un compuesto que consiste esencialmente de por lo menos un compuesto de vanadio" es confusa y además se recomienda eliminar la expresión "aproximadamente" del capítulo reivindicatorio.

4. MODIFICACIÓN A UNA SOLICITUD EN TRÁMITE

De conformidad con lo establecido en el artículos 34 de la Decisión 486, que permite al solicitante en cualquier momento del trámite efectuar modificaciones, sin ampliar el objeto de la invención inicialmente solicitada, me permito presentar un nuevo capítulo reivindicatorio, que comprende ocho (8) reivindicaciones.

En atención a las observaciones hechas por su Despacho, dicho nuevo capítulo reivindicatorio especifica en forma clara que el compuesto de vanadio con el cual se pone en

contacto la corriente de alimentación de hidrocarburo es uno solo y se selecciona de un grupo predeterminado de compuestos. Por su parte, puesto que la operación de la unidad FCC sucede bajo estado estacionario, la cantidad de compuesto de vanadio adicionado a la alimentación varía mucho entre unidad y unidad dependiendo de parámetros operacionales de la unidad, y por lo tanto no puede ser especificado, sin embargo una persona versada en el arte puede determinar la cantidad de compuesto que contiene vanadio que debe ser alimentado mediante la medición de la cantidad de vanadio producido sobre el E-cat.

De otro lado, el término aproximadamente ha sido eliminado de todas las cláusulas.

Finalmente, se ha incluido en la parte caracterizante de la reivindicación principal algunos pasos que comprenden las características esenciales que diferencian la materia a ser protegida frente al estado del arte. Dicha materia se encuentra adecuadamente sustentada en la memoria descriptiva.

5. ARGUMENTOS A FAVOR DEL NIVEL INVENTIVO DE LA PRESENTE INVENCION

En primer lugar es preciso señalar que la invención de mi Representada, tal como se reivindica en el pliego reivindicatorio modificado, revela un proceso para reducir el contenido de azufre en **productos líquidos**, incluyendo gasolina y productos de craqueo de destilado medio, obtenido durante el proceso FCC. De acuerdo con el proceso de la invención, una materia prima de hidrocarburo que tiene impurezas de vanadio, níquel y hierro es contactado con un compuesto que contiene vanadio para **incrementar selectivamente** la concentración de vanadio en la materia prima. La materia prima enriquecida con vanadio es en adelante cargada a una unidad FCC operando bajo condiciones de estado estacionario para contactar un catalizador catalítico FCC *in situ* con una alta concentración de vanadio, expresado como vanadio elemental.

A diferencia de lo revelado en la presente invención, la referencia D1 revela un proceso mejorado para obtener catalíticamente craqueado una alimentación de gasoil para obtener productos de nafta con un octanaje mejorado. El proceso comprende introducir una cantidad suficiente de **materia prima pesada** con una alimentación de gasoil que contiene **metales níquel y vanadio** en la zona de craqueo de una unidad FCC para aumentar el contenido de níquel y vanadio sobre el catalizador. Ver col. 3, líneas 25-30. Claramente Myers no revela ni de ninguna manera enseña o sugiere adicionar un compuesto que **consiste esencialmente en por lo menos un compuesto de vanadio** a la materia prima para aumentar selectivamente, es decir únicamente el contenido de vanadio en la alimentación y por lo tanto sobre el catalizador.

Como bien señala su Despacho, la referencia D1 en ninguna parte sugiere incrementar únicamente el contenido de vanadio, sin también aumentar en forma paralela el níquel. Por lo tanto, no se hace una selección de vanadio, y en consecuencia el contenido de vanadio no puede decirse que sea selectivamente incrementado.

Afirma su Despacho que "el proceso propuesto de la solicitud en estudio no generaría ningún efecto sorprendente que evidencie un salto tecnológico...".

Al respecto mi Representada se manifiesta en desacuerdo frente a dicha afirmación toda vez que aumentar selectivamente la concentración de vanadio tiene un efecto técnico

como el demostrado en el ANEXO 1, en el cual se muestran los resultados comparativos entre un aumento selectivo de vanadio sobre el catalizador y el incremento de níquel y vanadio. En el ejemplo 1 se muestra que el vanadio provee un alto nivel de reducción de azufre en la gasolina mientras que el níquel solo provee una reducción moderada. Cuando el catalizador contiene ambos, níquel y vanadio, como está mostrado en el Ejemplo 2 se observó una disminución en la producción de hidrocarburo y un aumento en la producción de hidrogeno indeseable y coque. Estos efectos negativos se ven empeorados cuando el incremento en la concentración de níquel es mayor que el incremento en la concentración de vanadio (ver tabla 2). Así las cosas, estos resultados demuestran que es necesario aumentar en forma exclusiva la concentración de vanadio, con el fin de reducir efectivamente el azufre mientras se mantiene el rendimiento de hidrocarburos y se reduce la producción indeseable de hidrogeno y coque. Estos resultados inesperados no fueron enseñados y de ninguna manera sugeridos por D1, que solo se ha preocupado por incrementar el níquel y el vanadio en combinación, para incrementar el índice de octano de los productos hidrocarbonados deseados. En consecuencia, D1 no afecta la altura inventiva de la invención de mi Representada tal como es reivindicada en el nuevo capítulo reivindicatorio.

Por otra parte, la referencia D2 tampoco afecta el nivel inventivo de la presente invención, tal como esta revelada en el nuevo capítulo reivindicatorio por lo siguiente:

Dicho documento revela un proceso de craqueo catalítico para craquear una alimentación de hidrocarburo en la presencia de un catalizador de craqueo que contiene vanadio o cinc en un estado de oxidación mayor a cero. El proceso involucra incrementar el estado de oxidación promedio de los metales vanadio y cinc, durante el proceso de craqueo.

Indica el Señor Examinador que "en D2...se encuentran enseñanzas... para incluir dicho componente de vanadio adicional a la alimentación de hidrocarburo carbometálico en lugar de impregnarlo".

Sin embargo tras estudiar dicha referencia citada, mi Representada ha confirmado lo contrario y que la diferencia entre el proceso de D2 y la invención solicitada como está ahora reivindicada, es que el vanadio **es incorporado como un componente del catalizador y no adicionado a la alimentación de hidrocarburo**. El anexo 2 provee evidencia de que existe un efecto técnico asociado con adicionar el vanadio a la alimentación en lugar de hacerlo al catalizador. El anexo 2 presenta los resultados de una comparación del proceso de la presente invención, en donde el vanadio es adicionado a la alimentación de hidrocarburo frente al uso de catalizadores/aditivos que contienen vanadio como esta revelado en D2. Sorprendentemente, cuando el vanadio fue adicionado a la alimentación **la cantidad de hidrogeno indeseado y coque producido fue menor** que el producido cuando se usó un catalizador que contiene vanadio. Más aun, adicionar vanadio a la alimentación permite reducir el contenido de vanadio requerido para obtener un nivel determinado de reducción de azufre. No hay nada en D2 que sugiera que agregar vanadio como parte de la alimentación, en lugar de hacerlo como un componente del catalizador, y que permitiera obtener estos efectos técnicos. En consecuencia, los datos reportados en el anexo 2 claramente soportan la presencia de un salto inventivo sobre las enseñanzas de D2. Por lo tanto, dicha referencia, sola o en combinación con D1, no afectan la altura inventiva de la presente invención como está revelada en el capítulo reivindicatorio modificado.

Así mismo, la referencia D3 tampoco afecta la altura inventiva de la presente solicitud. Pues dicha referencia tampoco revela un método para reducir el hidrogeno y coque formados

durante el craqueo catalítico de alimentación de hidrocarburos pesados que pueden contener vanadio, hierro ó níquel como impureza. El método allí revelado **requiere** circular un catalizador desde la zona de reacción a una zona de regeneración y a partir de allí **a través de una zona de reducción** por un tiempo suficiente para por lo menos parcialmente pasivar cualquier metal contaminante sobre el catalizador (depositado por la alimentación). El catalizador pasivado es a partir de allí conducido a una zona de reacción para craqueo. La referencia D3 además enseña que **tras la pasivación INICIAL a través de la zona de reducción, UNA PASIVACION ADICIONAL** puede ser llevada a cabo por varios medios, por ejemplo en donde por lo menos una porción significativa de los contaminantes en el catalizador incluyan níquel, vanadio o hierro, la adición de cantidades predeterminadas de alguno de los otros dos contaminantes, preferiblemente mediante la adición de la alimentación ,previo a la introducción en la zona de reducción.

A este respecto es importante entender que el proceso descrito en D3 modifica el proceso FCC típico para incluir una **zona de reducción** después de la zona de regeneración del catalizador coquizado. Esta zona de reducción trata el catalizador regenerado en una atmósfera reductora a una temperatura suficientemente alta para reducir los efectos catalíticos nocivos de los metales contaminantes. Este **proceso reduce el estado de oxidación de los contaminantes metálicos, incluyendo el vanadio**, haciéndolos menos activos para reacciones de deshidrogenación que producen coque e hidrógeno durante el proceso de craqueo. Después de que el catalizador pasa por esta zona de reducción, es contactado con la alimentación en el reactor de lecho fluidizado donde las reacciones de craqueo se llevan a cabo.

En el proceso FCC estándar, descrito en la presente invención, **no hay una zona de reducción entre el regenerador y el reactor donde la reacción de craqueo se lleva a cabo.** El regenerador quema del catalizador el coque y en el proceso **incrementa el estado de oxidación de los contaminantes metálicos, incluyendo el vanadio.** Este catalizador regenerado entonces va directamente al reactor donde la reacción de craqueo se lleva a cabo.

La **diferencia fundamental** entre los procesos como están revelados en D3 y la presente invención es que el proceso aquí reivindicado no tiene una zona o etapa de reducción. **Claramente la referencia D3 enseña que es la etapa de reducción la que reduce el hidrogeno y el coque. Ver pagina 7 líneas 45-50.** En ausencia de una zona de reducción, la acumulación de vanadio en el catalizador recirculado está en una forma oxidada cuando entra en contacto con la alimentación FCC, mientras que el vanadio acumulado en el catalizador recirculado en el proceso descrito D3 es una forma REDUCIDA. La forma del vanadio en el catalizador es **significativa puesto que afecta la reducción de azufre** (que requiere una forma oxidada de vanadio) y una reducción de coque e hidrógeno (que requiere una forma reducida del metal). Así las cosas, contrario a lo indicado por su Despacho, los efectos técnicos de reducir la concentración de azufre y reducir la hidrogenación y formación de coque, hasta el desarrollo de la presente invención no eran simultáneos y mucho menos conocidos.

En consecuencia, no podría ser obviamente derivado para una persona medianamente versada en el arte, a la luz de D3 solo o en combinación con D1 ó D2, que un proceso que no incluyera una etapa de reducción pudiera ofrecer ventajas sobre una reducción de coque e hidrógeno o una reducción de azufre en el producto.

6. Puesto que se han atendido a cabalidad las observaciones hechas por su Despacho sobre la presente solicitud de patente, atentamente solicito que se conceda la patente solicitada.

7. **Anexos:**

1. Resultados comparativos entre un aumento selectivo de vanadio y un aumentos simultaneo de vanadio y níquel.
2. Resultados comparativos del efecto técnico asociado con incorporar el vanadio en la alimentación frente a hacerlo por impregnación en el catalizador.
3. Comprobante del pago de la tasa por modificaciones.
4. Formulario de modificaciones.
5. Pliego reivindicatorio modificado con ocho (8) reivindicaciones.
6. Recibo de pago de la tasa por concepto de modificaciones.
7. Nueva memoria descriptiva.

Bogotá,
Señora Jefe,



EMILIO FERRERO
T.P.A. No. 31.929

FORMULARIO UNICO DE CORRECCIONES Y MODIFICACIONES

1	SOLICITUD DE: ☐ Corrección de Error Material ☒ Modificación a una solicitud	
2 SOLICITANTE	Nombre: W. R. GRACE & CO.-CONN. y EXXONMOBIL RESEARCH & ENGINEERING COMPANY Sociedades constituidas y existentes bajo las leyes de los Estados de Connecticut y Virginia, Estados Unidos de América. Dirección: 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21046, Estados Unidos de América y 3225 Gallows Road, Fairfax, Virginia 22037, Estados Unidos de América Domicilio: Columbia, Maryland, Estados Unidos de América y Fairfax, Virginia, Estados Unidos de América Respectivamente. Teléfono: 546 09 70 Fax: 249 40 70 E-mail: clientes@camyp.com	IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: Emilio FERRERO Dirección: Carrera 4ª No. 72-35 Teléfono: 347 36 11 Fax: 217 92 11 E-mail: cavelier@cavelier.com	IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Número: <u>438.019 TP 31.929</u>
4	Número de expediente: <u>04.001.078</u>	
5	Descripción de la corrección o modificación solicitada: Presento nuevos capítulos descriptivo y reivindicatorio compuesto por 8 reivindicaciones con el fin de superar las bjecciones hechas por Su Despacho a la presente solicitud de patente y pido que el examen de patentabilidad sea realizado sobre estas reivindicaciones presentadas.	
6	Comprobante de pago No. <u>08-35.703</u> Fecha: <u>6 de mayo de 2008</u>	
7	Anexos ☒ Comprobante de pago de la tasa por \$103.000, por concepto de modificaciones. ☐ Poderes, si fuere el caso ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal de las partes, cuando sean personas jurídicas.	

208
208

8

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA:

Emilio Ferrero

C.C. 438.019 de Usaquén T.P.A. 31.929

AMG

209
209

REDUCCION DEL AZUFRE EN LA GASOLINA EN EL CRAQUEO

CATALÍTICO FLUIDO

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con la reducción del azufre en la gasolina y otros productos de petróleo producidos por un proceso de craqueo catalítico. En particular esta invención se relaciona con un proceso de craqueo catalítico mejorado, el cual suministra corrientes de producto de craqueo catalítico de fracciones de gasolina liviana y pesada que tienen un contenido en azufre reducido.

REFERENCIAS CRUZADAS A SOLICITUDES RELACIONADAS

Esta solicitud está relacionada con la solicitud serie No. 09/144,607, presentada en Agosto 31,1998.

Esta solicitud está también relacionada con la solicitud serie No. 09/221,539 y 09/221,540, ambas presentadas en Diciembre 28,1998.

Esta solicitud está también relacionada con la solicitud serie No. 09/399,637, presentada en Septiembre 09,1999.

Esta solicitud está también se relaciona con la solicitud serie No. 09/649,627, presentada en Agosto 28,2000.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El craqueo catalítico es un proceso de refinación de petróleo que es aplicado comercialmente a gran escala, especialmente en los Estados Unidos en donde la mayoría del grueso del mezclado de la gasolina en refinerías es producido por craqueo catalítico, con la mayoría de este viniendo del craqueo catalítico fluido el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC). En le proceso de craqueo catalítico, los materiales de partida de hidrocarburos contienen fracciones de hidrocarburos pesados que son craqueados en un reactor FCC o unidad para formar productos más livianos. El craqueo es llevado a cabo por reacciones que tienen lugar a temperaturas elevadas en la presencia de un catalizador, con la mayoría de la conversión o del craqueo ocurriendo en la fase de vapor.

El material de partida es por lo tanto convertido en gasolina, destilados y otros productos de craqueo líquidos lo mismo que productos de craqueo gaseosos livianos de cuatro o menos átomos de carbono por molécula. El gas consiste parcialmente de olefinas y parcialmente de hidrocarburos saturados.

Durante las reacciones de craqueo algunos materiales pesados, conocidos como coque, se depositan en el catalizador. Esto reduce su actividad catalítica y la regeneración es deseada.

Después de remover los hidrocarburos que ocluyen del gasto de catalizador de craqueo, la regeneración es llevada a cabo por el quemado del coque para restaurar la actividad catalizadora. Las tres etapas características del craqueo catalítico pueden por lo tanto distinguirse como sigue: una etapa de craqueo en la cual los hidrocarburos son convertidos en productos más livianos, una etapa de separación para remover los hidrocarburos absorbidos en el catalizador y una etapa de regeneración para quemar el coque del catalizador. El catalizador regenerado es entonces reutilizado en la etapa de craqueo.

Los materiales de partida de craqueo catalítico normalmente contienen azufre en la forma de compuesto de azufre orgánico tales como mercaptanos, sulfuros y tiofenos. Los productos del proceso de craqueo correspondientemente tiende a contener la impurezas de azufre aún cuando cerca de la mitad del azufre es convertido en sulfito de hidrogeno durante el proceso de craqueo, principalmente por descomposición catalítica de los compuestos de azufre no-tiofenicos. La distribución del azufre en los productos de craqueo es dependiente de un número de factores que incluyen la alimentación el tipo de catalizador, los aditivos presentes, la conversión y otras condiciones de operación pero, en cualquier caso una cierta proporción del azufre tiende a ingresar en las fracciones de gasolina liviana y pesadas y pasan adelante a el grueso del producto. Con el incremento en las regulaciones ambientales aplicadas a los productos de petróleo, por ejemplo en las regulaciones reformuladas de gasolina (RFG) el contenido de azufre en los productos generalmente ha disminuido en respuesta a las preocupaciones acerca de las emisiones de óxidos de azufre y otros compuestos de azufre al aire luego del proceso de combustión.

Una enseñanza ha sido retirar el azufre de la alimentación FCC por hidrotratamiento antes de que se inicie el craqueo. Aunque es altamente efectivo, esta enseñanza tiende a ser costosa en términos de costo de capital del equipo y lo mismo que operacionalmente ya que el consumo de hidrogeno es alto. Otra enseñanza ha sido la de remover el azufre de los productos craqueados por hidrotratamiento. Nuevamente, aunque es efectivo, esta solución tiene el inconveniente de que el producto de octano valuable puede perderse cuando las olefinas de alto octano están saturadas.

Desde el punto de vista económico, sería deseable lograr remover el azufre en el proceso de craqueo mismo ya que esto desulfurizaría efectivamente el mayor componente del grueso de la mezcla de gasolina sin tratamiento adicional. Varios materiales catalizadores han sido desarrollados para la remoción del azufre durante el ciclo de proceso FCC. Por ejemplo, un catalizador de FCC impregnado con vanadio y metal níquel ha sido mostrado que reduce el nivel del producto (ver Mystrad et al, Effect of Níquel and Vanadium on Sulfur Reduction of FCC Naphtha, Applied Catalyst A: General

192(2000) paginas 299-305). Esta referencia también mostró que un aditivo para reducir el azufre con base en un zinc impregnado de alúmina es efectivo para reducir el producto de azufre en los productos FCC. Sin embargo, cuando se ha mezclado con un catalizador impregnado con metal, el efecto del aditivo para reducir el azufre fue inhibido.

Otros desarrollos para la reducción del azufre en los productos se han centrado en la remoción del azufre a partir de los gases apilados en el regenerador. Una enseñanza primera desarrollada por Chevron usó compuestos de alúmina como aditivos en el inventario del catalizador de craqueo para absorber óxidos de azufre en el regenerador FCC; los compuestos de azufre absorbidos que ingresaron en el proceso en la alimentación fueron liberados como sulfuro de hidrogeno durante la porción de craqueo del ciclo y pasaron a la sección de recuperación de producto de la unidad en donde fueron removidos. Ver Krishna et al, Additives Improve FCC Process, Hydrocarbon Processing, Noviembre 1991, paginas 59-66. El azufre es removido de los gases apilados emitidos por el regenerador pero los niveles de azufre del producto no fueron afectados grandemente, si es que lo fueron.

Una tecnología alternativa para la remoción de óxidos de azufre de los gases de chimenea del regenerador se basa en el uso de espineles de magnesio-aluminio como aditivos en el inventario de catalizador circulante en el FCCU. Bajo la designación de DESOXTM usada para los aditivos en este proceso, la tecnología logró un notable éxito comercial. Patentes ejemplares o ilustrativas que describen este tipo de aditivos para remover azufre incluyen la patente estadounidense No. 4,963,520; 4,957,892; 4,957,718; 4,790,982 y otras. Nuevamente, sin embargo, los niveles de azufre el producto no fueron reducidos grandemente.

Aditivos de catalizador para la reducción de niveles de azufre en los productos de craqueo liquido fue propuesta por Ziebarth et al. en la patente Estadounidense 6,036,847, usando composiciones que contenían un componente de titanio, y Wormsbecher y Kim en las patentes Estadounidenses 5,376,608 y 5,525,210, usando un aditivo de catalizador de craqueo de un ácido Lewis soportado por alúmina para la producción de gasolina con azufre reducido pero este sistema no logro un éxito comercial significativo.

En la solicitud serie No. 09/144,607, presentada en Agosto 31,1998, los materiales catalizadores son descritos para ser usados en el proceso de craqueo catalítico, los cuales son capaces de reducir el contenido de los productos líquidos del proceso de craqueo. Estos catalizadores de reducción de azufre comprenden, en adición a un componente de tamiz molecular poroso, un metal en un estado de oxidación por encima de cero dentro del interior de la estructura porosa del tamiz. El tamiz molecular es en la mayoría de los casos una zeolita y esta puede ser zeolita que tenga características consistentes con las zeolitas de poros grandes tales como zeolita beta o zeolita USY o con zeolitas de tamaño de poro intermedio tales como la ZSM-5. Los tamices moleculares no zeolíticos tales como MeAPO-5, MeAPSO-5, lo mismo que los materiales cristalinos mesoporosos tales como MCM-41 pueden ser usados como componentes de tamiz del catalizador. Los metales tales como vanadio, zinc, hierro, cobalto, y galio se encontraron que eran efectivos para la reducción del azufre en la gasolina, con el vanadio siendo el metal preferido. La cantidad del componente de metal en el catalizador aditivo para la reducción de azufre esta

normalmente entre 0,2 a 5% en peso, pero cantidades de hasta 10% en peso fueron establecidas para dar algún efecto en la remoción del azufre. El componente de reducción de azufre puede ser un aditivo de partículas separadas o parte de un catalizador integrado de craqueo/reducción de azufre. Cuando es usado como un catalizador de aditivo de partículas separa, estos materiales son usados en combinación con un catalizador de craqueo catalítico activo (normalmente una faujasita tal como la zeolita Y y REY, especialmente, como zeolita USY y REUSY) para los materiales de partida de hidrocarburos el de proceso en la unidad FCC para producir productos de bajo azufre.

En las solicitudes serie Nos. 09/221,539 y 09/221/540, ambas presentadas en diciembre 28,1998, el catalizador de reducción de azufre similar aquel descrito en la solicitud No. 09/144,607 fue descrito, sin embargo, las composiciones catalizadoras en aquellas solicitudes también contenían por lo menos un componente de metal de tierra rara (por ejemplo lantanio) y un componente de cerio, respectivamente. La cantidad del componente metálico en los catalizadores de reducción de azufre está normalmente entre 0,2 a 5% en peso, pero cantidades de

hasta 10% en peso fueron sugeridas para dar algún efecto de remoción de azufre.

En la solicitud serie No. 09/399,637 presentada en septiembre 20,1999, un proceso de craqueo catalítico mejorado para reducir el contenido de azufre en los productos de craqueo liquido, especialmente la gasolina de craqueo. Producida a partir de alimentación de hidrocarburos que contenían compuestos de órgano azufre fue descrito. El proceso emplea un sistema de catalizador que tienen un componente de reducción de azufre que contiene un catalizador poroso y un componente metálico en un estado de oxidación mayor a cero. La actividad de reducción de azufre en el sistema catalizador incrementando el promedio de estado de oxidación del componente metálico por una etapa de oxidación luego de la regeneración catalizadora convencional.

La solicitud serie No. 09/649,627, presentada en Agosto 28,2000, es una continuación en parte de la solicitud serie No. 09/399,637 y describe aditivos para la reducción de azufre mejorados para el uso en un proceso de craqueo catalítico para la reducción del contenido de azufre. El aditivo para la reducción de

azufre comprende un material de soporte de tamiz no molecular (preferiblemente un oxido inorgánico tal como Al_2O_3 , SiO_2 , y mezclas de ellos) que contiene una alta concentración de vanadio. La cantidad de vanadio contenida en el catalizador de aditivo para reducción de azufre está normalmente entre cerca de 2,0 a cerca de 20% en peso, típicamente entre cerca de 3 a cerca de 10% en peso (metal con base en el peso total del aditivo).

Si importar las tecnologías para la reducción de azufre recientes, estas continúan la existencia de una necesidad de maneras efectivas para reducir el contenido de azufre de la gasolina y de otros productos de craqueo líquido. La presente invención fue desarrollada en respuesta a esta necesidad.

RESUMEN DE LA INVENCION

Un proceso de craqueo catalítico mejorado ha sido ahora desarrollado el cual es capaz de mejorar la reducción en el contenido de azufre de los productos del proceso de craqueo, incluyendo la gasolina y fracciones de craqueo de destilados intermedios. De acuerdo don el proceso de la invención por lo menos un compuesto que

contiene vanadio es agregado a un material de partida de hidrocarburo líquido que contiene azufre, y opcionalmente vanadio y / o níquel, como impurezas para incrementar selectivamente la concentración de vanadio en el material de partida. El material de partida enriquecido con vanadio es de ahí en adelante cargado en la unidad de FCC que opera bajo condiciones estables para poner en contacto un inventario de catalizador de equilibrio FCC in situ con una concentración de vanadio, expresada, como vanadio elemental.

El mecanismo por el cual la presente invención actúa para mejorar la remoción de los componentes de azufre normalmente presentes en los productos de hidrocarburo de craqueo no es entendido precisamente. Sin embargo, la presencia de la alta concentración de un compuesto de vanadio en el material de partida permite el transporte rápido del vanadio sobre el inventario de catalizador circulante completo, y por lo tanto incrementa la actividad de catalizador de craqueo para remover el azufre.

De acuerdo con lo anterior, es una ventaja de la presente invención el suministrar un proceso de craqueo

catalítico mejorado, que suministra productos líquidos que tienen una reducción de azufre mejorada cuando se compara con la actividad de reducción de azufre típica en los proceso de craqueo catalítico convencionales.

También es una ventaja de la presente invención suministrar un proceso de craqueo catalítico que permite una dispersión rápida del vanadio sobre el inventario de catalizador de craqueo completo, mejorando así la remoción de los componentes de azufre de los productos de hidrocarburo de craqueo.

Una ventaja adicional de la presente invención es suministrar un proceso de craqueo catalítico que tiene una reducción de azufre del producto mejorada sin la necesidad de la adición de aditivos para la reducción de azufre, incluyendo aditivos de zeolita/vanadio como se describió en las solicitudes serie No. 09/144,607; 09/221,539; 09/221,540; 09/399,637 y 09/649,627.

Otra ventaja de la presente invención es suministrar composiciones de craqueo catalítico in situ durante un proceso de craqueo catalítico que dichas composiciones son capaces de mejorar la reducción del contenido de

202
222

azufre de los productos de craqueo líquido en la presencia de contaminantes metálicos, por ejemplo níquel y hierro.

Otros objetivos y ventajas se harán evidentes de la descripción detallada y las reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Para los propósitos de esta invención el término "catalizador fresco" se usa para indicar una composición catalizadora como se fabrica y se vede.

El término "catalizador de equilibrio" o "ecat" se usa aquí para indicar el inventario de la composición catalizadora de craqueo fluido circulante en una unidad FCC que opera bajo condiciones de craqueo catalítico. Para propósitos de esta invención los términos

"catalizador de equilibrio", "catalizador de gasto" (catalizador tomado de una unidad FCC) y "catalizador regenerado" (catalizador que deja una unidad de regeneración) deben considerarse equivalentes.

El término "estable" es usado aquí para indicar condiciones de operación dentro de una unidad de reactor FCC en donde existe dentro de la unidad una cantidad constante de inventario de catalizador que tiene una actividad catalizadora constante a una velocidad de alimentación constante de un material de partida que tienen una composición definida para obtener una velocidad de conversión constante de los productos.

El término "velocidad de conversión" se usa aquí para indicar la velocidad a la cual un material de partida de hidrocarburos es convertido a productos de hidrocarburos hirvientes menores de bajo peso molecular.

El término "actividad catalizadora" se usa aquí para indicar la cantidad de producto craqueado formado por unidad de tiempo por unidad de volumen del reactor.

De acuerdo con la presente invención, un proceso FCC convencional es modificado para suministrar una alta concentración de vanadio (expresado como vanadio elemental) directamente al inventario de catalizador de equilibrio para reducir el contenido de azufre de los productos líquidos craqueados. El proceso involucra cargar un material de partida de hidrocarburo, que contiene por lo menos un compuesto organoazufre como una impureza, en una unidad FCC que opera bajo condiciones de craqueo catalítico para poner en contacto el inventario de catalizador de equilibrio contenido en la unidad. Durante el proceso FCC, el catalizador FCC fresco es agregado y el catalizador de equilibrio es retirado para crear una condición estable dentro de la unidad del reactor FCC. Una vez el ambiente estable se ha alcanzado dentro de la unidad FCC, el material de partida de hidrocarburo es tratado para agregarle por lo menos un compuesto de vanadio a dicho material. El material de partida tratado con vanadio es cargado en la unidad FCC que opera bajo condición estable para poner en contacto el inventario de catalizador de equilibrio y selectivamente suministrar un alto contenido de vanadio expresado como vanadio elemental, al catalizador de equilibrio. El catalizador tratado con vanadio es luego

recirculado por la unidad FCC en un proceso continuo de reacción/regeneración para reducir el contenido de azufre de las fracciones de productos líquidos craqueados en particular fracciones de gasolina liviana y pesada.

El proceso de craqueo catalítico de la invención puede ser conducido usando una unidad craqueo catalítico adecuada o reactor. Para conveniencia la invención será descrita con referencia al proceso FCC aunque el presente proceso podría utilizarse en el proceso de craqueo tipo cama movable antiguo (TCC) con ajustes apropiados para adecuar los requerimientos del proceso. A parte de la adición de compuestos de vanadio al material de partida de hidrocarburo y algunos posibles cambios en la sección de recuperación de producto, discutidos más adelante, la manera de operar el proceso permanece sin cambio. Así, los catalizadores FCC convencionales pueden ser usados, por ejemplo, catalizadores con base en zeolita con un componente de craqueo de faujasita como se describió en la revisión seminal por Venuto y Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 lo mismo que en numerosas otras fuentes tales como Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking

Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1.

Generalmente, el proceso de craqueo catalítico fluido en el cual el material de partida de hidrocarburos pesados que contienen en los compuestos de organoazufre serán craqueados a productos más livianos lo que tiene lugar en una unidad de reactor de craqueo catalítico poniendo en contacto el material de partida en un proceso de craqueo de recirculación catalizadora cíclica con un inventario de catalizador de craqueo catalítico fluidizable que consiste de partículas que tienen un tamaño que varia entre cerca de 20 a cerca 100 micrones. Las etapas significativas en el proceso cíclico son:

(i) El material de partida que contiene el hidrocarburo o alimentación es cargado en la unidad de craqueo catalítico normalmente contiene uno o más elevadores, condiciones de craqueo catalítico en operación por el contacto del material de partida con una fuente de catalizador de craqueo regenerado caliente para producir un efluente que comprende productos de craqueo y

catalizador de gasto que contiene coque y hidrocarburos separables;

(ii) El efluente es descargado y separado, normalmente en uno o más ciclones, en una fase vapor rica en producto craqueado y una fase de sólidos ricos que comprende catalizador de gasto;

(iii) La fase de vapor es retirada como producto y fraccionada en la columna principal del FCC y sus columnas laterales asociadas para formar productos de craqueo liquido incluyendo gasolina;

(iv) El catalizador de gasto es separado, usualmente con vapor, para remover los hidrocarburos que ocluyen del catalizador, después de lo cual el catalizador separado es regenerado oxidativamente para producir catalizador regenerado caliente el cual es entonces reciclado a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de la alimentación.

Un catalizador fresco equilibra dentro de la unidad FCC o reactor, el catalizador de equilibrio es expuesto a diversas condiciones, tales como la deposición de contaminantes del material de partida y regeneración severa de las condiciones de operación. Así, el catalizador de equilibrio puede contener altos niveles de contaminantes metálicos, incluyendo pero no limitado a, vanadio, níquel y hierro. En operación normal de una unidad FCC, el catalizador fresco es agregado diariamente a la misma velocidad que el catalizador de equilibrio es retirado. Esto suministra una cantidad constante de inventario de catalizador que tiene una actividad catalizadora constante, la cual mantiene una conversión constante de la alimentación y selectividad de productos deseados.

Así, en condiciones de operación estables, la cantidad de catalizador de equilibrio en la unidad FCC es constante, por ejemplo la cantidad de catalizador fresco agregado a la unidad FCC es igual a la cantidad de catalizador de equilibrio retirada de la unidad más la cantidad de catalizador de equilibrio perdido durante la atrición. También, durante la operación estable de una unidad FCC, la velocidad a la cual el material de partida

tienen una composición definida que es agregada a la unidad se mantiene constante. Esta alimentación puede ser caracterizada por un número de propiedades tales como gravedad API, gravedad específica, azufre total (% en peso) nitrógeno total (% en peso), contenido de metales (% en peso), carbón Conradson, factor K, y punto de ebullición y distribuciones de peso molecular.

Típicamente, durante la reacción de craqueo en la unidad FCC, el azufre en el material de partida o de alimentación se distribuye en las fracciones líquidas y gaseosas de los productos craqueados. Estos productos incluyen gasolina H_2S , aceite de ciclo liviano (LCO), aceite de ciclo pesado (HCO), coque y alimentación no convertida. Bajo condiciones estables, la cantidad de azufre (en una base de % en peso) generado en estos productos es constante. Inesperadamente, sin embargo, se ha encontrado que la adición de vanadio de una fuente secundaria a la alimentación que está siendo cargada en la unidad FCC que opera bajo ambiente estable selectivamente incrementa la concentración de vanadio en el catalizador de equilibrio circulante para reducir de manera efectiva el contenido de azufre de los productos careados. La cantidad de azufre en los productos líquidos

especialmente las fracciones de gasolina, se ha reducido como un resultado del vanadio incrementado en el catalizador de equilibrio, aun en la presencia de contaminantes metálicos tales como níquel y hierro.

De acuerdo a lo anterior, el proceso de acuerdo con la presente invención generalmente comprende

(i) Suministrar una corriente de alimentación de hidrocarburos pesados sustancialmente líquidos que comprende por lo menos un compuesto de organoazufre como una impureza;

(ii) Cargar la corriente de material de alimentación de hidrocarburos en una unidad de reactor FCC que opera bajo condiciones de craqueo catalítico y que tiene un inventario circulante de una composición catalizadora de equilibrio;

(iii) Remover una porción del inventario de catalizador de equilibrio de la unidad de reactor FCC mientras se reemplaza todo el inventario de catalizador de equilibrio removido con

catalizador fresco para crear un ambiente estable dentro de la unidad;

(iv) Poner en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburos con por lo menos un compuesto de vanadio en una cantidad suficiente para incrementar la concentración de vanadio en o sobre el inventario de catalizador de equilibrio en cerca de 100 a cerca de 20.000 ppm, en relación con la cantidad de vanadio inicialmente presente en o sobre el inventario de catalizador; y

(v) Poner en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene vanadio con el inventario de catalizador de equilibrio en la unidad de reactor FCC bajo condiciones estables para producir un efluente de zona de craqueo que comprende productos craqueados que tienen un contenido de azufre reducido.

Los compuestos de vanadio útiles en la presente invención pueden ser cualquier compuesto que contenga vanadio que permita el transporte y deposición de las

especies de vanadio en el catalizador de craqueo bajo condiciones de craqueo catalítico. Ejemplo no limitativos de compuestos de vanadio adecuados son los orto-piro-o meta vanadatos de amonio, óxidos de vanadio (por ejemplo V_2O_5), ácidos vanádicos, complejos de vanadio órgano-metálico (por ejemplo naftenato de vanadilo), sulfato de vanadio, nitrato de vanadio, nitrato de vanadilo, haluros de vanadio y oxihaluros de vanadio (por ejemplo cloruros y oxicloruros de vanadio) y mezcla de ellos. Preferiblemente, el compuesto de vanadio se selecciona del grupo que consiste de oxalato de vanadio, sulfato de vanadio, naftenato de vanadio, haluros de vanadio y mezcla de ellos.

En una modalidad preferida, los compuestos de vanadio son mezclados en el producto de alimentación como una solución antes de la inyección de la alimentación en el reactor. Soluciones de vanadio adecuadas incluyen aquellas soluciones en donde los compuestos de vanadio deseados son disueltos en agua o en un disolvente no acuoso, por ejemplo un disolvente orgánico adecuado tal como pentano, tolueno y similares. En una modalidad preferida, una solución de naftenato de vanadio no acuosa es usada.

La cantidad de la solución de vanadio agregada a la corriente de alimentación típicamente será relativamente pequeña. Consecuentemente, la solución de vanadio puede agregarse al material de partida usando cualquier bomba comercialmente disponible. Para aplicación práctica, el suministro de la solución de vanadio puede ser continua o intermitente.

Como se muestra en la figura, en un proceso FCC típico de acuerdo con la invención, una solución de vanadio 2 es agregada directamente a 1 material de partida 1 que va a ser cargado dentro de la unidad reactiva de elevación 4 para suministrar una alimentación de hidrocarburo que contiene vanadio 3. La alimentación de hidrocarburo que contiene vanadio 3 es luego introducida en el reactor de elevación 4 que contiene un inventario de catalizador de equilibrio y opera bajo un ambiente estable. El efluente del reactor de elevación 4 es separado en una corriente de producto craqueado 5 y una corriente de catalizador de gastos 6 que contiene coque e hidrocarburos separables. La corriente de catalizador de gasto se hace recircular luego en la

unidad de craqueo por un regenerador 7 para regenerar el catalizador.

El catalizador de craqueo utilizado en el proceso de craqueo de la invención normalmente estará en base a componente de craqueo activo de zeolita faujasita, que es convencionalmente zeolita Y en una de sus formas tales como zeolita tipo Y intercambiada con tierra rara calcinada (CREY), la preparación de la cual se describe en la patente Estadounidense No. 3,402,996, zeolita tipo Y ultra estable (USY) como se describe en la patente Estadounidense No. 3,293,192, lo mismo que varios zeolitas tipo Y intercambiadas parcialmente como se describe en las patentes Estadounidenses Nos. 3,607,043 y 3,676,368. El componente de craqueo activo es combinado rutinariamente con un material de matriz tal como alúmina para poder suministrar las característica mecánicas deseadas (resistencia a la atrición etc.) lo mismo que el control de actividad para el componente de zeolita muy activo o componentes de zeolita muy activos. El tamaño de partícula del catalizador de craqueo está típicamente en el rango entre 10 a 120 micrones para fluidización efectiva.

Los materiales de partida útiles en el proceso de craqueo catalítico de esta invención incluyen una alimentación de hidrocarburos líquida o sustancialmente líquida que contiene azufre como contaminante. Los materiales de partida incluyen aquellos que son utilizados convencionalmente en procesos de craqueo catalítico para producir gasolina o fracciones destiladas livianas a partir de materiales de partida de hidrocarburos más pesados. Los materiales de partida generalmente tienen un punto de ebullición inicial por encima de 400° F (204° C) e incluye fluidos tales como aceites de gas, aceites de combustibles, aceites de ciclo, aceites de lodos, crudos de destilación primaria, aceites de esquisto, aceites de arenas de brea, aceites de carbón, mezclas de dos o más de estos, y similares. Por "crudo de destilación primaria" se quiere decir aquellos aceites que han sido obtenidos en la parte inferior de un fraccionador de aceite crudo. Si se desea, toda o una porción del material de partida puede constituir un aceite del cual una porción del contenido metálico previo ha sido removida, por ejemplo, por hidrotratamiento o extracción por disolvente.

Opcionalmente, el material de partida utilizado en este proceso puede contener como impurezas uno o más metales de níquel, vanadio y hierro en los rangos siguientes típicos: níquel a un nivel entre 0,02 a cerca de 100 ppm; vanadio a un nivel entre cerca de 0,02 a 500 ppm; y hierro a en un nivel de 0,02 a 500 ppm. En una modalidad preferida el material de partida contiene vanadio como una impureza.

De acuerdo con el proceso de la invención, el compuesto de vanadio es agregado a la alimentación durante la operación de la unidad FCC bajo condiciones estables. La cantidad de compuesto de vanadio agregado a la alimentación variará dependiendo de tales factores como la naturaleza del material de partida usado, el catalizador de craqueo utilizado y los resultados deseados. Generalmente el compuesto de vanadio es agregado a la alimentación a una velocidad suficiente para incrementar la concentración de vanadio sobre el inventario de catalizador de equilibrio desde cerca de 100 a cerca de 20.000 ppm, preferiblemente cerca de 300 a cerca de 5.000 ppm, más preferiblemente cerca de 500 a cerca de 2.000 ppm, relativo a la cantidad de vanadio inicialmente presente sobre el inventario catalizador.

La concentración de vanadio sobre el inventario de catalizador de equilibrio bajo condiciones estables puede determinarse por la siguiente ecuación:

$$\text{Ppm V sobre ecat} = \frac{\text{Ppm V en la alimentación} \times \text{velocidad de alimentación (Toneladas/Día)}}{\text{Velocidad de Adición de Catalizador (T/D)}}$$

El proceso de craqueo catalítico de la invención es conducido en unidades de reactor FCC convencionales en donde la temperatura de reacción varia entre cerca de 400° C a 700° C y las temperaturas de regeneración entre 500° C a 850° C son utilizadas. Las condiciones dentro de la zona de craqueo y regeneración, como será entendido por aquellos versados en la técnica, no son criticas y dependen de varios parámetros tales como el material de partida de alimentación usado, el catalizador, y los resultados deseados.

El efecto del proceso mejorado de la invención es reducir el contenido de azufre de los productos de

craqueo liquido, especialmente las fracciones de gasolina liviana aunque reducciones también se notaron en el aceite de ciclo liviano, haciendo los productos más adecuados para uso como diesel o componente de mezcla de aceite para calentamiento domestico. La reducción de azufre en la gasolina del 25% o más es evidentemente logvable usando el proceso de acuerdo con la presente invención, como se muestra en los ejemplos que siguen. El azufre removido por el uso del proceso es convertido en una forma inorgánica y liberado como sulfuro de hidrogeno el cual puede ser recuperado de una manera normal en la sección de recuperación del producto en la unidad FCC. La carga incrementada de sulfuro de hidrogeno puede imponer requerimientos de tratamientos adicionales de gas amargo/agua pero con las reducciones significativas en el azufre en la gasolina logrado, no se debe considerar esto como una limitación.

Para ilustrar adicionalmente la presente invención y las ventajas de la misma, los siguientes ejemplos específicos se han dado. Los ejemplos se han dado como ilustraciones específicas de la reivindicación de la invención reivindicada.

Debe entenderse, sin embargo, que la invención no esta limitada a detalles específicos establecidos en los ejemplos.

Todas las partes y porcentajes en los ejemplos lo mismo que el resto de la especificación se da en peso a menos que se especifique lo contrario.

Adicionalmente, cualquier rango de números recitados o dados en la especificación o reivindicaciones, tales los que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, tiene el propósito de incorporar literalmente expresamente aquí como referencia o de otra manera cualquier número que caiga dentro de tal rango, que incluya cualquier subconjunto de números den estrógeno de cualquier rango así recitado.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

(Evaluación Catalítica del vanadio agregado a la alimentación)

El proceso de la invención fue ensayado en el elevador de circulación de visión (DCR) para el comportamiento catalítico en la reducción de azufre en la gasolina. Una alimentación de aceite de gas con cerca de 1,04 % en peso de azufre en la alimentación fue usado como alimentación base. Las propiedades de la alimentación se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

Propiedades de la alimentación
Aceite de Gas Pesado en Vacío

Gravedad API @60 °F	25,3
Gravedad Especifica @60 °F	0,9023
Punto de Anilina, °F	178

211

Azufre, % en peso	1,041
Nitrógeno Total, % en peso	0,07
Nitrógeno Básico, % en peso	0,0308
Carbón Conradson, % en peso	0,21
Ni, ppm	0,2
V, ppm	0,4
Fe, ppm	3,7
Na, ppm	0
Cu, ppm	0
Factor K	11,67
Indice Refractivo	1,501736
Peso Molecular Promedio	348
% de Carbonos de Anillo	59,8
Parafinico, C _p	
% de Carbonos de Anillo Naftenico,	21,1
C _n	
% de Carbono de Anillo Aromático,	19
C _a	

Destilación	Simulada,	%	en
Volumen, °F			
IBP			309
5			462
10			525
20			601
30			653
40			703
50			748
60			792
70			835
80			885
90			941
95			981
FBP			1063
% de Recuperación			100

2,50 gramos de una solución de naftenato de vanadio que contiene cerca de 3% en peso de vanadio fue mezclada con 3.000 gramos de la alimentación. La alimentación resultante que contenía cerca de 25 ppm de vanadio según se analizó por ICP y una proporción de vanadio a níquel de 125.

Un catalizador FCC comercial fue utilizado para el estudio. El catalizador fue vaporizado desactivado durante 4 horas a 1500° F en 100% de vapor. Las propiedades catalizadoras se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Propiedades Catalizadoras

Análisis Químico (Fresco)

Al ₂ O ₃	57,4	% en peso
SiO ₂	37,9	% en peso
RE ₂ O ₃	2,05	% en peso
Na ₂ O	0,30	% en peso
SO ₄	1,18	% en peso
TiO ₂	0,99	% en peso
Fe ₂ O ₃	0,64	% en peso
P ₂ O ₅	0,14	% en peso
CaO	0,09	% en peso
MgO	0,05	% en peso

Propiedades Físicas (3 horas/1000° F)

Area de Superficie BET	259	m ² /g
------------------------	-----	-------------------

Area de Zeolita	147	m ² /g
Area de Matriz	112	m ² /g
Tamaño de célula de la	24,	(Å)
unidad	56	

Desactivación del vapor (4 horas/1500° F/100% vapor)

Area de Superficie BET	141	m ² /g
Area de Zeolita	65	m ² /g
Area de Matriz	76	m ² /g
Tamaño de célula de la	24,	(Å)
unidad	36	

Las combinaciones de catalizador y alimentación fueron ensayadas en cuanto actividad de craqueo y selectividad lo mismo que el efecto de azufre en gasolina en el DCR. El producto liquido de cada corrida para el azufre usando un cromatógrafo de gas con un detector de emisión atómica (GC-AED). El análisis de los productos líquidos con el GC-AED permitió que cada una de las especies de azufre en la región de gasolina fuera cuantificada. Para propósitos de este ejemplo, la gasolina cortada será definida como hidrocarburos con C₅ a C₁₂ que tienen un punto de ebullición hasta de 430° F.

las especies de azufre incluidas en el corte de gasolina variaban en el rango de gasolina incluían tiofeno, tetrahidrotiofeno, tiofeno alquilados con 1 a 5 carbonos y una variedad de especies de azufre alifáticos. Los benzotiofenos no estuvieron incluidos en el rango de corte de gasolina.

Los datos DCR para los catalizadores se muestran en la Tabla 3 que sigue.

Tabla 3.

Efecto de la Alimentación Agregada sobre el Azufre en la Gasolina

Vanadio, ppm	0	360	773	1250
Conversión, % en peso	77,06	76,49	74,68	76,32
Conversión Cinética	3,36	3,25	2,95	3,22
Proporción C/O	8,10	8,31	8,73	8,54
Producción de H ₂ , % en peso	0,02	0,03	0,06	0,06
C ₁ +C ₂ , % en peso	1,65	1,69	1,70	1,70
Total de C ₃ , % en peso	5,67	5,66	5,27	5,42
Total de C ₄ , % en peso	10,52	10,71	10,06	10,50

246
246

Gasolina, % en peso	54,22	53,24	52,19	53,41
LCO, % en peso	18,21	18,51	19,52	18,81
Productos inferiores, % en peso	4,74	5,00	5,80	4,87
Coque, % en peso	4,51	4,66	4,92	4,74
Azufre de corte de gasolina, ppm	610	500	393	412
Porciento de reducción de S en gasolina		18,0%	35,5%	32,4%
Relativo a 0 ppm de V				

La primera columna muestra el catalizador FCC sin la adición del vanadio a la alimentación. Las siguientes tres columnas muestran en las producciones de producto y de azufre en gasolina como vanadio acumulado en el catalizador alrededor de 360 ppm, 773 ppm y 1250 ppm. Los datos muestran que el vanadio agregado disminuyó el contenido de azufre en el rango de corte de gasolina entre 18 a 35% según se comparó con el catalizador FCC base. El h2 incrementado modestamente como a medida que el vanadio se incremento pero el efecto en el coque fue pequeño.

Ejemplo 2

(Evaluación Catalítica del Vanadio agregado a la alimentación)

Este ejemplo muestra el efecto de la gasolina con vanadio de alimentación en el DCR. Un catalizador FCC de equilibrio comercial y una alimentación de aceite gas FCC comercial con cerca de 0,05% en peso de ese fueron usados. El catalizador de equilibrio contenía 24 ppm de Ni y 110 ppm de V. las propiedades del catalizador se muestran en la Tabla 4 que sigue.

Tabla 4
Propiedades del Ecat

Análisis Químico

SiO ₂	64,87	% en peso
Al ₂ O ₃	31,6	% en peso
RE ₂ O ₃	2,69	% en peso
Na ₂ O	0,29	% en peso
SO ₄	0,13	% en peso
Fe	0,5	% en peso
TiO ₂	1,1	% en peso
MgO	0,052	% en peso
P ₂ O ₅	0,271	% en peso
CaO	0,086	% en peso
Ni	54	ppm
V	110	ppm

Análisis Físico (3 horas/1000° F)

Area de Superficie BET	181	m ² /g
Area de Zeolita	137	m ² /g
Area de Matriz	44	m ² /g

Las propiedades de la alimentación se dan en la Tabla 5 que sigue.

Tabla 5

Propiedades de la Alimentación

Gravedad API @60 °F	22,3
Gravedad Especifica @60 °F	0,92
Punto de Anilina, °F	157
Azufre, % en peso	0,055
Nitrógeno Total, % en peso	0,2
Nitrógeno Básico, % en peso	0,056
Carbón Conradson, % en peso	0,05
Ni, ppm	0
V, ppm	0,1
Fe, ppm	0
Na, ppm	0,6
Cu, ppm	0

250

Factor K	11,36
Indice Refractivo	1,50846
Peso Molecular Promedio	324
% de Carbonos de Anillo	46,4
Parafinico, C_p	
% de Carbonos de Anillo Naftenico,	34,2
C_n	
% de Carbono de Anillo Aromatico,	19,4
C_a	
Destilación Simulada, % en	
Volumen, °F	
IBP	264
	433
	490
	577
	635
	685
	728
	771
	814

251
251

	860
	926
	988
FBP	1415
% de Recuperación	100

El DCR fue operado con un elevador a temperatura de 970° F y una temperatura del regenerador de 1300° F. todos los productos líquidos fueron analizados por GC-AED para los niveles de azufre en la gasolina. Los datos DCR para los catalizadores se dan en la Tabla 6 que sigue.

Tabla 6

Estudio DCR con Vanadio Agregado a la alimentación
Temperatura del Elevador 970° F

	<u>Columna A</u> E-Cat	<u>ColumnaB</u> E-Cat
alimentación		
	V	
Agregado		
V Total en el Sistema, ppm	110	640
V en el ECAT solamente, ppm	110	110
Conversión	68	

FBP	1415
% de Recuperación	100

El DCR fue operado con un elevador a temperatura de 970° F y una temperatura del regenerador de 1300° F. todos los productos líquidos fueron analizados por GC-AED para los niveles de azufre en la gasolina. Los datos DCR para los catalizadores se dan en la Tabla 6 que sigue.

Tabla 6

Estudio DCR con Vanadio Agregado a la alimentación
Temperatura del Elevador 970° F

	<u>Columna A</u> E-Cat	<u>ColumnaB</u> alimentación E-Cat V
Agregado		
V Total en el Sistema, ppm	110	640
V en el ECAT solamente, ppm	110	110
Conversión	68	
Actividad	6,18	6,88
Producción de H ₂ % en peso	0,03	0,06
C ₁ +C ₂ % en peso	1,86	1,87
Total de C ₃ % en peso	5,06	4,97
C ₃ % en peso	0,69	0,77

Actividad	6,18	6,88
Producción de H ₂ % en peso	0,03	0,06
C ₁ +C ₂ % en peso	1,86	1,87
Total de C ₃ % en peso	5,06	4,97
C ₃ % en peso	0,69	0,77
C ₃ =% en peso	4,37	4,19
Total de C ₄ % en peso	9,42	9,01
IC ₄ % en peso	3,05	3,08
nC ₄ % en peso	0,55	0,58
C ₄ Total=% en peso	5,82	5,34
Gasolina % en peso	49,13	49,03
LCO, % en peso	24,90	24,90
Productos Inferiores % en	6,91	6,84
peso		
Coque, % en peso	2,33	2,85

Gasolina S ppm

Mercaptanos	9	7
Tiofeno	6	5
Metiltiofenos	21	18
Tetrahidrotiofeno	2	1
C ₂ -Tiofenos	17	13

~~254~~
 254

Gasolina S ppm

Azufre de Corte Liviano	45	38
Azufre de Corte Pesado	14	2
Azufre en Gasolina de Corte	60	41
Azufre Total	71	50
Tiofenoles	9	0
Azufre + Tiofenoles Total	80	51

% de Reducción de S en Gasolina

Azufre de Corte Liviano	16%
Azufre de Corte Pesado	85%
Azufre en Gasolina de Corte	32%
Azufre Total	29%
Tiofenoles	100%
Azufre + Tiofenoles Total	36%

La selectividad del producto fue interpolada a una conversión constante de 68% en peso. El primer conjunto de datos producidos fue obtenido sobre la alimentación base y el catalizador base sin la alimentación de vanadio. Al final del primer conjunto de datos producidos, el DCR fue operado con la misma alimentación,

pero se le agregaron 39 gramos de una solución de naftenato de vanadio en 3000 gramos de la alimentación. La nueva alimentación hecha contenía cerca de 390 ppm de vanadio. Ya que el níquel estaba por debajo del límite de detección, la proporción de vanadio y níquel no fue calculada. El DCR fue operado continuamente durante 3 horas y el nivel de vanadio en el catalizador era de cerca de 750 ppm.

Los datos Ecat con el vanadio agregado a alimentación (Columna B) mostraron cerca de 32% en la reducción en el azufre de gasolina de corte cuando se comparó con el Ecat base (Columna A).

Variaciones razonables y modificaciones, que serán evidentes para aquellos versados en la técnica pueden ser hechas a esta invención sin salirse del espíritu y alcance de la misma.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir el contenido de azufre de productos de craqueo liquido de un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC) en el cual una alimentación de hidrocarburo pesado que comprende compuestos de organoazufre es catalíticamente craqueado a productos más ligeros mediante el contacto en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con un inventario de catalizador de equilibrio de craqueo catalítico fluidizable circulante, el proceso comprende:
 - (i) suministrar una corriente de alimentación de hidrocarburo pesado sustancialmente líquido que comprende por lo menos un compuesto de órganoazufre como una impureza y por lo menos un contaminante metalico seleccionado del grupo que consiste en vanadio, hierro, níquel, y mezclas de ellos, como impurezas;
 - (ii) introducir una corriente de alimentación de hidrocarburo en la unidad del reactor FCC que opera bajo condiciones de craqueo catalítico y que comprende un inventario circulante de una composición de catalizador en equilibrio;
 - (iii) remover una porción del inventario de catalizador en equilibrio de la unidad del reactor FCC mientras se remplazan todos los inventarios de catalizador en equilibrio removidos de la unidad con el catalizador fresco para crear un ambiente de régimen estacionario dentro de la unidad del reactor FCC;
 - (iv) poner en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburo con un compuesto de vanadio seleccionado del grupo que consiste de: orto-, piro-, o meta- vanadatos, oxidos de vanadio, acidos vanadicos, complejos organometalicos de vanadio, sulfato de vanadio, nitrato de vanadio, mitrato de vanadio, halaros de vanadio, oxihaluros de vanadio, o sus mezclas, para incrementar selectivamente la concentración relativa de vanadio en la mezcla a la cantidad de metales contaminantes inicialmente presentes en la

alimentación, en donde el compuesto de vanadio es adicionado en la alimentación en una cantidad suficiente para incrementar la concentración de vanadio en ó sobre el inventario de catalizador en equilibrio por 100 a 20.000ppm con relación a la cantidad de vanadio inicialmente presente en ó sobre el inventario de catalizador en equilibrio;

- (v) poner en contacto el inventario de catalizador en equilibrio en la unidad del reactor FCC con la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene vanadio bajo un ambiente de régimen estacionario para producir un efluente de la zona de craqueo que comprende productos craqueados líquidos, incluyendo gasolina, que tiene un contenido de azufre reducido y un catalizador de gasto que contiene coque e hidrocarburos despojables.
- (vi) descargar y separar la mezcla efluente en una fase de vapor rica en productos craqueados y una fase sólida que comprende catalizador (usado , gastado, consumido); y
- (vii) remover la fase de vapor como producto y fraccionar el vapor para formar productos de craqueo líquidos, incluyendo gasolina con contenido reducido de azufre;
- (viii) despojar la fase solido rica en catalizador de gasto para remover del catalizador los hidrocarburos allí ocluidos.
- (ix) transportar el catalizador despojado del despojador a un regenerador de catalizador;
- (x) regenerar el catalizador despojado por contacto con un gas que contiene oxígeno para producir catalizador regenerado; y
- (xi) reciclar el catalizador regenerado a la unidad de craqueo para volver a contactar cantidades de alimentación de hidrocarburo pesado.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde el compuesto de vanadio se selecciona del grupo que consiste de oxalato de vanadio, sulfato de vanadio, naftenato de vanadio, haluros de vanadio y mezclas de estos.

3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la corriente de alimentación de hidrocarburo es puesta en contacto con el compuesto de vanadio en una cantidad suficiente para incrementar selectivamente la concentración del vanadio en o sobre el inventario de catalizador en equilibrio mediante 300 a 5000 ppm con relaciona la cantidad de vanadio inicialmente presente en o sobre el catalizador de craqueo.
4. El proceso de la reivindicación 6 en donde la corriente de alimentación de hidrocarburo se ponen en contacto con el compuesto de vanadio en una cantidad suficiente para incrementar selectivamente la concentración del vanadio en o sobre el inventario de catalizador en equilibrio mediante 500 a 2000 ppm con relaciona la cantidad de vanadio inicialmente presente en o sobre el catalizador de craqueo.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el catalizador de craqueo comprende una zeolita de tamaño de poro grande.
6. El proceso de la reivindicación 5 en donde la zeolita de tamaño de poro grande comprende un faujasita.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la alimentación de hidrocarburo comprende además vanadio como una impureza.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde la alimentación de hidrocarburo comprende además níquel como una impureza.

Anexo 1

Ejemplo 1

Catalizadores fueron preparados y probados para determinar si adicionar el vanadio o el níquel a un catalizador FCC resultaba en un contenido reducido de azufre. El GO-30G, un catalizador REUSY FCC disponible comercialmente de Grace-Davison, fue contactado con una solución de pentano que contenía suficiente naftenato de vanadio con el fin de producir un catalizador que contenía 3000ppm de vanadio. El catalizador fue secado, seguido de una calcinación a 500°C por 3 horas. Un proceso idéntico fue seguido, usando naftenato de níquel, para producir un catalizador que contenía 3000 ppm de Ni. Los catalizadores que contenían níquel, y un catalizador libre de metal, fueron desactivados por vapor por 24 Horas a 1350 °F en 95% vapor.

Los catalizadores desactivados fueron probados en una Unidad de Prueba de Microactividad, a múltiples razones de catalizador a aceite, con una alimentación que contenía 1%p de azufre. El rendimiento interpolado de productos craqueados y el contenido de azufre resultante se presenta en la Tabla 1. El azufre en la gasolina fue analizado mediante un cromatógrafo de gases equipado con un Detector de Emisión Atómica. Los resultados demuestran que los catalizadores que contienen vanadio producen una reducción del 59% en el contenido de azufre, en comparación con el catalizador sin metales. El catalizador que contiene níquel demostró obtener menos del 10% de reducción de azufre, en comparación con el catalizador sin metales.

Tabla 1

	GO-30G	GO-30G 3000 ppm V	GO-30G 3000 ppm Ni
Conversión	70	70	70
Hidrógeno, %p	0.09	0.34	0.45
Gasolina C5+, %p	48.68	48.52	47.26
LCO, %p <i>Light Cycle Oil</i>	20.64	21.83	21.09
fondos, %p	9.41	8.20	8.92
Coque, %p	3.00	3.84	4.92
Azufre en Gasolina	811	335	744
% reducción de azufre en gasolina	0	59	8

Ejemplo 2

Una serie de catalizadores fueron preparados y probados para determinar el efecto de adicionar níquel a un material basado en vanadio para reducir azufre. Octacat-7811, un catalizador REUSY FCC disponible comercialmente de Grace-Davison, fue contactado con una solución de pentano que contenía suficiente naftenato de vanadio con el fin de producir un catalizador que contenía 1500 ppm de vanadio. El catalizador fue secado, seguido de una calcinación a 500°C por 3 horas. Catalizadores que contenían 1500 ppm de vanadio y 1000, 5000, y 10000 ppm de níquel fueron preparados por el mismo método, excepto por que una solución de hidrocarburo que contenía nafteno de níquel y de vanadio fue utilizada. El catalizador fue desactivado por un *Cyclic Propylene Steam*, seguido de calcinación por una hora a 700°C.

Los catalizadores desactivados fueron probados en una Unidad de Prueba de Microactividad, a múltiples razones de catalizador a aceite, con una alimentación que contenía 1%p de azufre. El rendimiento interpolado de productos craqueados y el contenido de azufre resultante se presenta en la Tabla 2. El azufre en la gasolina fue analizado mediante un cromatógrafo de gases equipado con un Detector de Emisión Atómica. Los resultados demuestran que los catalizadores que contienen solo vanadio producen una reducción del 41% en el contenido de azufre, en comparación con el catalizador sin metales. Adicionar níquel a las muestras de 1500 ppm de vanadio no mejora la reducción de azufre pero si conlleva a un deterioro significativo en el rendimiento de productos hidrocarbonados. La adición de níquel incrementa la producción de coque de 30-120%, incrementa la producción de hidrógeno de 100% a 600% y reduce la producción de gasolina de 1.5 a 1.5% en comparación con el catalizador que solo contiene vanadio. Estos datos demuestran que la adición de vanadio al catalizador provee una reducción de azufre significativa, mientras que la adición de níquel no mejorar la reducción de azufre en gasolina y resulta en un incremento de coque e hidrogeno, y una perdida en la producción de gasolina.

Tabla 2

	Octacat	Octacat 1500 ppm V	Octacat 1000 ppm Ni 1500 ppm V	Octacat 5000 ppm Ni 1500 ppm V	Octacat 10000 ppm Ni 1500 ppm V
Conversión	66	66	66	66	66
Razón de Catalizador a aceite	2.97	3.32	3.63	3.83	3.70
Hidrógeno, %p	0.03	0.090	0.20	0.46	0.54
Gasolina C5+, %p	50.41	50.25	49.48	48.13	47.82
RON	84.72	84.94	85.43	86.36	86.67
MON	76.12	76.40	76.74	77.34	77.47
LCO, %p Light Cycle Oil	28.21	28.04	28.05	27.88	27.85
fondos, %p	5.79	5.96	5.95	6.12	6.15
Coque, %p	1.87	2.17	2.86	4.39	4.72
Azufre total	673.85	394.50	412.61	392.24	403.01
% reducción de azufre		41	39	42.	40

Anexo 2

Prueba de comparación de adicionar vanadio vía alimentación versus usar un aditivo de vanadio-soportado alúmina.

Un aditivo V/Al₂O₃ fue preparado en la misma forma que la descrita en el ejemplo 2 del documento WO 01/21832 (D2). El aditivo resultante contenía 5.4% V. El aditivo fue mezclado con un catalizador en equilibrio a 0.5, 1 y 2% p nivel aditivo y probado en el Davison Circulation Riser(DCR) para desempeño catalitico para reducción de azufre en gasolina. El catalizador de equilibrio, usado en la mezcla, contenía 24 ppm Ni y 110 ppm V. Las propiedades del catalizador de equilibrio (Ecat) se muestran en la tabla 3. Las mezclas de catalizador resultante contenían 292 ppm, 585 ppm y 1170 ppm de vanadio respectivamente.

El DCR fue operado con una temperatura de 980°F y una temperatura de regenerador de 1300°F. Una alimentación de gasoil FCC comercial con aproximadamente 0.05 %p de S fue usada en la prueba (Tabla 4). Todos los productos líquidos fueron analizados por CG-DEA para los niveles de azufre en gasolina. Los datos de DCR para los catalizadores se muestran en la tabla 5. La selectividad de producto fue interpolada para una conversión constante de 69%p. Los datos muestran que el aditivo de 0.5%,

1% y 2% V/Al₂O₃ dan una reducción del azufre en gasolina de 17%, 23% y 32% respectivamente, en comparación con el catalizador de equilibrio base.

Para probar el vanadio adicionado a la alimentación, 39 gramos de solución de nafteno de vanadio fue adicionada a 3000 gramos de la alimentación de gasoil FCC usada en la prueba arriba mencionada para la prueba DCR. La alimentación nueva contenía alrededor de 390 ppm vanadio. Para depositar el vanadio en el catalizador, el DCR fue continuamente operado por 3 horas usando la alimentación enriquecida con vanadio y el catalizador de equilibrio Ecat descrito en la Tabla 3. El nivel de vanadio en el catalizador alcanzó alrededor de 750 ppm. El DCR fue operado bajo las mismas condiciones descritas anteriormente y los datos analizados en forma similar. El hidrocarburo producido y el corte de azufre en gasolina, interpolado a 60% de conversión, se muestran en la tabla 5. El Ecat con vanadio adicionado a la alimentación muestra alrededor de 32% de reducción en el corte de azufre en gasolina en comparación con el Ecat base.

Una comparación de los tatos de prueba demuestra que el vanadio adicionado a la mezcla es más efectivo, en nivel de vanadio igual, que V/Al₂O₃ para reducir azufre. Los datos en la tabla 5 muestran que el vanadio a 750 ppm adicionado al Ecat por medio de la alimentación da una reducción de azufre equivalente a vanadio a 1170 ppm adicionado por medio de V/Al₂O₃. La desventaja en la cantidad de adición de vanadio requerido en el uso de un aditivo V/Al₂O₃ como el que se referencia en D2, es que ello es va en detrimento del rendimiento del catalizador, que se evidencia por una mayor producción de coque e hidrógeno. Una comparación de los datos muestra que el V/Al₂O₃ hace 33% más hidrógeno y 8% mas coque que la alimentación enriquecida con vanadio.

Tabla 3

Propiedades del Ecat
Análisis químico

SiO ₂	64.87 %p
Al ₂ O ₃	31.6 %p
RE ₂ O ₃	2.69 %p
Na ₂ O	0.29 %p
SO ₄	0.13 %p
Fe	0.5 %p
TiO ₂	1.1 %p
MgO	0.052 %p
P ₂ O ₅	0.271 %p
CaO	0.086%p
Ni	54 ppm
V	110 ppm

Análisis físico (3hr/1000°F)

Área superficial BET	181 m ² /g
Área Zeolita	137 m ² /g
Área Matriz	44 m ² /g

Tabla 4

Propiedades Alimentación

Gravedad API @ 60°F	22.3
Gravedad Específica @ 60°F	0.92
Punto de Anilina, °F	157
Azufre, %p	0.055
Nitrógeno total,	0.2
Nitrógeno Básico, %p	0.056
Carbono Conradson, %p	0.05
Ni, ppm	0
V, ppm	0.1
Fe, ppm	0
Na, ppm	0.6
Cu, ppm	0
Factor K	11.36
Índice de Refracción	1.50846
Peso molecular promedio	324
% de carbonos en anillos parafinicos, Cp	46.4
% de carbonos en anillos naftenicos, Cn	34.2
% de carbonos en anillos aromáticos, Ca	19.4

Destilación simulada, %vol, °F

IBP	264
5	433
10	490
20	577
30	635
40	685
50	728
60	771
70	814
80	860
90	926
95	988
FBP	1415
Porcentaje de Recuperación	100

Tabla 5

	Ecat Base	0.5% Al ₂ O ₃ Adicionado	1% Al ₂ O ₃ Adicionado	2% Al ₂ O ₃ Adicionado	V adicionado a alimentación
V en Ecat, ppm		290	590	1170	750
Producción H ₂ , %p	0.03	0.04	0.05	0.08	0.06
C1 + C2, %p	1.83	1.88	1.80	1.91	1.88
Fondos, %p	6.56	6.56	6.59	6.55	6.52
Coque, %p	2.49	2.52	2.75	3.29	3.02
% corte de azufre en gasolina		17%	23%	32%	32%

263

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 04-001078- -00010-0000

Fecha: 2008-05-19 16:52:11 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act 444 RESPUESTA RQUE Folios: 61

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 35,703
FECHA : MAYO 6 DE 2008

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	773183	06/05/2008	40,376,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-03	CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	
		12 MARCAS Y LENAS COMERCIALES	103,000.00
		TOTAL :	\$ 103,000.00

SON: CIENTO TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

Colo 14101-841-001-1

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

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

Radicación No. 04-1078

Clasificación Internacional (IPC): C10G 11/05 y C10G 11/18

Concepto Técnico No. 2013

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐

Vía Nacional ☐

Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional PCT/US02/23243

Fecha de Presentación Internal. 9 de julio de 2002

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 48 a 94
Folios: 209 a 255 (última modificación)
- 1.2. Reivindicaciones: Folios: 95 a 102
Folios: 256 a 258 (última modificación)
- 1.3. Dibujos: Folio: 109
- 1.4. Prioridad: 10 de julio de 2001, US No. 09/901,939
- 1.5. Rta. del solicitante: Folios: 200 a 206

2. Objeto de la invención

- El Título de la solicitud es: **"REDUCCION DEL AZUFRE EN LA GASOLINA EN EL CRAQUEO CATALITICO FLUIDO"** (Folio 2).
- Esta invención se relaciona con la reducción del azufre en la gasolina y otros productos del petróleo producidos por un proceso de craqueo catalítico. En particular esta invención se relaciona con un proceso de craqueo catalítico mejorado, el cual suministra corrientes de producto de craqueo catalítico de fracciones de gasolina liviana y pesada que tienen un contenido de azufre reducido.

En la **Reivindicación Independiente 1** se plantea un proceso para reducir el contenido de azufre de productos de craqueo líquido de un proceso de craqueo catalítico fluido (FCC) en el cual una alimentación de hidrocarburo pesado que comprende compuestos de órgano azufre es catalíticamente craqueado a productos más ligeros mediante el contacto en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con un inventario de catalizador de equilibrio de craqueo catalítico fluidizable circulante, el proceso comprende:

- (i) Suministrar una corriente de alimentación de hidrocarburo pesado sustancialmente líquido que comprende por lo menos un compuesto de órgano azufre como una impureza y por lo menos un contaminante metálico seleccionado del grupo que consiste en vanadio, níquel y mezclas de ellos, como impurezas;
- (ii) Introducir una corriente de alimentación de hidrocarburo en la unidad del reactor FCC que opera bajo condiciones de craqueo catalítico y que comprende un inventario circulante de una composición de catalizador en equilibrio;
- (iii) Remover una porción del inventario de catalizador de equilibrio de la unidad del reactor FCC mientras se reemplazan todos los inventarios de catalizador en equilibrio removidos de la unidad con el catalizador fresco para crear un ambiente de régimen estable estacionario dentro de la unidad del reactor FCC;
- (iv) Poner en contacto la corriente de alimentación de hidrocarburo con un compuesto de vanadio seleccionado del grupo que consiste de: orto-, piro-, o meta- vanadatos, óxidos de vanadio, ácidos vanádicos, complejos organometálicos de vanadio, sulfato de vanadio, nitrato de vanadio, nitrato de vanadilo, haluros de vanadio, oxihaluros de vanadio, o sus mezclas, para incrementar selectivamente la concentración relativa de vanadio en la mezcla a la cantidad de metales contaminantes inicialmente presentes en la alimentación, en donde el compuesto de vanadio es adicionado en la alimentación en una cantidad suficiente para incrementar la concentración de vanadio en o sobre el inventario de catalizador en equilibrio por 100 a 20000 ppm, con relación a la cantidad de vanadio inicialmente presente en o sobre el inventario de catalizador en equilibrio; y
- (v) Poner en contacto el inventario de catalizador en equilibrio en la unidad del reactor FCC con la corriente de alimentación de hidrocarburo que contiene vanadio bajo un ambiente de régimen estacionario para producir un efluente de la zona de craqueo que comprende productos craqueados líquidos, incluyendo gasolina, que tiene un contenido de azufre reducido y un catalizador de gasto que contiene coque e hidrocarburos despojables.
- (vi) Descargar y separar la mezcla efluente en una fase de vapor rica en productos craqueados y una fase sólida que comprende catalizador (usado, gastado, consumido); y
- (vii) Remover la fase de vapor como producto y fraccionar el vapor para formar productos de craqueo líquidos, incluyendo gasolina con contenido reducido de azufre;
- (viii) Despojar la fase sólida rica en catalizador de gasto para remover del catalizador los hidrocarburos allí ocluidos.
- (ix) Transportar el catalizador despojado del despojador a un regenerador de catalizador;
- (x) Regenerar el catalizador despojado por contacto con un gas que contiene oxígeno para producir catalizador regenerado; y

- (xi) Reciclar el catalizador regenerado a la unidad de craqueo para volver a contactar cantidades de alimentación de hidrocarburo pesado.
- Con el incremento en las regulaciones ambientales aplicadas a los productos de petróleo, por ejemplo en las regulaciones reformuladas de gasolina (RFG) el contenido de azufre en los productos generalmente ha disminuido en respuesta a las preocupaciones acerca de las emisiones de óxidos de azufre y otros compuestos de azufre al aire luego del proceso de combustión. Por ello, existen diversas propuestas tecnológicas para reducir la concentración de azufre en el proceso de craqueo catalítico FCC sin necesidad de operaciones adicionales. Sin embargo, continúa existiendo la necesidad de encontrar maneras efectivas para reducir el contenido de azufre de la gasolina y de otros productos de craqueo líquido.
- El objeto de la invención definido se catalogó como **C10G 11/05** y **C10G 11/18**, según la Clasificación Internacional de Patentes (IPC).

3. De la solicitud de Patente

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- Realizadas las modificaciones al capítulo reivindicatorio según los requerimientos realizados con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486, se puede afirmar que el capítulo reivindicatorio es claro, conciso y además está lo suficientemente sustentado por la descripción. Por lo tanto, sí cumple con el requisito de definición, claridad, concisión y sustento por la descripción de acuerdo con el artículo 30 de la Decisión 486.
- **Nota Aclaratoria:** En la reivindicación independiente 1 literal (iv) figuran unas imprecisiones que posiblemente fueron involuntarias por parte del señor solicitante y que no ameritan el traslado de otro requerimiento (art. 45 D 486). Por lo tanto, solo se realiza la presente anotación para efectos de precisión:

En lugar de "mitrato de vanadio" se entenderá "nitrato de vanadilo", en lugar de "halaros de vanadio" se entenderá "haluros de vanadio".

4. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el Estado de la Técnica es:

Fecha de presentación de la solicitud prioritaria: **10 de julio de 2001**

- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud pero no se encontró documento que fuera relevante para el presente estudio.

5. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

5.1. Novedad (artículo 16 D 486)

- No se encontró un solo documento que incluyera todos y cada uno de los detalles técnicos que presenta el proceso de la solicitud en estudio.

- En conclusión, el proceso de la solicitud en estudio es Novedoso y cumple con el artículo 16 de la Decisión 486.

5.2. Nivel Inventivo (artículo 18 D 486)

- Aún cuando en el estado de la técnica se encuentran procesos de craqueo catalítico fluido (FCC) con diversas modificaciones como por ejemplo, la incorporación de metales pesados tales como Níquel y Vanadio, la incorporación de Vanadio sobre los catalizadores empleados, la posible incorporación de Vanadio, Níquel o Hierro entre otros para lograr reducir el contenido de azufre y a la vez la formación de coque sobre el catalizador, no era posible que con dichos conocimientos se pudiera derivar un proceso que implicara la adición selectiva de por lo menos un compuesto de Vanadio a la corriente de alimentación de hidrocarburo pesado, sin caer en complejizar el proceso general con etapas adicionales de tratamiento del catalizador. Por lo tanto, el proceso de la solicitud no hubiese sido evidente para un técnico de nivel medio versado en la materia ni mucho menos obvio combinar las enseñanzas de dos documentos para llegar a dicho proceso propuesto.
- En conclusión, el proceso de la solicitud cumple con el requisito de Nivel Inventivo de acuerdo con el artículo 18 de la Decisión 486.

5.3. Aplicación Industrial (artículo 19 D 486)

- El proceso de las reivindicaciones 1 a 8 puede desarrollarse a escala industrial y por lo tanto, tiene Aplicación Industrial de acuerdo con el artículo 19 de la Decisión 486.

6. **Conclusión**

En consecuencia y por todo lo expuesto anteriormente, se recomienda **Conceder** el objeto titulado:

“REDUCCION DEL AZUFRE EN LA GASOLINA EN EL CRAQUEO CATALITICO FLUIDO”

Y definido en las Reivindicaciones 1 a 8 de los Folios 256 a 258.

EXAMINADOR TECNICO Código No. 202042	FECHA 2009-06-30
--	----------------------------

2587