

PETITORIO

AS: 100.489



SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
 Radicación : 06017138 00000000 Folios: 68
 Fecha (AMD): 2006-02-21 16:12:14
 Trámite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAR
 Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

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: MARK CULLEN

Dirección: 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada 89511, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos
 Lugar de Constitución: Estados Unidos
 Teléfono: Fax:
 E-mail

IDENTIFICACION

C.C. ☐ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número _____

3 REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9

Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700
 E-mail:

IDENTIFICACION

C.C. ☒ NIT ☐
 C.E. ☐ Otro ☐
 Cual _____
 Número 80.410.337 TP 57492

4 INVENTOR (ES) (72)

Nombre: MARK CULLEN

Dirección: 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada 89511, Estados Unidos de América

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América

5 PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2004/026683 Fecha 17-08-2004
 Publicación Internacional No. WO 2005/019383 A3 Fecha 03-03-2005

6 Título (54): TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETROLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS

7 Clasificación Internacional (51) _____

8 Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>20-08-2003</u>	<u>10/644,255</u>

9 Comprobante de pago No. 06-4.837 y 06-6.312 Fecha 21-02-2006

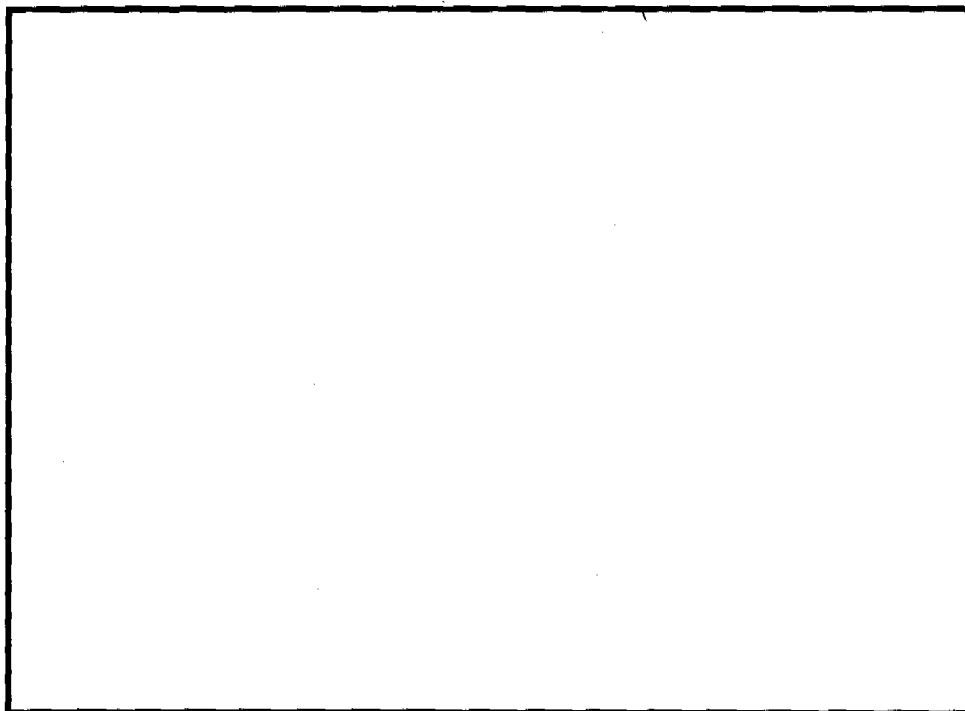
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.

10

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$463.000
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☐ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ 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 del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12.
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros Tarjeta de Propietarios

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:



12 Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

FIRMA:

Juan Pablo Cadena

C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

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

47

3

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 86017130 00000000 Folios: 60
Fecha (AMD): 2006-02-21 16:12:14
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 06 - 4,837
FECHA : ENERO 23 DE 2006

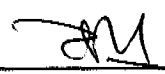
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	45022890	23/01/2006	27,920,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	263,000.00
		TOTAL :	\$ 263,000.00

SON: DOSCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE : 

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

CERTIFICACION DE EXCEDENTE : 06 - 6,312
FECHA : ENERO 25 DE 2006

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Radicacion : 06017138 00000000 **Folios: 60**
Fecha (AND): 2006-02-21 16:12:14
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE NACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

******* CONSIGNACION *******

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	45022060	25/01/2006	21,360,000.00

******* C O N C E P T O *******

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	200,000.00
	TOTAL :	\$ 200,000.00

SON: DOSCIENTOS MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

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

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE ☒ PCT/US2004/026683 MODELO DE UTILIDAD ☐ DISEÑO INDUSTRIAL ☐

SOLICITANTE/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES MARK CULLEN

DOMICILIO RENO, NEVADA 89511, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

APODERADO JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

TITULO TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETROLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FOSILES Y SUS PRODUCTOS CLASIFICACION _____

EXPEDIENTE No. _____ FECHA DE SOLICITUD _____ ROLLO MICROFILM _____

CERTIFICADO No. _____ FECHA DE CONCESION _____ VIGENCIA DESDE _____ HASTA _____

PRORROGA _____ CAMBIO DE NOMBRE _____

TRASPASO A _____

INVENTOR (ES) MARK CULLEN

OTROS _____

OFICINA DE COMUNICACIONES

5

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 March 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/019383 A3

(51) International Patent Classification⁷: **C10G 27/04**,
27/12

(21) International Application Number:
PCT/US2004/026683

(22) International Filing Date: 17 August 2004 (17.08.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/644,255 20 August 2003 (20.08.2003) US

(71) Applicant and

(72) Inventor: CULLEN, Mark [US/US]; 5605 Brook-
meadow Lane, Reno, Nevada 89511, (US).

(74) Agent: STETINA BRUNDA GARRED & BRUCKER;
75 Enterprise, Suite 250, Aliso Viejo, California 92677
(US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

(88) Date of publication of the international search report:
27 October 2005

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS, AND PRODUCTS THEREOF

(57) Abstract: In crude oil fractions, fossil fuels, and organic liquids in general in which it is desirable to reduce the levels of sulfur-containing and nitrogen-containing components, the process reduces the level of these compounds via the application of heat, an oxidizing agent and, preferably, sonic energy. The invention is performed either as a continuous process or a batch process, and may further include optional steps of centrifugation or hydrodesulfurization.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US04/26683

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C10G 27/04, 27/12

US CL : 208/208, 254, 240, 196

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 208/208, 254, 240, 196, 211, 218, 222, 226, 227, 229, 89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Please See Continuation Sheet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,816,301 A (SORGENTI) 11 June 1974, see abstract; col. 2, lines 26-44 and 58, col. 5, lines 13-19; col. 7, lines 6-10, 19-20 and 38-66	1, 2, 6, 8-10, 12-14, 16-21
Y	US 5,753,102 A (FUNAKOSHI et al) 19 May 1998, see col. 5, lines 24-28	3, 4, 5, 7, 11, 15 3, 5
Y	US 6,500,219 B1 (GUNNERMAN) 31 December 2002, see abstract; col. 5, lines 23-30; col. 6, lines 29-38	4, 7, 11, 15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 September 2005 (03.09.2005)

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner of Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

Authorized officer

RICHARD CRISPINO

Telephone No. 571-272-1700

DEBORAH A. THOMAS
PARALEGAL SPECIALIST

GROUP 1800

Facsimile No. (703) 305-3230

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
3 March 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/019383 A2

(51) International Patent Classification⁷: C10G

(21) International Application Number:
PCT/US2004/026683

(22) International Filing Date: 17 August 2004 (17.08.2004)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/644,255 20 August 2003 (20.08.2003) US

(71) Applicant and

(72) Inventor: CULLEN, Mark [US/US]; 5605 Brook-
meadow Lane, Reno, Nevada 89511 (US).

(74) Agent: STETINA BRUNDA GARRED & BRUCKER;
75 Enterprise, Suite 250, Aliso Viejo, California 92677
(US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS, AND PRODUCTS THEREOF

(57) Abstract: In crude oil fractions, fossil fuels, and organic liquids in general in which it is desirable to reduce the levels of sulfur-containing and nitrogen-containing components, the process reduces the level of these compounds via the application of heat, an oxidizing agent and, preferably, sonic energy. The invention is performed either as a continuous process or a batch process, and may further include optional steps of centrifugation or hydrodesulfurization.

WO 2005/019383 A2

TITLE OF THE INVENTION

TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS,
AND PRODUCTS THEREOF

5

CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

The present application is a continuation-in-part of pending United States Patent Application Serial Number 10/431,661 filed May 8, 2003 by Cullen, et al., entitled TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS AND
10 PRODUCTS THEREOF WITH SONIC ENERGY, which is a continuation-in-part of pending United States Application Serial Number 09/853,127, filed May 22, 2001 by Gunnerman et al., entitled A TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS, AND PRODUCTS THEREOF WITH ULTRASOUND, the teachings of which are expressly incorporated herein by reference.

15

STATEMENT RE: FEDERALLY SPONSORED RESEARCH/DEVELOPMENT

Not Applicable

BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention

20

This invention resides in the field of chemical processes for the treatment of crude oil fractions and the various types of products derived and obtained from these sources. In particular, this invention addresses reformation processes as ring-opening reactions and the saturation of double bonds, to upgrade fossil fuels and convert organic products to forms that will improve their performance and expand their
25 utility. This invention also resides in the removal of sulfur-containing compounds, nitrogen-containing compounds, and other undesirable components from petroleum and petroleum-based fuels.

2. Description of the Prior Art

30

Fossil fuels are the largest and most widely used source of power in the world, offering high efficiency, proven performance, and relatively low prices. There are many different types of fossil fuels, ranging from petroleum fractions to coal, tar sands, and shale oil, with uses ranging from consumer uses such as automotive

engines and home heating to commercial uses such as boilers, furnaces, smelting units, and power plants.

Fossil fuels and other crude oil fractions and products derived from natural sources contain a vast array of hydrocarbons differing widely in molecular weight, boiling and melting points, reactivity, and ease of processing. Many industrial processes have been developed to upgrade these materials by removing, diluting, or converting the heavier components or those that tend to polymerize or otherwise solidify, notably the olefins, aromatics, and fused-ring compounds such as naphthalenes, indanes and indenenes, anthracenes, and phenanthracenes. A common means of effecting the conversion of these compounds is saturation by hydrogenation across double bonds.

For fossil fuels in particular, a growing concern is the need to remove sulfur compounds. Sulfur from sulfur compounds causes corrosion in pipeline, pumping, and refining equipment, the poisoning of catalysts used in the refining and combustion of fossil fuels, and the premature failure of combustion engines. Sulfur poisons the catalytic converters used in diesel-powered trucks and buses to control the emissions of oxides of nitrogen (NO_x). Sulfur also causes an increase in particulate (soot) emissions from trucks and buses by degrading the soot traps used on these vehicles. The burning of sulfur-containing fuel produces sulfur dioxide which enters the atmosphere as acid rain, inflicting harm on agriculture and wildlife, and causing hazards to human health.

The Clean Air Act of 1964 and its various amendments have imposed sulfur emission standards that are difficult and expensive to meet. Pursuant to the Act, the United States Environmental Protection Agency has set an upper limit of 15 parts per million by weight (ppmw) on the sulfur content of diesel fuel, effective in mid-2006. This is a severe reduction from the standard of 500 ppmw in effect in the year 2000. For reformulated gasoline, the standard of 300 ppmw in the year 2000 has been lowered to 30 ppmw, effective January 1, 2004. Similar changes have been enacted in the European Union, which will enforce a limit of 50 ppmw sulfur for both gasoline and diesel fuel in the year 2005. The treatment of fuels to achieve sulfur emissions low enough to meet these requirements is difficult and expensive, and the increase in fuel prices that this causes will have a major influence on the world economy.

12

The principal method of fossil fuel desulfurization in the prior art is hydrodesulfurization, i.e., the reaction between the fossil fuel and hydrogen gas at elevated temperature and pressure in the presence of a catalyst. This causes the reduction of organic sulfur to gaseous H_2S , which is then oxidized to elemental sulfur by the Claus process. A considerable amount of unreacted H_2S remains however, with its attendant health hazards. A further limitation of hydrodesulfurization is that it is not equally effective in removing all sulfur-bearing compounds. Mercaptans, thioethers, and disulfides, for example, are easily broken down and removed by the process, while aromatic sulfur compounds, cyclic sulfur compounds, and condensed multicyclic sulfur compounds are less responsive to the process. Thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, other condensed-ring thiophenes, and substituted versions of these compounds, which account for as much as 40% of the total sulfur content of crude oils from the Middle East and 70% of the sulfur content of West Texas crude oil, are particularly refractory to hydrodesulfurization.

In light of the deficiencies associated with hydrodesulfurization, new processes have emerged, the most notable being oxidative desulfurization, that seek to effectuate sulfur removal with greater efficiency. Essentially, such process involves oxidizing sulfur species that may be present, typically through the use of an oxidizing agent, such as a hydroperoxide or peracid, to thus convert the sulfur compounds to sulfones. To facilitate such oxidative reaction, ultrasound may be applied as per the teachings of United States Patent Number 6,402,939 issued to Yen et al., entitled OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FOSSIL FUELS WITH ULTRASOUND; and United States Patent Number 6,500,219 issued to Gunnerman, entitled CONTINUOUS PROCESS FOR OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FOSSIL FUELS WITH ULTRASOUND AND PRODUCTS THEREOF, the teachings of each are expressly incorporated herein by reference.

Advantageously, oxidative desulfurization can be performed under mild temperatures and pressures, and further typically does not require hydrogen. Additionally advantageous is the fact that oxidative desulfurization requires much less in terms of capital expenditures to implement. In this respect, oxidative desulfurization can be selectively deployed to treat only a single fraction of refined petroleum, such as diesel, and can be readily integrated as a finishing process into existing refinery facilities. Perhaps most advantageous is the fact that oxidative

desulfurization can substantially eliminate all sulfur species present in a given amount of crude oil such that ultra-low sulfur levels can be attained, and in particular the lower standards being set forth in various legislative requirements regarding sulfur content levels.

5 Despite such advantages, however, oxidative desulfurization is presently ineffectual for use in large scale refining operations insofar as currently deployed oxidative desulfurization techniques only partially oxidize the sulfur species present to sulfoxides, as opposed to sulfones. In this regard, present oxidative desulfurization techniques are too ineffectual and cannot achieve sufficient oxidation necessary to
10 implement on a large scale basis. Moreover, to the extent the sulfur species is only partially oxidized (i.e., to sulfoxide), eventual removal of the sulfur species, which is typically accomplished either through solvent extraction or absorption based upon the differential polarity of the sulfones assumed to be present through such process, fails to facilitate the removal of the sulfoxide components based upon its lesser degree of
15 polarity (i.e., as compared to sulfones). Accordingly, substantial refinements to oxidative desulfurization must be made before such technology can be practically implemented.

 In addition to sulfur-bearing compounds, nitrogen-bearing compounds are also sought to be removed from fossil fuels since these compounds tend to poison the
20 acidic components of the hydrocracking catalysts used in the refinery. The removal of nitrogen-bearing compounds is achieved by hydrodenitrogenation, which is a hydrogen treatment performed in the presence of metal sulfide catalysts. Both hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation require expensive catalysts as well as high temperatures (typically 400°F to 850°F, which is equivalent to 204°C to 254°C)
25 and pressures (typically 50 psi to 3,500 psi). These processes further require a source of hydrogen or an on-site hydrogen production unit, which entails high capital expenditures and operating costs. In both of these processes, there is also a risk of hydrogen leaking from the reactor.

 As such, there exists a substantial need in the art for systems and methods that
30 are operative to effectuate the removal of sulfur from refined fossil fuels that is substantially effective in removing virtually all of the sulfur species present in the fossil fuel that is further extremely cost effective and can be readily integrated into conventional oil refining processes. There is likewise a need in the art for such a

method that is effective in removing nitrogen-containing compounds that is further cost-effective and substantially effective in removing virtually all of the nitrogen species present in such fossil fuel. Still further, there is a need for such a process that is capable of enhancing the quality of the refined fossil fuel treated thereby and that can be readily utilized in either large scale or small scale refinery operations.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

It has now been discovered that fossil fuels, crude oil fractions, and many of the components that are derived from these sources can undergo a variety of beneficial conversions and be upgraded in a variety of ways by a process that applies heat and an oxidizing agent, preferably along with sonic energy to such materials in a reaction medium. The fossil fuel crude oil fraction is preferably combined with an aqueous phase to form an emulsion to facilitate the reactions that bring about the desired fossil fuel purification and upgrade. Hydrogen gas is not required, but may be utilized as part of a conventional hydrotreating process to facilitate the removal of pollutants, and in particular sulfur and nitrogen. In certain embodiments of the invention, the treatment with sonic energy is performed in the presence of a hydroperoxide. In certain other embodiments, a transition metal catalyst is used. One of the surprising discoveries associated with certain embodiments of this invention, however, is that in some applications the conversions achieved by this invention can be achieved without the inclusion of a hydroperoxide in the reaction mixture.

Included among the conversions achieved by the present invention are the removal of organic sulfur compounds, the removal of organic nitrogen compounds, the saturation of double bonds and aromatic rings, and the opening of rings in fused-ring structures. The invention further resided in processes for converting aromatics to cycloparaffins, and opening one or more rings in a fused-ring structure, thereby for example converting naphthalenes to monocyclic aromatics, anthracenes to naphthalenes, fused heterocyclic rings such as benzothiophenes, dibenzothiophenes, benzofurans, quinolines, indoles, and the like to substituted benzenes, acenaphthalenes and acenaphthenes to indanes and indenenes, and monocyclic aromatics to noncyclic structures. Further still, the invention resides in processes for converting olefins to paraffins, and in processes for breaking carbon-carbon bonds, carbon-sulfur bonds, carbon-metal bonds, and carbon-nitrogen bonds.

15 In addition to the foregoing, API gravities of fossil fuels and crude oil fractions are raised (i.e., the densities lowered) as a result of treatments in accordance with the invention. Along these lines, fossil fuels and fractions thereof treated by the processes of the present invention may be easily separated into multiple layers via the application of a conventional centrifuging procedure whereby a light, low-sulfur layer can be generated and separated from a heavier high-sulfur layer. In this regard, because the processes of the present invention facilitates the oxidation of sulfur, among other compounds, such oxidized sulfur compounds, namely, sulfones, are caused to precipitate and thus remain isolated in a heavier crude oil layer.

10 Alternatively, to the extent such sulfur compounds are not oxidized and/or if an oxidizing agent is not utilized in the process of the present invention, the sulfur still nonetheless may be caused to become retained within the heavier crude oil layer following the application of the centrifuge force, particularly when the same is caused to generate a heavy, asphaltene resin layer.

15 Moreover, the invention raises the cetane index of petroleum fractions and cracking products whose boiling points or ranges are in the diesel range. The term "diesel range" is used herein in the industry sense to denote the portion of crude oil that distills out after naphtha, and generally within the temperature range of approximately 200°C (392°F) to 370°C (698°F). Fractions and cracking products whose boiling ranges are contained in this range, as well as those that overlap with this range to a majority extent, are included. Examples of refinery fractions and streams within the diesel range are fluid catalytic cracking (FCC) cycle oil fractions, coker distillate fractions, straight run diesel fractions, and blends. The invention also imparts other beneficial changes such as a lowering of boiling pints and a removal of

20 components that are detrimental to the performance of the fuel and those that affect refinery processes and increase the cost of production of the fuel. Thus, for example, FCC cycle oils can be treated in accordance with the invention to sharply reduce their aromatics content.

25 A further group of crude oil fractions for which the invention is particularly useful are gas oils, which term is used herein as it is in the petroleum industry, to denote liquid petroleum distillates that have higher boiling points than naphtha. The initial boiling point may be as low as 400°F (200°C), but the preferred boiling range is about 500°F to about 1100°F (Approximately equal to 260°C to 595°C). Examples

30

of fractions boiling within this range are FCC slurry oil, light and heavy gas oils, so termed in view of their different boiling points, and coker gas oils. All terms in this and the preceding paragraph are used herein as they are in the petroleum art.

By virtue of the conversions that occur as a result of the process of this invention, hydrocarbon streams experience changes in their cold flow properties, including their pour points, cloud points, and freezing points. Sulfur compounds, nitrogen compounds, and metal-containing compounds are also reduced, and the use of a process in accordance with this invention significantly lessens the burden on conventional processes such as hydrodesulfurization, hydro-denitrogenation, and hydrodemetallization, which can therefore be performed with greater effectiveness and efficiency.

These and other advantages, features, applications and embodiments of the invention are made more apparent by the description that follows.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION AND SPECIFIC EMBODIMENTS

The term "liquid fossil fuel" is used herein to denote any carbonaceous liquid that is derived from petroleum, coal, or any other naturally occurring material, as well as processed fuels such as gas oils and products of fluid catalytic cracking units, hydrocracking units, thermal cracking units, and cokers, and that is used to generate energy for any kind of use, including industrial uses, commercial uses, governmental uses, and consumer uses. Included among these fuels are automotive fuels such as gasoline, diesel fuel, jet fuel, and rocket fuel, as well as petroleum residuum-based fuel oils including bunker fuels and residual fuels. No. 6 fuel oil, for example, which is also known as "Bunker C" fuel oil, is used in oil-fired power plants as the major fuel and is also used as a main propulsion fuel in deep draft vessels in the shipping industry. No. 4 fuel oil and No. 5 fuel oil are used to heat large buildings such as schools, apartment buildings, and office buildings, and large stationary marine engines. The heaviest fuel oil is the vacuum residuum from the fractional distillation, commonly referred to as "vacuum resid," with a boiling point of 565°C and above, which is used as asphalt and coker feed. The present invention is useful in the treatment of any of these fuels and fuel oils for purposes of reducing the sulfur content, the nitrogen content, and the aromatics content, and for general upgrading to

17

improve performance and enhance utility. Certain embodiments of the invention involve the treatment of fractions or products in the diesel range which include, but are not limited to, straight-run diesel fuel, feed-rack diesel fuel (as commercially available to consumers at gasoline stations), light cycle oil, and blends of straight-run
5 diesel and light cycle oil ranging in proportion from 10:90 to 90:10 (straight-run diesel:light cycle oil).

The term "crude oil fraction" is used herein to denote any of the various refinery products produced from crude oil, either by atmospheric distillation or vacuum distillation, including fractions that have been treated by hydrocracking,
10 catalytic cracking, thermal cracking, or coking, and those that have been desulfurized. Examples are light straight-run naphtha, heavy straight-run naphtha, light steam-cracked naphtha, light thermally cracked naphtha, light catalytically cracked naphtha, heavy thermally cracked naphtha, reformed naphtha, alkylate naphtha, kerosene, hydrotreated kerosene, gasoline and light straight-run gasoline, straight-run diesel,
15 atmospheric gas oil, light vacuum gas oil, heavy vacuum gas oil, residuum, vacuum residuum, light coker gasoline, coker distillate, FCC (fluid catalytic cracker) cycle oil, and FCC slurry oil.

The term "fused-ring aromatic compound" is used herein to denote compounds containing two or more fused rings at least one of which is a phenyl ring,
20 with or without substituents, and including compounds in which all fused rings are phenyl or hydrocarbyl rings as well as compounds in which one or more of the fused rings are heterocyclic rings. Examples are substituted and unsubstituted naphthalenes, anthracenes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, benzofurans, quinolines, and indoles.

25 The term "olefins" is used herein to denote hydrocarbons, primarily those containing two or more carbon atoms and one or more double bonds.

Fossil fuels and crude oil fractions treated in accordance with this invention have significantly improved properties relative to the same materials prior to treatment, these improvements rendering the products unique and improving their
30 usefulness as fuels. Specifically, the present invention is operative to open fused-ring aromatic compounds by converting the same to saturated compounds. Such process is likewise operative to convert olefins to saturated compounds such that at least one or more of the double bonds present are replaced by single bonds.

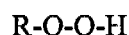
Another of these properties improved via the present invention is the API gravity. The term "API gravity" is used herein as it is among those skilled in the art of petroleum and petroleum-derived fuels. In general, the term represents a scale of measurement adopted by the American Petroleum Institute, the values on the scale increasing as specific gravity values decrease. Thus, a relatively high API gravity means a relatively low density. The API gravity scale extends from -20.0 (equivalent to a specific gravity of 1.2691) to 100.0 (equivalent to a specific gravity of 0.6112).

The process of the present invention is applicable to any liquid fossil fuels, preferably those with API gravities within the range of -10 to 50, and most preferably within the range of 0 to 45. For materials boiling in the diesel range, the process of the invention is preferably performed in such a manner that the starting materials are converted to products with API gravities within the range of 37.5 to 45. FCC cycle oils are preferably converted to products with API gravities within the range of 30 to 50. For liquid fossil fuels in general, the process of the invention is preferably performed to achieve an increase in API gravity by an amount ranging from 2 to 30 API gravity units, and more preferably by an amount ranging from 7 to 25 units. Alternatively stated, the invention preferably increases the API gravity from below 20 to above 35.

As stated above, fossil fuels boiling within the diesel range that are treated in accordance with this invention experience an improvement in their cetane index (also referred to in the art as the "cetane number") upon being treated in accordance with this invention. Diesel fuels to which the invention is of particular interest in this regard are those having a cetane index greater than 40, preferably within the range of 45 to 75, and most preferably within the range of 50 to 65. The improvement in cetane index can also be expressed in terms of an increase over that of the material prior to treatment via the processes disclosed herein. In certain preferred embodiments, the increase is by an amount ranging from 1 to 40 cetane index units, and more preferably by an amount ranging from 4 to 20 units. As a still further means of expression, the invention preferably increases the cetane index from below 47 to about 50. This invention can be used to produce diesel fuels having a cetane index of greater than 50.0, or preferably greater than 60.0. In terms of ranges, the invention is capable of producing diesel fuels having a cetane index of from about 50.0 to about 80.0, and preferably from about 60.0 to about 70.0. The cetane index or number has the same

meaning in this specification and the appended claims that it has among those skilled in the art of automotive fuels.

As noted above, certain embodiments of the invention involve the inclusion of hydroperoxide in the reaction mixture. The term "hydroperoxide" is used herein to denote a compound of the molecular structure:



in which R represents either a hydrogen atom or an organic or inorganic group. Examples of hydroperoxides in which R is an organic group are water-soluble hydroperoxides such as methyl hydroperoxide, ethyl hydroperoxide, isopropyl hydroperoxide, *n*-butyl hydroperoxide, *sec*-butyl hydroperoxide, *tert*-butyl hydroperoxide, 2-methoxy-2-propyl hydroperoxide, *tert*-amyl hydroperoxide, and cyclohexyl hydroperoxide. Examples of hydroperoxides in which R is an inorganic group are peroxonitrous acid, peroxophosphoric acid, and peroxosulfuric acid. Preferred hydroperoxides are hydrogen peroxide (in which R is a hydrogen atom) and tertiary-alkyl peroxides, notably *tert*-butyl peroxide.

The aqueous fluid that may optionally be combined with the fossil fuel or other liquid organic starting material in the processes of this invention may be water or any aqueous solution. The relative amounts of organic and aqueous phases may vary, and although they may affect the efficiency of the process or the ease of handling the fluids, the relative amounts are not critical to this invention. In this regard, it is contemplated that the aqueous fluid may be present anywhere from about 0% to 99% by weight of the combined organic and aqueous phases. In most cases, however, best results will be achieved when the volume ratio of organic phase to aqueous phase is from about 8:1 to about 1:5, preferably from about 5:1 to about 1:1, and most preferably from about 4:1 to about 2:1,

Although optional, when a hydroperoxide is present, the amount of hydroperoxide relative to the organic and aqueous phases can be varied, and although the conversion rate and yield may vary somewhat with the proportion of hydroperoxide, the actual proportion is not critical to the invention, and any excess amounts will be eliminated by the application of sonic energy. For example, when the H_2O_2 amount is calculated as a component of the combined organic and aqueous phases, favorable results will generally be achieved in most systems with H_2O_2 being present within the range of from about 0.0003% to about 70% by volume (as H_2O_2),

20

20

and preferably from about 1.0% to about 20% of the combined phases. For hydroperoxides other than H_2O_2 , the preferred concentrations will be those of equivalent amounts.

5 In certain embodiments of this invention, a surface active agent or other emulsion stabilizer is included to stabilize the emulsion. Certain petroleum fractions contain surface active agents as naturally-occurring components of the fractions, and these agents may serve by themselves to stabilize the emulsion. In other cases, synthetic or non-naturally-occurring surface active agents can be added. Any of the wide variety of known materials that are effective as emulsion stabilizers can be used.

10 Listings of these materials are available in McCutcheon's Volume 1: Emulsifiers & Detergents – 1999 North American Edition, McCutcheon's Division, MC Publishing Co., Glen Rock, New Jersey, USA, and other published literature. Cationic, anionic and nonionic surfactants can be used. Preferred cationic species are quaternary ammonium salts, quaternary phosphonium salts and crown ethers. Examples of

15 quaternary ammonium salts are tetrabutyl ammonium bromide, tetrabutyl ammonium hydrogen sulfate, tributylmethyl ammonium chloride, benzyltrimethyl ammonium chloride, benzyltriethyl ammonium chloride, methyltricaprylyl ammonium chloride, dodecyltrimethyl ammonium bromide, tetraoctyl ammonium bromide, cetyltrimethyl ammonium chloride, and trimethyloctadecyl ammonium hydroxide. Quaternary

20 ammonium halides are useful in many systems, and the most preferred are dodecyltrimethyl ammonium bromide and tetraoctyl ammonium bromide.

The preferred surface active agents are those that will promote the formation of an emulsion between the organic and aqueous phases upon passing the liquids through a common mixing pump, but that will spontaneously separate the product

25 mixture into aqueous and organic phases suitable for immediate separation by decantation or other simple phase separation procedures. One class of surface active agents that will accomplish this is liquid aliphatic C_{15} - C_{20} hydrocarbons and mixtures of such hydrocarbons, preferably those having a specific gravity of at least about 0.82, and most preferably at least about 0.85. Examples of hydrocarbon mixtures that meet

30 this description and are particularly convenient for use and readily available are mineral oils, preferably heavy or extra heavy mineral oil. The terms "mineral oil", "heavy mineral oil," and "extra heavy mineral oil" are well known in the art and are

used herein in the same manner as they are commonly used in the art. Such oils are readily available from commercial chemicals suppliers throughout the world.

When added emulsifying agent is used in the practice of this invention, the appropriate amount of agent to use is any amount that will perform as described above. The amount is otherwise not critical and may vary depending on the choice of the agent, and in the case of mineral oil, the grade of mineral oil. The amount may also vary with the fuel composition, the relative amounts of aqueous and organic phases, and the operating conditions. Appropriate selection will be a matter of routine choice and adjustment to the skilled engineer. In the case of mineral oil, best and most efficient results will generally be obtained using a volume ratio of mineral oil to the organic phase 1 of from about 0.00003 to about 0.003.

In certain embodiments of the invention, a metallic catalyst may be included in the reaction system to regulate the activity of the hydroxyl radical produced by the hydroperoxide. Examples of such catalysts are transition metal catalysts, and preferably metals having atomic numbers of 21 through 29, 39 through 47, and 57 through 79. Particularly preferred metals from this group are nickel, sulfur, tungsten (and tungstates), cobalt, molybdenum, and combinations thereof. In certain systems within the scope of this invention, Fenton catalysts (ferrous salts) and metal ion catalysts in general such as iron (II), iron (III), copper (I), copper (II), chromium (III), chromium (VI), molybdenum, tungsten, cobalt, and vanadium ions, are useful. Of these, iron (II), iron (III), copper (II), and tungsten catalysts are preferred. For some systems, such as crude oil, Fenton-type catalysts are preferred, while for others, such as diesel-containing systems, tungsten or tungstates are preferred. Tungstates include tungstic acid, substituted tungstic acids such as phosphotungstic acid, and metal tungstates. In certain embodiments of the invention, nickel, silver, or tungsten, or combinations of these three metals, are particularly useful. The metallic catalyst when present will be used in a catalytically effective amount, which means any amount that will enhance the progress of the reaction (i.e., increase the reaction rate) toward the desired goal, particularly the oxidation of the sulfides to sulfones. The catalyst may be present as metal particles, pellets, flakes, shavings, or other similar forms, retained in the sonic energy delivery chamber by physical barriers such as screens or other restraining means as the reaction medium is allowed to pass through.

Of the aforementioned catalysts, among the more preferred include phosphotungstic acid or a mixture of sodium tungstate and phenylphosphonic acid may be utilized based upon lower price and ready availability in bulk form. It should be understood, however, that use of such catalysts is optional and required for one skilled in the art to practice the present invention.

The temperature of the combined aqueous and organic phases may vary widely, although in most cases it is contemplated that the temperature will be elevated to about 500°C, preferably to about 200°C, and most preferably to no more than 125°C. The optimal degree of heating will vary with the particular organic liquid to be treated and the ratio of aqueous to organic phases, provided that the temperature is not high enough to volatilize the organic liquid. With diesel fuel, for example, best results will most often be obtained by preheating the fuel to a temperature of at least about 70°C, and preferably from about 70°C to about 100°C. The aqueous phase may be heated to any temperature up to its boiling point.

Although optional, the sonic energy used in accordance with this invention consists of sound-like waves whose frequency is within the range of from about 2 kHz to about 100 kHz, and preferably within the range of from about 10 kHz to about 19 kHz. In a more highly preferred embodiment, the sonic energy utilized possesses a frequency within the range from about 17 kHz to 19 kHz.

As will be appreciated by those skilled in the art, such sonic waves can be generated from mechanical, electrical, electromagnetic, or other known energy sources. In this regard, the various methods of producing and applying sonic energy, and commercial suppliers of sonic energy producing equipment, are well known among those skilled in the art. Exemplary of such systems capable of being utilized in the practice of the present invention to impart the necessary degree of sonic energy disclosed herein include those ultrasonic systems produced by Hielscher Systems of Teltow, Germany and distributed domestically through Hielscher U.S.A., Inc. of Ringwood, New Jersey.

The intensity of the sonic energy applied will preferably possess a sufficient magnitude to facilitate the oxidation of at least a portion of the sulfur and nitrogen-containing species present in the fossil fuel being treated, as well as open the fused ring compounds and saturate the olefin compounds that may be present. Presently, it is believed that the sonic energy applied should have a displacement amplitude in the

range of from about 10 to 300 micrometers, and may be adjusted according to whether the processes of the present invention are conducted at either elevated temperatures and/or pressures. To the extent the processes of the present invention are conducted at ambient temperature and pressure, a displacement amplitude ranging from about 30 to 120 micrometers may be appropriate, with a range of approximately 36 to 60 micrometers being preferred. The preferred range of power that should be delivered per unit volume (i.e., power density) should preferably range from about 0.01 watts per cubic centimeter to about 100.00 watts per cubic centimeter of liquid treated, and preferably from about 1 watt per cubic centimeter to about 20 watts per cubic centimeter of liquid treated. It should be understood, however, that higher power densities could be attained, given the ability of existing equipment to produce an output of power as high as 16 kilowatts, and that such higher output of power can be utilized to facilitate the reactions of the present invention.

The exposure time of the reaction medium to the sonic energy is not critical to the practice or to the success of the invention, and the optimal exposure time will vary according to the type of fuel being treated. An advantage of the invention however is that effective and useful results can be achieved with a relatively short exposure time. A preferred range of exposure times is from about 1 second to about 30 minutes, and a more preferred range is from about 1 second to 1 minute, with excellent results being obtained with exposure times of approximately 5 seconds and possibly less.

To the extent desired, improvements in the efficiency and effectiveness of the process can also be achieved by recycling or secondary treatments with sonic energy. A fresh supply of water may for example be added to the treated and separated organic phase to form a fresh emulsion which is then exposed to further sonic energy treatment, either on a batch or continuous bases. Re-exposure to sonic energy can be repeated multiple times for even better results, and can be readily achieved in a continuous process by a recycle stream or by the use of a second state sonic energy treatment, and possibly a third stage sonic energy treatment, with a fresh supply of water at each stage.

In systems where the reaction induced by the application of sonic energy produces undesirable byproducts in the organic phase, these byproducts can be removed by conventional methods of extraction, absorption, or filtration. When the byproducts are polar compounds, for example, the extraction process can be any

process that extracts polar compounds from a non-polar liquid medium. Such processes include solid-liquid extraction, using absorbents such as silica gel, activated alumina, polymeric resins, and zeolites. Liquid-liquid extraction can also be used, with polar solvents such as dimethyl formamide, N-methylpyrrolidone, or acetonitrile. A variety of organic solvents that are either immiscible or marginally miscible with the fossil fuel, can be used. Toluene and similar solvents are examples.

Alternatively, to the extent any desirable byproducts are produced in the organic phase which consists of the oxidized nitrogen and sulfur-containing species, such as sulfoxides and sulfones, the same may be treated pursuant to conventional hydrodesulfurization processes. In this regard, the oxidative processes of the present invention may be incorporated into those processes disclosed in pending United States Patent Application Serial Number 10/411,796, filed on April 11, 2003, entitled SULFONE REMOVAL PROCESS, and United States Patent Application Serial Number 10/429,369 filed on May 5, 2003, entitled PROCESS FOR GENERATING AND REMOVING SULFOXIDES FROM FOSSIL FUEL, the teachings of each of which are expressly incorporated herein by reference.

To facilitate the removal of sulfur-containing compounds, the processes of the present invention may further incorporate the use of the application of centrifuge, which advantageously causes the fossil fuels treated in accordance with the present invention to become sorted or stratified into layers of varying density. Specifically, following the processes discussed above whereby fossil fuels suspected of containing sulfur are subjected to the application of ultrasound and an oxidizing agent, the resultant fossil fuel may then be subjected to a centrifugation step which will produce a light (i.e., low density) layer having a low sulfur content and a heavy (i.e., more dense) layer having a greater concentration of sulfur. In this respect, to the extent any of the sulfur-containing compounds present in the fossil fuel are oxidized to become sulfones, such sulfones will precipitate in the heavy layer. Alternatively, to the extent an oxidizing agent is not utilized and/or the sulfur is not oxidized, it is believed that the sulfur will still nonetheless precipitate into the more dense, heavier layer, particularly if a crude oil fraction is centrifuged which results in the production of a heavy asphaltene resin layer. In this regard, it is contemplated that the application of a centrifuge-type force is operative to not only facilitate stratification of such layers, but also possibly operative to chemically break down any resins present to thus enable

such separation to occur, and as well as possibly decreasing the amount of asphaltenes present in such fossil fuel. Set forth below in Table 1 are the results of such crude oil fraction, and in particular various components thereof treated by centrifugation, having previously been subjected to ultrasound at approximately 19 kHz for approximately eight minutes at 60°F in the presence of 2.5% hydrogen peroxide. Following application of such oxidative process and the application of centrifugation, a light layer was generated which was extracted and compared to the pre-centrifuged composition.

TABLE 1

	BEFORE	AFTER (in lighter layer)
Sulfur	2.5	.7
Paraffins	52	62
Aromatics	30	25
Asphaltenes	9	5
Visc cs@100f	52	2

The reactions resulting from the processes of the present invention may generate heat, and with certain starting materials it may be preferable to remove some of the generated heat to maintain control over the reaction. When gasoline is treated in accordance with this invention, for example, it is preferable to cool the reaction medium when the same is subjected to sonic energy. Cooling is readily achievable by conventional means, such as the use of a liquid coolant jacket or a coolant circulating through a cooling coil in the interior of the chamber where the sonic energy is deployed. Water at atmospheric pressure is an effective coolant for these purposes. Suitable cooling methods or devices will be readily apparent to those skilled in the art. Cooling is generally unnecessary with diesel fuel, gas oils, and resids.

Operating conditions in general for the practice of this invention vary widely, depending on the organic material being treated and the manner of treatment. The pH of the emulsion, for example, may range from as low as 1 to as high as 10, although best results are presently believed to be achieved within a pH range of 2 to 7.

26

5 The pressure of the emulsion as it is subjected to sonic energy can likewise vary, ranging from subatmospheric (as low as 5 psia or 0.34 atmospheres) to as high as 3,000 psia (214 atmospheres), although preferably less than about 400 psia (27 atmospheres), and more preferably less than about 50 psia (3.4 atmospheres), and most preferably from about atmospheric pressure to about 50 psia.

10 The operating conditions described in the preceding paragraphs that relate to the application of sonic energy, the inclusion of emulsion stabilizers and catalysts, and the general conditions of temperature and pressure apply to the process of the invention regardless of whether or not hydrogen peroxide or any other hydroperoxide is present in the reaction mixture. One of the unique and surprising discoveries of this invention is that when sonic energy is utilized in the aforementioned process, the levels of sulfur-containing compounds and nitrogen-containing compounds are reduced substantially regardless of whether a hydroperoxide is present. Moreover, the process as disclosed herein can be performed either in a batchwise manner or in a continuous-flow operation. It has likewise been unexpectedly discovered that even to the extent sonic energy is not utilized in the practice of the present invention, and that the processes disclosed herein merely utilize the combination of heat, heat in combination with an oxidizing agent, and/or the further application or centrifugation and/or hydrodesulfurization, numerous objectives (e.g. removal of sulfur and nitrogen, and upgrade in fuel properties) of the present invention can be readily achieved in an extremely cost-effective and efficient manner.

20 Additional modifications and improvements of the present invention may also be apparent to those of ordinary skill in the art. Thus, the particular combination of parts and steps described and illustrated herein is intended to represent only certain embodiments of the present invention, and is not intended to serve as limitations of alternative devices and methods within the spirit and scope of the invention.

WHAT IS CLAIMED:

1. A process for treating a crude oil fraction to reduce levels therein of both sulfur-bearing compounds and nitrogen-bearing compounds, said process comprising the steps:

5 (a) mixing a hydroperoxide with said crude oil fraction to form a first admixture and heating said admixture, said admixture being sufficiently heated to oxidize the majority of said sulfur-bearing compounds and a majority of said nitrogen-bearing compounds present in said crude oil fraction; and

10 (b) separating said oxidized sulfur-bearing compounds produced in step a) and separating said oxidized nitrogen-bearing compounds produced in step (a) from said crude oil fraction.

2. The process of Claim 1 wherein in step (b), said oxidized sulfur-bearing compounds and said oxidized nitrogen-bearing compounds are separated via hydrodesulfurization.

3. The process of Claim 1 wherein in step (b), said oxidized sulfur-bearing compounds are separated via centrifugation.

4. The method of Claim 1 wherein step (a) further comprises exposing said admixture to sonic energy.

20 5. The method of Claim 3 wherein said separation of said oxidized sulfur compounds utilizing centrifugation is operative to produce at least one first layer having a first sulfur content and a first density and at least one second layer having a second sulfur content and a second density, said first sulfur concentration being less than said second sulfur concentration and said first density being less than said second density.

6. The process of Claim 1 wherein said crude oil fraction is a fraction boiling within the diesel range.

30 7. The process of Claim 4 wherein said crude oil fraction is a member selected from the group consisting of fluid catalytic cracking (FCC) cycle oil fractions, coker distillate fractions, straight run diesel fractions, and blends thereof.

8. The process of Claim 1 wherein said crude oil fraction is a fraction boiling within the gas oil range.

9. The process of Claim 6 wherein said crude oil fraction is a member selected from the group consisting of FCC cycle oil, FCC slurry oil, light gas oil, heavy gas oil, and coker gas oil.

5 10. The process of Claim 1 wherein said crude oil fraction is a member selected from the group consisting of gasoline, jet fuel, straight-run diesel, blends of straight-run diesel and FCC light cycle oil, and petroleum residuum-based fuel oils.

11. The process of Claim 4 wherein in step (a) said crude oil fraction is exposed to said sonic energy from about 1 second to about 1 minute.

10 12. The process of Claim 1 further comprising contacting said emulsion with a transition metal catalyst during step (a).

13. The process of Claim 12 wherein said transition metal catalyst is a member selected from the group consisting of metals having atomic numbers of 21 through 29, 39 through 47, 57 through 79.

15 14. The process of Claim 12 wherein said transition metal catalyst is a member selected from the group consisting of nickel, silver, tungsten, cobalt, molybdenum, and combinations thereof.

15 15. The process of Claim 12 wherein said transition metal catalyst is a member selected from the group consisting of nickel, silver, tungsten, and combinations thereof.

20 16. The process of Claim 1 wherein in step (a), said admixture is heated to a temperature no greater than 500°C.

17. The process of Claim 1 wherein in step (a), said admixture is heated to a temperature no greater than 200°C.

25 18. The process of Claim 1 wherein in step (a), said admixture is heated to a temperature no greater than 125°C.

19. The process of Claim 1 wherein step (a) is performed at a pressure of less than 400 psia.

20. The process of Claim 1 wherein step (a) is performed at a pressure of less than 50 psia.

30 21. The process of Claim 1 wherein step (a) is performed at a pressure within the range of from about atmospheric pressure to about 50 psia.

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

(19) Organización Mundial de Propiedad
Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
3 de marzo de 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2005/019383 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: C10G 27/04
27/12

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/US2004/026683

(22) Fecha de Presentación Internacional:
17 de agosto de 2004 (17.08.2004)

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos relativos a la Prioridad:
10/644,255 20 de agosto de 2003 (20.08.2003) US

(71) Solicitante e

(72) Inventor: CULLEN, Mark [US/US]; 5605 Brook-meadow
Lane, Reno, Nevada 8951L (US).

(74) Agentes: STETINA BRUNDA GARRED & BRUCKER;
75 Enterprise, Suite 250, Aliso Viejo, California 92677
(US).

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

EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Países designados (a menos que se indique lo
contrario para cada clase de protección
disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiática
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— con informe internacional de búsqueda
— antes del vencimiento del tiempo límite para
modificar las reivindicaciones y para volverse a
publicar en el caso de recibo de modificaciones

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda
internacional:

27 de Octubre de 2005

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas,
remítase a las "Notas Guía sobre Códigos y
Abreviaturas" que aparece al comienzo de cada edición
regular del Boletín Oficial PCT.

(54) Título: TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS
PRODUCTOS

(57) Extracto: En fracciones de petróleo crudo, combustibles fósiles y líquidos orgánicos en general, en los
cuales es deseable disminuir los niveles de componentes con contenido de azufre y contenidos de nitrógeno, el
proceso reduce el nivel de estos compuestos mediante la aplicación de calor, un agente oxidante y,
preferiblemente, energía sónica. La invención se lleva a cabo o bien como un proceso continuo o bien como un
proceso por lotes y, además, puede incluir pasos opcionales de centrifugación o hidrodesulfuración.

WO 2005/019383 A3

TÍTULO DE LA INVENCION

TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud es una continuación en parte de la Solicitud de Patente de los Estados Unidos, pendiente, Serie Número 10/431,661 ⁶ presentada el 8 de mayo de 2003 por Cullen, y *colaboradores*, titulada TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS CON ENERGÍA SÓNICA, la cual es una continuación en parte de la Solicitud de los Estados Unidos, pendiente, Serie Número 09/853,127, presentada el 22 de mayo de 2001 por Gunnerman y *colaboradores*, titulada UN TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS CON ULTRASONIDO, cuyas enseñanzas se incorporan aquí expresamente por referencia.

DECLARACIÓN REF.: INVESTIGACIÓN / DESARROLLO
PATROCINADO POR EL GOBIERNO FEDERAL

No se Aplica

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la Invención

Esta invención se ubica en el campo de los procesos químicos para el tratamiento de fracciones de petróleo crudo y los diferentes tipos de productos derivados y obtenidos de estas fuentes. En particular, esta invención aborda procesos de reformación como reacciones de abertura de anillo y la saturación de enlaces dobles, para mejorar el grado de calidad de los combustibles fósiles y convertir productos orgánicos en formas que

mejoren su rendimiento y amplíen su utilidad. Esta invención reside además en la eliminación de compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno y otros componentes indeseados del petróleo y combustibles a base de petróleo.

2. Descripción del Arte Previo

Los combustibles fósiles son la fuente de energía más grande y ampliamente usada en el mundo, que ofrece eficiencia elevada, rendimiento comprobado y precios relativamente bajos. Existen muchos tipos diferentes de combustibles fósiles, que van desde fracciones de petróleo hasta carbón, arenas alquitranosas, y aceite de esquistos bituminosos, con usos que varían desde usos de consumo tales como motores para vehículos motorizados y calefacción doméstica hasta usos comerciales tales como calderas, hornos, unidades de fundición y centrales energéticas.

Los combustibles fósiles y otras fracciones de petróleo crudo y productos derivados de fuentes naturales contienen una amplia gama de hidrocarburos que difieren ampliamente en peso molecular, puntos de ebullición y fusión, reactividad y facilidad de procesamiento. Muchos procesos industriales se han desarrollado para elevar la calidad de estos materiales eliminando, diluyendo, o convirtiendo los componentes más pesados o aquellos que tienden a polimerizarse o solidificarse de otra forma, particularmente las olefinas, aromáticos y compuestos de anillo fusionado tales como naftalenos, indanos e indenos, antracenos, y fenantracenos. Un medio común de efectuar la conversión de estos compuestos es la saturación mediante hidrogenación a través de enlaces dobles.

Para combustibles fósiles en particular, una creciente preocupación es la necesidad de eliminar compuestos de azufre. El azufre de los compuestos de azufre causa corrosión en la tubería, equipo de bombeo y refinación, el envenenamiento de los catalizadores usados en la refinación y combustión de combustibles fósiles, y la avería prematura de los motores de combustión. El azufre envenena los convertidores catalíticos utilizados

32

en camiones y buses propulsados por diesel para controlar las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x). El azufre ocasiona además un aumento en las emisiones de particulados (hollín) de camiones y buses degradando las trampas de hollín empleadas en estos vehículos. La combustión de combustible con contenido de azufre produce dióxido de azufre que ingresa a la atmósfera como lluvia ácida, infligiendo daño a la agricultura y a la fauna silvestre, y causando riesgos a la salud humana.

La Ley de Aire Limpio de 1964 y sus diferentes enmiendas han impuesto normas sobre emisión de azufre que son difíciles y costosas de cumplir. Según la Ley, la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido un límite superior de 15 partes por millón en peso (ppmw) al contenido de azufre del combustible diesel, efectivo a mediados de 2006. Ésta es una severa reducción de la norma de 500 ppmw en efecto en el año 2000. Para gasolina reformulada, la norma de 300 ppmw en el año 2000 se ha reducido a 30 ppmw, efectiva el 1 de enero de 2004. Cambios similares se han promulgado en la Unión Europea, la cual impondrá un límite de 50 ppmw de azufre tanto para gasolina y combustible diesel en el año 2005. El tratamiento de combustibles para obtener emisiones de azufre suficientemente bajas para satisfacer estos requerimientos es difícil y costoso, y el aumento en los precios de los combustibles que este hecho ocasiona tendrá una influencia trascendental en la economía mundial.

El método principal de desulfuración de combustibles sólidos en el arte previo es la hidrodeshulfuración, es decir, la reacción entre el combustible fósil y el gas de hidrógeno a temperatura y presión elevadas, en la presencia de un catalizador. Esto causa la reducción del azufre orgánico a sulfuro de hidrógeno (H_2S) gaseoso, el cual se oxida luego a azufre elemental por el proceso de Claus. No obstante, una considerable cantidad de H_2S permanece sin reaccionar, con sus riesgos concomitantes para la salud. Una limitación adicional de la hidrodeshulfuración es que no es igualmente efectiva en eliminar todos los compuestos que contienen azufre. Mercaptanos, tioéteres, y disulfuros, por ejemplo, se descomponen

27

fácilmente y se eliminan por el proceso, mientras que los compuestos aromáticos de azufre, compuestos cíclicos de azufre, y compuestos multicíclicos condensados de azufre son menos sensibles al proceso. Tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, otros tiofenos de anillo condensado, y versiones sustituidas de estos compuestos, que representan hasta 40% del contenido total de azufre de los petróleos crudos del Oriente Medio y 70% del contenido de azufre del petróleo crudo del occidente de Texas, son particularmente refractarios a la hidrodesulfuración.

A la luz de las deficiencias asociadas con la hidrodesulfuración, han surgido nuevos procesos, siendo el más notable la desulfuración oxidativa, que buscan efectuar la eliminación del azufre con mayor eficiencia. Esencialmente, tal proceso involucra oxidar especies de azufre que puedan estar presentes, típicamente mediante el uso de un agente oxidante, tal como un hidroperóxido o un perácido, para convertir así los compuestos de azufre en sulfonas. Para facilitar tal reacción oxidativa, puede aplicarse ultrasonido, de acuerdo a las enseñanzas de la Patente de los Estados Unidos Número 6,402,939 expedida a Yen y colaboradores, titulada DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES FÓSILES CON ULTRASONIDO; y Patente de los Estados Unidos Número 6,500,219 expedida a Gunnerman, titulada PROCESO CONTINUO PARA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE COMBUSTIBLES SÓLIDOS CON ULTRASONIDO Y SUS PRODUCTOS, cuyas sendas enseñanzas se incorporan expresamente aquí por referencia.

Ventajosamente, la desulfuración oxidativa puede llevarse a cabo bajo temperaturas y presiones moderadas y además, típicamente, no requiere hidrógeno. Además es ventajoso el hecho de que la desulfuración oxidativa requiere mucho menos en términos de gastos de capital por implementar. En este respecto, la desulfuración oxidativa puede emplearse selectivamente para tratar sólo una fracción única de petróleo refinado, tal como diesel, y puede integrarse fácilmente como un proceso en un proceso de acabado en refinerías existentes. Quizás más ventajoso es el hecho de que la desulfuración oxidativa puede eliminar sustancialmente todas las

34
especies de azufre presentes en una cantidad dada de petróleo crudo, de modo que pueden alcanzarse niveles de azufre extremadamente bajos y, en particular, las normas más bajas que se establecen en varios requerimientos legislativos con respecto a niveles de contenido de azufre.

A pesar de tales ventajas, sin embargo, la desulfuración oxidativa es hoy en día poco efectiva para uso en operaciones de refinación a gran escala, en la medida en que las técnicas de desulfuración oxidativa empleadas actualmente sólo oxidan parcialmente las especies de azufre presentes en sulfóxidos, por oposición a sulfonas. En este aspecto, las actuales técnicas de desulfuración oxidativa son demasiado ineficaces y no pueden lograr una oxidación suficiente, necesaria para implementarlas sobre una base a gran escala. Más aún, en la medida en que las especies de azufre sólo se oxidan parcialmente (es decir, a sulfóxido), la eliminación eventual de las especies de azufre, la cual se realiza típicamente a través de la extracción de disolvente o absorción, basada en la polaridad diferencial de las sulfonas cuya presencia se asume por tal proceso, no facilita la eliminación de los componentes sulfóxido basada en su menor grado de polaridad (es decir, comparada con las sulfonas). Por consiguiente, tienen que hacerse ajustes sustanciales a la desulfuración oxidativa antes de poder implementar en la práctica tal tecnología.

Además de los compuestos con contenido de azufre, se busca eliminar asimismo compuestos con contenido de nitrógeno de los combustibles fósiles, puesto que estos compuestos tienden a envenenar los componentes ácidos de los catalizadores de hidrocrqueo usados en la refinería. La eliminación de compuestos con contenido de nitrógeno se logra por hidrogenitrogenación, que es un tratamiento con hidrógeno realizado en la presencia de catalizadores de sulfuro metálico. Tanto la hidrodesulfuración como la hidrogenitrogenación requieren catalizadores costosos así como elevadas temperaturas (típicamente 400°F a 850°F, que equivalen a 204°C a 254°C) y presiones (típicamente 50 psi a 3.500 psi).³⁰ Estos procesos requieren además una fuente de hidrógeno o una unidad productora de hidrógeno en el sitio, la cual implica inversiones elevadas de

capital y costos de operación. En estos dos procesos, existe también un riesgo de fugas de hidrógeno del reactor.

Como tal, en el arte existe una necesidad sustancial de sistemas y métodos operativos para efectuar la eliminación del azufre de los combustibles fósiles refinados, los cuales sean sustancialmente efectivos en eliminar virtualmente todas las especies de azufre presentes en el combustible fósil y, además, extremadamente rentables y susceptibles de integrarse fácilmente en procesos convencionales de refinación de petróleo. Existe asimismo una necesidad en el arte de un método efectivo en eliminar los compuestos con contenido de nitrógeno que, además, sea rentable y sustancialmente eficaz en eliminar virtualmente todas las especies de nitrógeno presentes en tal combustible sólido. Aún más, existe una necesidad de un proceso capaz de mejorar la calidad del combustible fósil refinado tratado por dicho proceso, y que pueda utilizarse fácilmente en operaciones de refinería tanto a gran escala como a pequeña escala.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha descubierto ahora que los combustibles fósiles, fracciones de petróleo crudo, y muchos de los componentes que se derivan de estas fuentes pueden experimentar una variedad de conversiones beneficiosas y mejorarse en una variedad de modalidades mediante un proceso que aplica calor y un agente oxidante, preferiblemente junto con energía sónica a tales materiales en un medio de reacción. La fracción de petróleo del combustible fósil se combina preferiblemente con una fase acuosa para formar una emulsión con el fin de facilitar las reacciones que producen la purificación y mejoramiento deseados del combustible fósil. El gas de hidrógeno no se requiere, pero puede utilizarse como parte de un proceso de hidro-tratamiento convencional para facilitar la eliminación de contaminantes y, en particular, azufre y nitrógeno. En ciertas incorporaciones de la invención, el tratamiento con energía sónica se lleva a cabo en la presencia de un hidroperóxido. En algunas otras incorporaciones, se emplea un catalizador metálico de transición. Uno de

los sorprendentes descubrimientos asociados con ciertas incorporaciones de esta invención, sin embargo, es que en algunas solicitudes las conversiones logradas por esta invención pueden obtenerse sin la inclusión de un hidroperóxido en la mezcla de reacción.

Entre las conversiones logradas por la presente invención se encuentran la eliminación de compuestos orgánicos de azufre, la eliminación de compuestos orgánicos de nitrógeno, la saturación de enlaces dobles y anillos aromáticos, y la abertura de anillos en estructuras de anillo fusionado. La invención se ubica además en procesos para convertir aromáticos en cicloparafinas, y abrir uno o más anillos en una estructura de anillo fusionado, convirtiendo así, por ejemplo, naftalenos en aromáticos monocíclicos, antracenos en naftalenos, anillos heterocíclicos fusionados tales como benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzofuranos, quinolinas, indoles, y similares en bencenos sustituidos, acenaftalenos y acenaftenos en indanos e indenos, y aromáticos monocíclicos en estructuras no cíclicas. Aún más, la invención reside en procesos para convertir olefinas en parafinas, y en procesos para romper enlaces carbono-carbono, enlaces carbono-azufre, enlaces carbono-metal, y enlaces carbono-nitrógeno.

Aparte de lo anterior, se aumentan las gravedades API de las fracciones de petróleo crudo y combustibles fósiles (es decir, se reducen las densidades) como resultado de tratamientos de acuerdo a la invención. Entre estas líneas, combustibles fósiles y sus fracciones tratados por los procesos de la presente invención pueden separarse fácilmente en capas múltiples mediante la aplicación de un procedimiento de centrifugación convencional por el cual puede generarse y separarse una capa de bajo contenido de azufre, liviana, de una capa más pesada con alto contenido de azufre. En este aspecto, debido a que los procesos de la presente invención facilitan la oxidación de azufre, entre otros compuestos, tales compuestos de azufre oxidados, a saber, sulfonas, se hacen precipitar y, por consiguiente, permanecen aislados en una capa de petróleo crudo más pesada. Alternativamente, en la medida en que tales compuestos de azufre no se oxidan y/o si un agente oxidante no se utiliza en el proceso de la

presente invención, no obstante aún puede lograrse que el azufre quede retenido en la capa de petróleo crudo más pesada luego de la aplicación de la fuerza centrífuga, particularmente cuando la misma es causada para generar una capa de resina de asfaleno, pesada.

Más aún, la invención eleva el índice de cetano de las fracciones de petróleo y productos de craqueo cuyos puntos de ebullición o márgenes se encuentran en la gama de diesel. El término "margen de diesel" se emplea aquí en el sentido industrial para denotar la porción de petróleo crudo que se destila después de la nafta y, generalmente, en el margen de temperatura de aproximadamente 200°C (392°F) a 370°C (698°F). Se incluyen fracciones y productos de craqueo cuyos márgenes de ebullición están contenidos en este margen, así como aquellos que se superponen con este margen en una medida mayoritaria. Ejemplos de fracciones de refinería y corrientes dentro de la gama diesel son fracciones de aceite de ciclo de craqueo catalítico de lecho fluidizado, fracciones de destilados de unidad de coquización, fracciones diesel de destilación directa y mezclas. La invención imparte asimismo otros cambios beneficiosos tales como la reducción de los puntos de ebullición y la eliminación de componentes que son perjudiciales para el rendimiento del combustible y aquellos que afectan procesos de refinería y aumentan el costo de producción del combustible. Así, por ejemplo, petróleos del FCC pueden tratarse de acuerdo a la invención para reducir severamente su contenido de aromáticos.

Un grupo adicional de fracciones de petróleo crudo para las cuales la invención es particularmente útil son gasóleos, término que se emplea aquí como lo es en la industria petrolera, para denotar destilados de petróleo líquidos que poseen puntos de ebullición más elevados que la nafta. El punto inicial de ebullición puede ser tan bajo como 400°F (200°C), pero el margen preferido de ebullición es de alrededor de 500°F a alrededor de 1.100°F (Aproximadamente igual a 260°C a 595°C). Ejemplos de ebullición de fracciones dentro de este margen son aceite de suspensión espesa FCC ("*FCC slurry oil*"), gasóleos pesados y livianos, denominados

así en vista de sus diferentes puntos de ebullición, y gasóleos de unidad de coquización. Todos los términos en este y el párrafo precedente se usan aquí como existen en el arte petrolero.

En virtud de las conversiones que ocurren como resultado del proceso de esta invención, las corrientes de hidrocarburos experimentan cambios en sus propiedades de flujo en frío, incluidos sus puntos de vertido, puntos de opacidad, y puntos de congelamiento. También se reducen los compuestos de azufre, los compuestos de nitrógeno, y los compuestos con contenido de metales, y el uso de un proceso de acuerdo a esta invención aminora significativamente la carga sobre los procesos convencionales tales como la hidrodeshulfuración, hidro-denitrogenación, e hidro-desmetalización, los cuales, en consecuencia, pueden llevarse a cabo con mayor efectividad y eficiencia.

Estas y otras ventajas, características, aplicaciones e incorporaciones de la invención se hacen más evidentes con la siguiente descripción.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION E INCORPORACIONES ESPECIFICAS

El término "combustible fósil líquido" se emplea aquí para denotar cualquier líquido carbonoso que se deriva del petróleo, carbón, o cualquier otro material presente en la naturaleza, así como combustibles procesados tales como gasóleos y productos de unidades de craqueo catalítico en lecho fluidizado, unidades de hidrocraqueo, unidades de craqueo térmico, y unidades de coquización, y que se usa para generar energía para cualquier tipo de uso, incluidos los usos industriales, los usos comerciales, los usos gubernamentales, y los uso de consumo. Incluidos entre estos combustibles se encuentran los combustibles para automotores tales como gasolina, combustible diesel, carburante para aviones a reacción y combustible para cohetes, así como combustóleos a base de residuos del petróleo incluidos combustibles para barcos y combustibles residuales. El combustóleo No. 6, por ejemplo, que se conoce también como as combustóleo "Bunker C", se utiliza en centrales energéticas, que utilizan

petróleo como el principal combustible, y se emplea asimismo como principal combustible de propulsión en barcos de gran calado en la industria naviera. El combustóleo No. 4 y el combustóleo No. 5 se usan para calentar grandes edificaciones tales como escuelas, edificios de apartamentos y edificios de oficinas, y grandes motores marinos estacionarios. El combustóleo más pesado es el residuo de destilación al vacío de la destilación fraccionaria, denominado comúnmente "residuo al vacío," con un punto de ebullición de 565°C y más, el cual se emplea en asfalto y alimentación de unidades de coquización. La presente invención es útil en el tratamiento de cualquiera de estos combustibles y combustóleos para efectos de reducir el contenido de azufre, el contenido de nitrógeno, y el contenido de aromáticos, y para el mejoramiento general de la calidad para aumentar el rendimiento y elevar la utilidad. Ciertas incorporaciones de la invención involucran el tratamiento de fracciones o productos en la gama diesel los cuales incluyen, pero no se limitan a, combustible diesel de destilación directa, combustible diesel en surtidor ("*feed-rack diesel fuel*") (como se pone comercialmente a disposición de los consumidores en las estaciones de gasolina), aceite de ciclo liviano, y mezclas de diesel de destilación directa y aceite de ciclo liviano, que varían en proporción de 10:90 a 90:10 (diesel de destilación directa:aceite de ciclo liviano).

El término "fracción de petróleo crudo" se emplea aquí para denotar cualquiera de los diferentes productos de refinería obtenidos de petróleo crudo, sea por destilación a presión atmosférica o destilación en vacío, incluidas fracciones que se han tratado por hidrocraqueo, craqueo catalítico, craqueo térmico, o coquizado, y las que se han desulfurizado. Ejemplos son nafta liviana de destilación directa, nafta pesada de destilación directa, nafta liviana de craqueo con vapor de agua, nafta liviana de craqueo térmico, nafta liviana de craqueo catalítico, nafta pesada de craqueo térmico, nafta reformada, nafta alquilato, querosén, querosén hidrotratado, gasolina y gasolina liviana de destilación directa, diesel de destilación directa, gasóleo atmosférico, gasóleo liviano destilado al vacío,

gasóleo pesado destilado al vacío, residuo, residuo destilado al vacío, gasolina liviana de unidad de coquización, destilado de unidad de coquización, aceite de ciclo FCC (unidad de craqueo catalítico en lecho fluidizado), y aceite de suspensión espesa FCC.

El término "compuesto aromático de anillo fusionado" se emplea aquí para denotar compuestos que contienen dos o más anillos fusionados, uno de los cuales es como mínimo un anillo fenilo, con o sin sustituyentes, y incluye compuestos en los cuales todos los anillo fusionados son anillos fenilo o hidrocarbilo, así como compuestos en los cuales uno o más de los anillos fusionados son anillos heterocíclicos. Ejemplos los constituyen naftalenos sustituidos y no sustituidos, antracenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, benzofuranos, quinolinas, e indoles.

El término "olefinas" se emplea aquí para denotar hidrocarburos, principalmente aquellos que contienen dos o más átomos de carbono y uno o más enlaces dobles.

Combustibles fósiles y fracciones de petróleo crudo tratados de acuerdo a esta invención tienen propiedades significativamente mejoradas relativas a los mismos materiales antes del tratamiento, mejoras que hacen los productos únicos y mejoran su utilidad como combustibles. Específicamente, la presente invención es operativa para abrir compuestos aromáticos de anillo fusionado convirtiendo los mismos en compuestos saturados. Tal proceso es igualmente operativo para convertir olefinas en compuestos saturados, de modo que por lo menos uno o más de los enlaces dobles presentes se reemplacen por enlaces simples.

Otra de estas propiedades mejoradas por la presente invención es la gravedad API. El término "gravedad API" se emplea aquí se acostumbra entre los expertos en el arte del petróleo y los combustibles derivados del petróleo. En general, el término representa una escala de medición adoptada por el American Petroleum Institute, valores de la escala que aumentan a medida que disminuyen los valores de gravedad específica. Por consiguiente, una gravedad API relativamente alta significa una densidad relativamente baja. La escala de gravedad API va de -20.0

(equivalente a una gravedad específica de 1.2691) a 100.0 (equivalente a una gravedad específica de 0.6112).

El proceso de la presente invención es aplicable a cualesquiera combustibles fósiles líquidos, preferiblemente aquellos con gravedades API dentro del margen de -10 a 50 y, muy preferiblemente, en el margen de 0 a 45. Para materiales que hierven en la gama de diesel, el proceso de la invención se lleva preferiblemente a cabo de tal manera que los materiales de partida se convierten en productos con gravedades API en el margen de 37.5 a 45. Aceites de ciclo FCC se convierten preferiblemente en productos con gravedades API en el margen de 30 a 50. Para combustibles fósiles líquidos en general, el proceso de la invención se realiza preferiblemente para lograr un incremento en la gravedad API en una magnitud que varía de 2 a 30 unidades de gravedad API y, más preferiblemente, en una magnitud que varía de 7 a 25 unidades. Enunciado en forma alternativa, la invención aumenta preferiblemente la gravedad API de por debajo de 20 a por encima de 35.

Como se indicó anteriormente, los combustibles fósiles con ebullición en la gama diesel, que se tratan de acuerdo a esta invención, experimentan una mejora en su índice cetano (también denominado en el arte el "número cetano") luego de tratarse de acuerdo a esta invención. Los combustibles diesel para los cuales la invención es de particular interés en este aspecto son aquellos que poseen un índice cetano mayor de 40, preferiblemente en el margen de 45 a 75 y, muy preferiblemente, en el margen de 50 a 65. La mejora en el índice cetano puede expresarse igualmente en términos de un incremento sobre el del material antes del tratamiento mediante los procesos divulgados aquí. En ciertas incorporaciones preferidas, el incremento es en una magnitud que varía de 1 a 40 unidades de índice cetano y, más preferiblemente, en una magnitud que varía de 4 a 20 unidades. Como medios adicionales de expresión, la invención aumenta preferiblemente el índice cetano de por debajo 47 a alrededor de 50. Esta invención puede utilizarse para producir combustibles diesel que tienen un índice cetano mayor de 50.0, o

preferiblemente mayor de 60.0. En términos de márgenes, la invención es capaz de producir combustibles diesel que poseen un índice cetano de desde alrededor de 50.0 a alrededor de 80.0 y, preferiblemente, desde alrededor de 60.0 a alrededor de 70.0. El índice cetano o número tiene el mismo significado en esta especificación y las reivindicaciones adjuntas que tiene entre aquellas personas expertas en el arte de los combustibles para automotores.

Como ya se anotó, ciertas incorporaciones de la invención involucran la inclusión de hidroperóxido en la mezcla de reacción. El término "hidroperóxido" se emplea aquí para denotar un compuesto de la estructura molecular:



en la cual R representa o bien un átomo de hidrógeno o bien un grupo orgánico o inorgánico. Ejemplos de hidroperóxidos en los cuales R es un grupo orgánico son hidroperóxidos solubles en agua tales como hidroperóxido de metilo, hidroperóxido de etilo, hidroperóxido de isopropilo, hidroperóxido de *n*-butilo, hidroperóxido de *sec*-butilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, hidroperóxido de 2-metoxi-2-propilo, hidroperóxido de *terc*-amilo, e hidroperóxido de ciclohexilo. 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 peróxido de alquilo terciario, notablemente peróxido de *terc*-butilo.

El fluido acuoso que, en forma opcional, puede combinarse con el combustible fósil u otro material de partida orgánico líquido en los procesos de esta invención puede ser agua o cualquier solución acuosa. Las cantidades relativas de fases orgánicas y acuosas pueden variar y, aunque pueden afectar la eficiencia del proceso o la facilidad de manejar los fluidos, las cantidades relativas no son críticas para esta invención. En este aspecto, se contempla que el fluido acuoso pueda estar presente en cualquier punto desde alrededor de 0% a 99% en peso de las fases acuosa y

43

orgánica combinadas. En la mayoría de los casos, sin embargo, los mejores resultados se lograran cuando la proporción de volumen de la fase orgánica a la fase acuosa es desde alrededor de 8:1 a alrededor de 1:5, preferiblemente desde alrededor de 5:1 a alrededor de 1:1 y, muy preferiblemente desde alrededor de 4:1 a alrededor de 2:1.

Aunque opcional, cuando está presente un hidroperóxido, la cantidad de hidroperóxido en relación con las fases acuosa y orgánica puede variarse y, aunque la velocidad de conversión y rendimiento puede variar en cierto modo con la proporción del hidroperóxido, la proporción real no es crítica para la invención, y cantidades excesivas de cualquier tipo se eliminaran por la aplicación de energía sónica. Por ejemplo, cuando la cantidad de H_2O_2 se calcula como un componente de las fases acuosa y orgánica combinadas, por lo general se obtendrán resultados favorables en la mayoría de los sistemas con la presencia de H_2O_2 en el margen de desde alrededor de 0.0003% a alrededor de 70% en volumen (como H_2O_2) y, preferiblemente desde alrededor de 1.0% a alrededor de 20% de las fases combinadas. Para hidroperóxidos distintos de H_2O_2 , las concentraciones preferidas serán aquellas de cantidades equivalentes.

En ciertas incorporaciones de esta invención, para estabilizar la emulsión se incluye un agente tensoactivo u otro estabilizador de emulsión. Ciertas fracciones de petróleo contienen agentes tensoactivos como componentes, presentes en la naturaleza, de las fracciones, y estos agentes pueden servir por sí mismos para estabilizar la emulsión. En otros casos, pueden agregarse tensoactivos sintéticos o presentes en la naturaleza. Puede utilizarse cualquiera de la amplia variedad de materiales conocidos, que son efectivos como estabilizantes de emulsión. Listados de estos materiales se encuentran a disposición en McCutcheon's Volume 1: Emulsifiers & Detergents - 1999 North American Edition, McCutcheon's Division, MC Publishing Co., Glen Rock, New Jersey, USA, y otra literatura publicada. Pueden usarse surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. Especies catiónicas preferidas son sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario y éteres corona. Ejemplos de sales de amonio

33

cuaternario son bromuro de tetrabutil amonio, sulfato de hidrógeno de tetrabutil amonio, cloruro de tributilmetil amonio, cloruro de benciltrimetil amonio, cloruro de benciltriethyl amonio, cloruro de metiltricaprilil amonio, bromuro de dodeciltrimetil amonio, bromuro de tetraoctil amonio, cloruro de cetiltrimetil amonio, e hidróxido de trimetiloctadecil amonio. Haluros de amonio cuaternario son útiles en muchos sistemas, y los más preferidos son bromuro de dodeciltrimetil amonio y bromuro de tetraoctil amonio.

Los tensoactivos preferidos son aquellos que promuevan la formación de una emulsión entre las fases acuosa y orgánica luego de pasar los líquidos por una bomba mezcladora común, pero que separen espontáneamente la mezcla de producto en fases orgánica y acuosa apropiadas para separación inmediata mediante decantación u otros procedimientos sencillos de separación de fases. Una clase de agentes tensoactivos que cumplirán este cometido son hidrocarburos C_{15} - C_{20} es alifáticos líquidos y mezclas de tales hidrocarburos, preferiblemente aquellos que tienen una gravedad específica de por lo menos alrededor de 0.82 y, muy preferiblemente, por lo menos alrededor de 0.85. Ejemplos de mezclas de hidrocarburos que satisfacen esta descripción, son particularmente convenientes para uso y fácilmente disponibles son los aceites minerales, preferiblemente aceite mineral pesado o ultra pesado. Los términos "aceite mineral", "aceite mineral pesado," y "aceite mineral ultra pesado" son bien conocidos en el arte y se emplean aquí en la misma manera en que se usan comúnmente en el arte. Tales aceites son fácilmente disponibles de proveedores químicos comerciales en todo el mundo.

Cuando en la práctica de esta invención se usa un agente emulsionante agregado, la cantidad apropiada del agente a emplear es cualquier cantidad cuyo desempeño sea como se describe anteriormente. Por lo demás, la cantidad no es crítica y puede variar dependiendo de la elección del agente y, en el caso del aceite mineral, el grado del aceite mineral. La cantidad puede variar igualmente con la composición del combustible, las cantidades relativas de fases orgánica y acuosa, y las condiciones de operación. La selección apropiada será un asunto de

elección de rutina y ajuste para el ingeniero experto. En el caso del aceite mineral, los mejores y más eficientes resultados se obtendrán generalmente usando una proporción de volumen de aceite mineral a la fase orgánica 1 de desde alrededor de 0.00003 a alrededor de 0.003.

En ciertas incorporaciones de la invención, puede incluirse un catalizador metálico en el sistema de reacción para regular la actividad del radical hidroxilo producido por el hidroperóxido. Ejemplos de tales catalizadores son catalizadores de metal de transición y, preferiblemente, metales con números atómicos de 21 a 29, 39 a 47, y 57 a 79. Metales particularmente preferidos de este grupo son níquel, azufre, tungsteno (y tungstatos), cobalto, molibdeno, y sus combinaciones. En ciertos sistemas dentro del ámbito de esta invención, son útiles catalizadores Fenton (sales ferrosas) y catalizadores de ión metálico en general, tales como iones de hierro (II), hierro (III), cobre (I), cobre (II), cromo (III), cromo (VI), molibdeno, tungsteno, cobalto y vanadio. De éstos, se prefieren catalizadores de hierro (II), hierro (III), cobre (II) y tungsteno. Para algunos sistemas, tales como petróleo crudo, se prefieren catalizadores tipo Fenton, mientras que para otros, tales como sistemas con contenido de diesel, se prefieren tungsteno o tungstatos. Los tungstatos incluyen ácido túngstico, ácidos túnsticos sustituidos tal como ácido fosfotúngstico, y tungstatos de metal. En ciertas incorporaciones de la invención, son particularmente útiles níquel, plata, o tungsteno, o combinaciones de estos tres metales. El catalizador metálico, si está presente, se usará en una cantidad catalíticamente efectiva, lo cual significa cualquier cantidad que intensifique la evolución de la reacción (es decir, aumente la velocidad de reacción) hacia la meta deseada, particularmente la oxidación de los sulfuros en sulfonas. El catalizador puede estar presente como partículas de metal, miniesferas, hojuelas, virutas, u otras formas similares, retenidas en la cámara de aplicación de energía sónica por barreras físicas tales como tamices u otros medios de contención, a medida que se permite pasar el medio de reacción.

De los catalizadores ya mencionados, entre los más preferidos se

26

incluyen ácido fosfotúngstico, o puede utilizarse una mezcla de tungstato de sodio y ácido fenilfosfónico basándose en el precio más bajo y fácil disposición a granel ("*in bulk form*"). Debe entenderse, sin embargo, que el uso de tales catalizadores es opcional y se requiere por un experto en el arte para poner en práctica la presente invención.

La temperatura de las fases orgánica y acuosa combinadas puede variar ampliamente, aunque en la mayoría de los casos se contempla que la temperatura se eleve a alrededor de 500°C, preferiblemente a alrededor de 200°C y, muy preferiblemente, no más de 125°C. El grado óptimo de calentamiento variará con el líquido orgánico particular a tratarse y la proporción de fases acuosas a orgánicas, a condición de que la temperatura no sea lo suficientemente alta para volatilizar el líquido orgánico. Con combustible diesel, por ejemplo, muy a menudo los mejores resultados se obtendrán pre-calentando el combustible a una temperatura de por lo menos alrededor de 70°C y, preferiblemente, desde alrededor de 70°C a alrededor de 100°C. La fase acuosa puede calentarse a cualquier temperatura hasta su punto de ebullición.

Aunque opcional, la energía sónica usada de acuerdo con esta invención consta de ondas similares a sonido, cuya frecuencia se encuentra dentro del margen de desde alrededor de 2 kHz a alrededor de 100 kHz y, preferiblemente, dentro del margen de desde alrededor de 10 kHz a alrededor de 19 kHz. En una incorporación más altamente preferida, la energía sónica utilizada posee una frecuencia dentro del margen desde alrededor de 17 kHz a 19 kHz.

Como se observará por los expertos en el arte, algunas ondas sónicas pueden generarse a partir de fuentes mecánicas, eléctricas, electromagnéticas, u otras fuentes conocidas de energía. En este aspecto, los diferentes métodos de producir y aplicar energía sónica, y proveedores comerciales de equipo productor de energía sónica, son bien conocidos entre los expertos en el arte. Ejemplares de tales sistemas capaces de utilizarse en la práctica de la presente invención para impartir el grado necesario de energía sónica divulgados aquí incluyen aquellos sistemas

27

ultrasónicos producidos por Hielscher Systems de Teltow, Alemania y distribuidos en el mercado doméstico por Hielscher U.S.A., Inc. of Ringwood, New Jersey.

La intensidad de la energía sónica aplicada poseerá preferiblemente un magnitud suficiente para facilitar la oxidación de por lo menos una porción de las especies con contenido de azufre y nitrógeno presentes en el combustible fósil que se está tratando, así para abrir los compuestos de anillo fusionado y saturar los compuestos de olefinas que puedan hallarse presentes. En la actualidad, se cree que la energía sónica aplicada debe tener una amplitud de desplazamiento en el margen de desde alrededor de 10 a 300 micrómetros, y puede ajustarse de acuerdo a si los procesos de la presente invención se llevan a cabo a temperaturas y/o presiones elevadas. En la medida en que los procesos de la presente invención se efectúen a temperatura y presión ambientes, puede ser apropiada una amplitud de desplazamiento desde alrededor de 30 a 120 micrómetros, prefiriéndose un margen de aproximadamente 36 a 60 micrómetros. El margen preferido de potencia que debe suministrarse por volumen unitario (es decir, densidad de potencia) debe variar preferiblemente desde alrededor de 0.01 vatios por centímetro cúbico a alrededor de 100.00 vatios por centímetro cúbico de líquido tratado y, preferiblemente, desde alrededor de 1 vatio por centímetro cúbico a alrededor de 20 vatios por centímetro cúbico de líquido tratado. Debe entenderse, sin embargo, que podrían alcanzarse densidades de potencia más altas, dada la capacidad del equipo existe para producir un rendimiento de potencia tan alto como 16 kilovatios, y que tal rendimiento más alto de potencia puede utilizarse para facilitar las reacciones de la presente invención.

El tiempo de exposición del medio de reacción a la energía sónica no es crítico para la práctica o el éxito de la invención, y el tiempo óptimo de exposición variará de acuerdo con el tipo de combustible que se está tratando. No obstante, una ventaja de la invención es que pueden obtenerse resultados útiles y efectivos con un tiempo de exposición relativamente corto. Un margen preferido de tiempos de exposición va desde alrededor

uo

de 1 segundo a alrededor de 30 minutos, y un margen más preferido va desde alrededor de 1 segundo a 1 minuto, obteniéndose excelentes resultados con tiempos de exposición de aproximadamente 5 segundos y, posiblemente, menos.

En la medida deseada, mejoras en la eficiencia y efectividad del proceso pueden lograrse asimismo por reciclaje o tratamientos secundarios con energía sónica. Por ejemplo un suministro fresco de agua puede agregarse a la fase orgánica tratada y separada para formar una emulsión fresca, la cual se expone entonces a tratamiento posterior con energía sónica, sobre bases por lotes o continuas. La re-exposición a energía sónica puede repetirse muchas veces para incluso mejores resultados, y puede lograrse fácilmente en un proceso continuo por una corriente de reciclaje o mediante el uso de un tratamiento de energía sónica de segunda fase y, posiblemente, un tratamiento de energía sónica de tercera fase, con un suministro fresco de agua en cada fase.

En sistemas donde la reacción inducida por la aplicación de energía sónica produce subproductos indeseados en la fase orgánica, estos subproductos pueden eliminarse por métodos convencionales de extracción, absorción o filtración. Cuando los subproductos son compuestos polares, por ejemplo, el proceso de extracción puede ser cualquier proceso que extraiga compuestos polares de un medio líquido no polar. Tales procesos incluyen extracción sólido-líquido, usando absorbentes tales como gel de sílice, alúmina activada, resinas poliméricas y zeolitas. Igualmente puede usarse extracción líquido-líquido, con disolventes polares tales como dimetil formamida, N-metilpirrolidona, o acetonitrilo. Puede emplearse una variedad de disolventes orgánicos que son inmiscibles o marginalmente miscibles con el combustible fósil. Son ejemplo el tolueno y disolventes similares.

Alternativamente, en la medida en que se produzcan subproductos deseables de cualquier tipo en la fase orgánica, la cual consta de las especies con contenidos oxidados de azufre y nitrógeno, tales como sulfóxidos y sulfonas, los mismos pueden tratarse de acuerdo con procesos

49

convencionales de hidrodesulfuración. En este aspecto, los procesos oxidativos de la presente invención pueden incorporarse en aquellos procesos divulgados en la Solicitud de la Patente de los Estados Unidos, pendiente, número consecutivo 10/411,796, presentada el 11 de abril de 2003, titulada PROCESOS DE ELIMINACIÓN DE SULFONAS, y la Solicitud de Patente de los Estados Unidos, número consecutivo 10/429,369 presentada el 5 de mayo de 2003, titulada PROCESO PARA GENERAR Y ELIMINAR SULFÓXIDOS DE COMBUSTIBLE FÓSIL, cuyas enseñanzas se incorporan expresamente aquí por referencia.

Para facilitar la eliminación de compuestos con contenido de azufre, los procesos de la presente invención pueden incorporar además el uso de la aplicación de fuerza centrífuga, la cual hace que los combustibles fósiles, tratados de acuerdo con la presente invención, se clasifiquen o estratifiquen en capas de densidad variable. Específicamente, siguiendo los procesos ya discutidos, mediante los cuales los combustibles fósiles sospechosos de contener azufre, se someten a la aplicación de ultrasonido y un agente oxidante, el combustible fósil resultante puede someterse entonces a un paso de centrifugación, que producirá una capa liviana (es decir, baja densidad), con un bajo contenido de azufre, y una capa pesada (es decir, más densa) con una concentración mayor de azufre. En este aspecto, en la medida en que cualquiera de los compuestos con contenido de azufre presentes en el combustible fósil se oxida para convertirse en sulfonas, tales sulfonas se precipitarán en la capa pesada. Alternativamente, en la medida en que no se utiliza un agente oxidante y/o el azufre no se oxida, se cree que, no obstante, el azufre se precipitará en la capa más pesada y más densa, particularmente si se centrifuga una fracción de petróleo crudo, lo cual resulta en la producción de una capa pesada de resina de asfaleno. En este aspecto, se contempla que la aplicación de una fuerza tipo centrífuga es operativa no sólo para facilitar la estratificación de tales capas, sino también posiblemente operativa para descomponer químicamente resinas presentes de cualquier tipo, para así posibilitar que ocurra tal separación, y así como posiblemente disminuir la cantidad de asfalenos presentes en tal

combustible fósil. Expuestos en la siguiente Tabla 1 se encuentran los resultados de tal fracción de petróleo crudo y, en particular, varios de sus componentes tratados por centrifugación, habiéndose sometido previamente a ultrasonido a aproximadamente 19 kHz durante aproximadamente ocho minutos a 60°F en la presencia de 2.5% de peróxido de hidrógeno. Luego de la aplicación de tal proceso oxidativo y la aplicación de centrifugación, se generó una capa liviana, la cual se extrajo y se comparó con la composición pre-centrifugada.

TABLA 1

	ANTES	DESPUÉS (en capa más liviana)
Azufre	2.5	7
Parafinas	52	62
Aromáticos	30	25
Asfaltenos	9	5
Visc. cs@100F	52	2

Las reacciones resultantes de los procesos de la presente invención pueden generar calor y, con ciertos materiales de partida, puede ser preferible eliminar alguna porción del calor generado para mantener el control sobre la reacción. Cuando la gasolina se trata de acuerdo con esta invención, por ejemplo, es preferible enfriar el medio de reacción cuando el mismo se somete a energía sónica. El enfriamiento se puede lograr fácilmente por medios convencionales, tales como el uso de una camisa de líquido refrigerante o un refrigerante que circula a través de un serpentín de refrigeración en el interior de una cámara, en donde se despliega la energía sónica. El agua a presión atmosférica es un refrigerante efectivo para estos propósitos. Métodos de refrigeración apropiados o dispositivos serán fácilmente evidentes a los expertos en el arte. El enfriamiento es generalmente innecesario con combustible diesel, gasóleos y residuos.

Las condiciones de operación en general para la práctica de esta

invención pueden variar ampliamente, dependiendo del material orgánico que se está tratando y la forma de tratamiento. El pH de la emulsión, por ejemplo, puede variar desde un cifra tan baja como 1 a una tan elevada como 10, aunque en la actualidad se cree que los mejores resultados se logran en un rango de pH de 2 a 7. Análogamente, la presión de la emulsión, a medida que se somete a energía sónica, puede variar, situándose desde sub-atmosférica (tan baja como 5 psia ó 0.34 atmósferas) a tan alta como 3.000 psia (214 atmósferas), si bien preferiblemente menos de alrededor de 400 psia (27 atmósferas) y, más preferiblemente, menos de alrededor de 50 psia (3.4 atmósferas) y, muy preferiblemente, desde alrededor de la presión atmosférica a alrededor de 50 psia.

Las condiciones operativas descritas en los párrafos precedentes que se refieren a la aplicación de energía sónica, la inclusión de estabilizantes de emulsión y catalizadores, y las condiciones generales de temperatura y presión se aplican al proceso de la invención, independientemente de si en la mezcla de reacción está presente peróxido de hidrógeno o no, o cualquier otro hidroperóxido. Uno de los descubrimientos únicos y sorprendentes de esta invención es que cuando se utiliza energía sónica en el proceso ya mencionado, los niveles de compuestos con contenido de azufre y compuestos con contenido de nitrógeno se reducen sustancialmente, independientemente de si está presente un hidroperóxido. Más aún, el proceso, como se divulga aquí, puede llevarse a cabo o bien en lotes o bien en una operación de flujo continuo. Análogamente, se ha descubierto en forma inesperada que incluso en la medida en que no se utilice energía sónica en la práctica de la presente invención, y que los procesos divulgados aquí utilicen simplemente la combinación de calor, calor en combinación con un agente oxidante, y/o la aplicación posterior o centrifugación y/o hidrodesulfuración, numerosos objetivos (por ejemplo, eliminación de azufre y nitrógeno, y mejoramiento en las propiedades de los combustibles) de la presente invención pueden lograrse fácilmente en una forma extremadamente rentable y eficiente.

Modificaciones y mejoras adicionales de la presente invención

pueden ser igualmente evidentes a las personas de habilidad ordinaria en el arte. Por consiguiente, la combinación particular de partes y pasos descritos e ilustrados aquí pretende representar sólo ciertas incorporaciones de la presente invención, y no pretende servir como limitaciones de dispositivos y métodos alternativos dentro del espíritu y ámbito de la invención.

53

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un proceso para tratar una fracción de petróleo crudo con el fin de reducir niveles contenidos en ella de compuestos con contenido de azufre y compuestos con contenido de nitrógeno, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

(a) mezclar un hidroperóxido con dicha fracción de petróleo crudo para formar una primera mezcla y calentar dicha mezcla, calentándose dicha mezcla suficientemente para oxidar la mayoría de dichos compuestos con contenido de azufre y una mayoría de dichos compuestos de nitrógeno presentes en dicha fracción de petróleo crudo; y

(b) separar dichos compuestos oxidados con contenido de azufre, producidos en el paso (a) y separar dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno producido en el paso (a) de dicha fracción de petróleo crudo.

2. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en paso (b), dichos compuestos oxidados con contenido de azufre y dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno se separan mediante hidrodesulfuración.

3. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en paso (b), dichos compuestos oxidados con contenido de azufre se separan por centrifugación.

4. El método de la Reivindicación 1 en donde el (a) comprende además exponer dicha mezcla a energía sónica.

5. El método de la Reivindicación 3 en donde dicha separación de dichos compuestos oxidados con contenido de azufre utilizando es operativa para producir por lo menos una primera capa con un primer contenido de azufre y una primera densidad, y por lo menos una segunda capa con un segundo contenido de azufre y una segunda densidad, siendo

501

dicha primera concentración de azufre menor que dicha segunda concentración de azufre y siendo dicha primera densidad menor que dicha segunda densidad.

6. El proceso de la Reivindicación 1 en donde dicha fracción de petróleo crudo es una fracción que hierve en la gama diesel.

7. El proceso de la Reivindicación 4 en donde dicha fracción de petróleo crudo es un miembro seleccionado del grupo conformado por fracciones de petróleo de ciclo de craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), fracciones de destilado de unidad de coquización, fracciones de diesel de destilación directa y sus mezclas.

8. El proceso de la Reivindicación 1 en donde dicha fracción de petróleo crudo es una fracción que hierve en la gama gasóleo.

9. El proceso de la Reivindicación 6 en donde dicha fracción de petróleo crudo es un miembro seleccionado del grupo conformado por aceite de ciclo FCC, aceite de suspensión espesa FCC, gasóleo liviano, gasóleo pesado y gasóleo de unidad de coquización.

10. El proceso de la Reivindicación 1 en donde dicha fracción de petróleo crudo es un miembro seleccionado del grupo conformado por gasolina, carburante para aviones a reacción, diesel de destilación directa, mezclas de diesel de destilación directa y aceite de ciclo liviano FCC, y combustóleos a base de residuos de petróleo.

11. El proceso de la Reivindicación 4 en donde en el paso (a) dicha fracción de petróleo crudo se expone a dicha energía sónica desde alrededor de 1 segundo a alrededor de 1 minuto.

12. El proceso de la Reivindicación 1 que comprende además

contactar dicha emulsión con un catalizador de metal de transición durante el paso (a).

13. El proceso de la Reivindicación 12 en donde dicho catalizador de metal de transición es un miembro seleccionado del grupo conformado por metales con números atómicos 21 a 29, 39 a 47, 57 a 79.

14. El proceso de la Reivindicación 12 en donde dicho catalizador de metal de transición es un miembro seleccionado del grupo conformado por níquel, plata, tungsteno, cobalto, molibdeno y sus combinaciones.

15. El proceso de la Reivindicación 12 en donde dicho catalizador de metal de transición es un miembro seleccionado del grupo conformado por níquel, plata, tungsteno y sus combinaciones.

16. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en el paso (a), dicha mezcla se calienta a una temperatura no superior a 500°C.

17. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en el paso (a), dicha mezcla se calienta a una temperatura no superior a 200°C.

18. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en el paso (a), dicha mezcla se calienta a una temperatura no superior a 125°C.

19. El proceso de la Reivindicación 1 en donde el paso (a) se lleva a cabo a una presión de menos de 400 psia.

20. El proceso de la Reivindicación 1 en donde paso (a) se lleva a cabo a una presión de menos de 50 psia.

21. El proceso de la Reivindicación 1 en donde paso (a) se lleva a cabo a una presión en el margen de desde alrededor de la presión

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.50 (Build 0002.162)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	CULLN-001BPC
I	Title of Invention	TREATMENT OF CRUDE OIL FRACTIONS, FOSSIL FUELS, AND PRODUCTS THEREOF
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant and inventor
II-2	Applicant for	all designated States
II-4	Name (LAST, First)	CULLEN, Mark
II-5	Address	5605 Brookmeadow Lane Reno, Nevada 89511 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	n/a
II-9	Facsimile No.	n/a
II-10	e-mail	n/a

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

[Handwritten signature]

IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent
IV-1-1	Name	STETINA BRUNDA GARRED & BRUCKER
IV-1-2	Address	75 Enterprise, Suite 250 Aliso Viejo, California 92677 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	(949) 355-1246
IV-1-4	Facsimile No.	(949) 855-6371
IV-1-5	e-mail	n/a
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	20 August 2003 (20.08.2003)
VI-1-2	Number	10/644,255
VI-1-3	Country	US
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VII-1	International Searching Authority Chosen	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (ISA/US)
VII-2	Request to use results of earlier search; reference to that search	
VII-2-1	Date	20 August 2003 (20.08.2003)
VII-2-2	Number	10/644,255
VII-2-3	Country (or regional Office)	US

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	✓
IX-2	Description	17	-
IX-3	Claims	2	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	0	-
IX-7	TOTAL	24	
	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract		
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name	STETINA BRUNDA GARRED & BRUCKER	
X-1-2	Name of signatory	Matthew A. Newboles	
X-1-3	Capacity	Agent	

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

60

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/US
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 06017138 00000000
Fecha (AMD): 2006-02-21 16:12:14
Tramite : 011 PCT-PATENT 378 FASE MACI 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 60

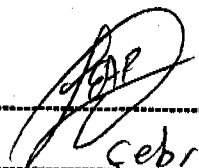
Delegatura de Propiedad Industrial División de Nuevas Creaciones

REQUISITOS NECESARIOS PARA PRESENTACIÓN Y AGILIZACIÓN DEL TRAMITE

PATENTE DE INVENCION ()	MODELO DE UTILIDAD ()	USUARIO ()	RADICADOR ()
-Indicación de que se solicita la concesión de una patente.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Descripción de la invención.	()	()	()
-Dibujos de ser estos pertinentes.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
DISEÑO INDUSTRIAL ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del Material que incorpora el diseño.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()
ESQUEMA DE TRAZADO ()			
-Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial.	()	()	()
-Datos de identificación del solicitante o de la persona que se presenta la solicitud.	()	()	()
-Representación gráfica del Esquema Trazado.	()	()	()
-Comprobante de Pago de las tasas establecidas.	()	()	()
COMPLETA ()	INCOMPLETA ()	()	()

Firma Responsable:

Fecha:


Febrero 21 de 2006.

82
2

PETITORIO			
AS: 100.489		SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO Radicación: 05017138 00000000 Folios: 68 Fecha (AMD): 2006-02-21 16:12:14 Tramite: 811 PCT-PATENT 378 FASE NACT 411 PRESENTM Dependencia: 2620 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	
Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA			
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: MARK CULLEN Dirección: 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada 89511, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos Lugar de Constitución: Estados Unidos Teléfono: Fax: E-mail		IDENTIFICACION C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO Dirección: Cra. 7 No. 16-56 Piso 9 Teléfono: 380-2200 Fax: 380-2700 E-mail:		IDENTIFICACION C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número 80.410.337 TP 57492
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: MARK CULLEN Dirección: 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada 89511, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América		
5 PCT (86) Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2004/026683</u> Fecha <u>17-08-2004</u> Publicación Internacional No. <u>WO 2005/019383 A3</u> Fecha <u>03-03-2005</u>			
6 Título (54): <u>TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETROLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS</u>			
7 Clasificación Internacional (51) _____			
8 Prioridad	(33) País de Origen <u>US</u>	(32) Fecha <u>20-08-2003</u>	(31) Número de Solicitud <u>10/644.255</u>
SI ☒ NO ☐			

LO QUE SE REIVINDICA ES:

1. Un proceso para tratar una fracción de petróleo crudo con el fin de reducir niveles contenidos en ella de compuestos con contenido de azufre y compuestos con contenido de nitrógeno, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

(a) mezclar un hidroperóxido con dicha fracción de petróleo crudo para formar una primera mezcla y calentar dicha mezcla, calentándose dicha mezcla suficientemente para oxidar la mayoría de dichos compuestos con contenido de azufre y una mayoría de dichos compuestos de nitrógeno presentes en dicha fracción de petróleo crudo; y

(b) separar dichos compuestos oxidados con contenido de azufre, producidos en el paso (a) y separar dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno producido en el paso (a) de dicha fracción de petróleo crudo.

2. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en paso (b), dichos compuestos oxidados con contenido de azufre y dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno se separan mediante hidrodesulfuración.

3. El proceso de la Reivindicación 1 en donde en paso (b), dichos compuestos oxidados con contenido de azufre se separan por centrifugación.

4. El método de la Reivindicación 1 en donde el (a) comprende además exponer dicha mezcla a energía sónica.

5. El método de la Reivindicación 3 en donde dicha separación de dichos compuestos oxidados con contenido de azufre utilizando es operativa para producir por lo menos una primera capa con un primer contenido de azufre y una primera densidad, y por lo menos una segunda capa con un segundo contenido de azufre y una segunda densidad, siendo

64
6a

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO

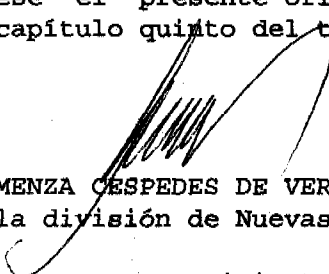
REFERENCIA	Radicación No.	6 17138
	Solicitud internacional	US2004/026683
	Fecha inicio fase nacional	20/03/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	4606

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

1. La solicitud no contiene 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.

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 Unica No.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 28 ABR. 2006
adpa11

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO

PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD

DISEÑO INDUSTRIAL

(21) N° de solicitud: 06 017.138

(22) Fecha de solicitud: 21-02-2006

(541) Clasificación Internacional:

(71) Solicitante(s) MARK CULLEN

(72) Inventor(es) Mark Cullen

(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

(30) Prioridad

(31)

No. Prioridad

(32)

Fecha

(33)

País

10/644,255

20-08-2003

US

(85) Fecha inicio fase nacional: 28-03-2006

(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT

Fecha de presentación de la solicitud: 17-08-2004

No. de solicitud PCT/US2004/026683

(87) Publicación internacional:

Fecha: 03-03-2005

No. Publicación : WO 2005/019383 A3

FIGURA CARACTERISTICA

6 x 6 cm

(54) Título: TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS

Reivindicación(es):

1. Un proceso para tratar una fracción de petróleo crudo con el fin de reducir niveles contenidos en ella de compuestos con contenido de azufre y compuestos con contenido de nitrógeno, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

CONTINUA AL RESPALDO ...

NO ES DEL
EXPEDIENTE
122704

(a) mezclar un hidroperóxido con dicha fracción de petróleo crudo para formar una primera mezcla y calentar dicha mezcla, calentándose dicha mezcla suficientemente para oxidar la mayoría de dichos compuestos con contenido de azufre y una mayoría de dichos compuestos de nitrógeno presentes en dicha fracción de petróleo crudo; y
separar dichos compuestos oxidados con contenido de azufre, producidos en el paso (a) y
separar dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno producido en el paso (a) de dicha fracción de petróleo crudo.

AS: 100.489

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

RESPUESTA A OFICIO 4686 DE ABRIL 28, 2006

REF: Expediente No. 06 017.138 - Solicitud de Patente Entrada en Fase Nacional
Corresp. a la Solicitud Internacional PCT/US2004/026683
a favor de **MARK CULLEN**

Titulada: **TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO,**
COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 57492, obrando como apoderado de MARK CULLEN, según lo acredita el documento de poder anexo al presente escrito, para dar cumplimiento al requerimiento notificado por fijación en lista el 28 de Abril de 2006, y de acuerdo con los Artículos 38 y 39 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 SIC, me permito allegar:

1. Fotocopia autenticada del documento de poder conferido por el solicitante MARK CULLEN, debidamente apostillado, junto con su correspondiente traducción al castellano.
2. Extracto para publicación y Tarjeta de Archivo Temático.

De la señora jefe atentamente,



JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

C.C. No. 80.410.337 de Usaquén

Cra 7 No. 16-56 Piso 9

Bogotá, 06 de Junio, 2006
CHP/MEV/hsr.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad: 06-017138- -00001-0000
Fec: 2006-06-06 16:09:05 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE IYI
Eve: 375 FASE NACIONAL
Act 444 RESPUESTA REQUE Folios 9

66
18

7

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 06 017.138		(51) Int Cl:	
22) Fecha de solicitud: 21-02-2006		(71) Solicitante(s): MARK CULLEN	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 10/644,255	32) Fecha 20-08-2003	(33) País US
		(72) Inventor(es) Mark Cullen	
		(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO	
(85)	Fecha inicio fase nacional: 28-03-2006		(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 17-08-2004 No. De solicitud PCT/US2004/026683		Fecha: 03-03-2005 N° publicación: WO 2005/019383 A3
(54) Título: TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO, COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS			

Reivindicación(es)

1. Un proceso para tratar una fracción de petróleo crudo con el fin de reducir niveles contenidos en ella de compuestos con contenido de azufre y compuestos con contenido de nitrógeno, comprendiendo dicho proceso los pasos de:
 - (a) mezclar un hidroperóxido con dicha fracción de petróleo crudo para formar una primera mezcla y calentar dicha mezcla, calentándose dicha mezcla suficientemente para oxidar la mayoría de dichos compuestos con contenido de azufre y una mayoría de dichos compuestos de nitrógeno presentes en dicha fracción de petróleo crudo; y
 - separar dichos compuestos oxidados con contenido de azufre, producidos en el paso (a) y separar dichos compuestos oxidados con contenido de nitrógeno producido en el paso (a) de dicha fracción de petróleo crudo.

Brigard & Castro BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

Yo (nosotros) Mark Cullen

domiciliado(s) en 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada
89511, Estados Unidos de América

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

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

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistirse, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombramos a: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 18-58 Piso 8, me (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de 200.

Firma

Nombre
Cargo

POWER OF ATTORNEY

I (We) Mark Cullen

domiciled in 5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada
89511, United States of America

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

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

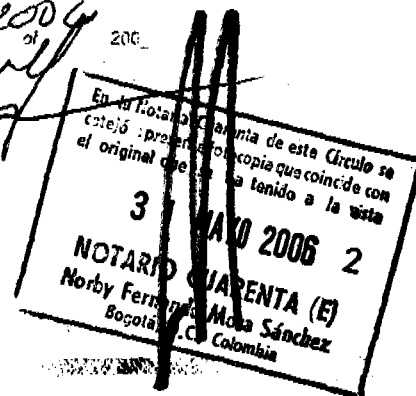
This power includes the faculty to ratify or confirm despite settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoints JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or CARLOS H. PALACIO EASTMAN and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciled in Carrera 7 No. 18-58, Piso 8, my (our) attorney(s) in fact, with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

Granted and signed in

this day of 200.

Signature

Name
Title



PERSONA NATURAL

NATURAL PERSON

Hoy de de
compareció(eron) ante mí Mark Cullen

On this day of of
personally appeared before me Mark Cullen

es quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede y
quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los fines y
propósitos que en él se expresan.

who is(are) known to me and who I attest executed the
foregoing document and he (they) declared he (they)
grant(s) the document for the uses and purposes therein
expressed.

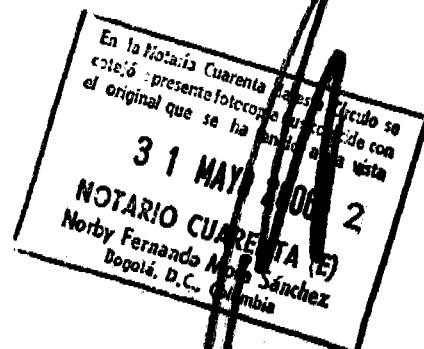
see attached document

Notario Público (señlo)

Notary Public (Seal)

LEGALIZACION POR APOSTILLA ES REQUERIDA.

LEGALIZATION BY APOSTILLE IS REQUIRED.



State of California

SECRETARY OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

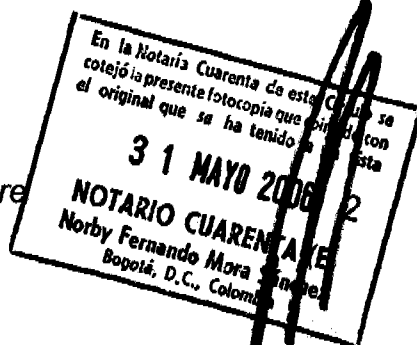
1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by Marena Tufenkjian
3. acting in the capacity of Notary Public, State of California
4. bears the seal/stamp of Marena Tufenkjian, Notary Public,
State of California

CERTIFIED

5. At Sacramento, California
6. the 26th day of April 2006
7. by Deputy Secretary of State, State of California
8. No. 284463
9. Seal/Stamp:



10. Signature



[Signature]

Secretary of State

[Signature]
BY

CALIFORNIA ALL-PURPOSE ACKNOWLEDGMENT

State of California

County of

San Diego

SS.

On April 14, 2000 before me, Marena Tufenkjian, Notary

Date

Name and Title of Officer (e.g., "Jane Doe, Notary Public")

personally appeared Mark T. Cullen

Name(s) of Signer(s)

☐ personally known to me

☒ proved to me on the basis of satisfactory evidence

to be the person whose name is subscribed to the within instrument and acknowledged to me that he/she/they executed the same in his/her/their authorized capacity(ies) and that by his/her/their signature(s) on the instrument the person(s), or the entity upon behalf of which the person(s) acted, executed the instrument.



WITNESS my hand and official seal.

Marena Tufenkjian
Signature of Notary Public

OPTIONAL

Though the information below is not required by law, it may prove valuable to persons relying on the document and could prevent fraudulent removal and reattachment of this form to another document.

Description of Attached Document

Title or Type of Document:

Power of Attorney

Document Date:

April 14, 2000

Number of Pages:

two

Signer(s) Other Than Named Above:

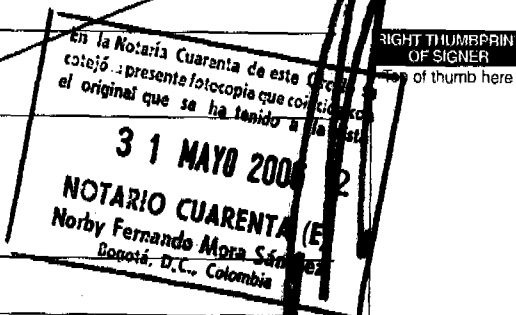
none

Capacity(ies) Claimed by Signer

Signer's Name:

- ☐ Individual
- ☐ Corporate Officer — Title(s):
- ☐ Partner — ☐ Limited ☐ General
- ☐ Attorney-in-Fact
- ☐ Trustee
- ☐ Guardian or Conservator
- ☐ Other:

Signer Is Representing:



76-

6

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

-

- En la Notaría Cuarenta de este distrito se
cotejó la presente fotocopia que concuerda con
el original que se ha tenido en cuenta
- 31 MAYO 2005
- NOTARIO CUARENTA (E)
- Norby Fernando Mora Arce
Bogotá, D.C., Colombia

- (Firma)
Secretario de Estado

RECONOCIMIENTO TODO-PROPOSITO DE CALIFORNIA

Estado de California)
) ss.
Condado de San Diego)

El 14 de abril de 2006, ante mi, Marena Tufenkjian, notario público, apareció personalmente Mark T. Cullen

☐ a quien conozco personalmente

☒ quien demostró ante mi en base a evidencia satisfactoria ser la persona cuyo nombre esta suscrito en el instrumento y quien reconoció ante mi que ejecutó el mismo en su capacidad autorizada, y que por su firma en el instrumento la persona o la entidad a nombre de la cual la persona actuó, ejecutó el instrumento.

Hay un sello que dice:
MARENA TUFENKJIAN
Comisión # 1410349
Condado de San Diego
Mi comisión expira Mayo 8 de 2007

Atestigua mi firma y sello oficial,

Marena Tufenkjian (Firma)
Firma del notario público

-----OPCIONAL-----

Aunque la información en esta sección no es requerida por la ley, puede probar ser valiosa para las personas que se basan en el documento y puede prevenir la remoción y readhesión fraudulenta de esta forma a otro documento

Descripción adicional de cualquier documento anexo

Título o tipo de documento: Poder

Fecha del Documento: Abril 14 de 2006

Número de páginas: _____

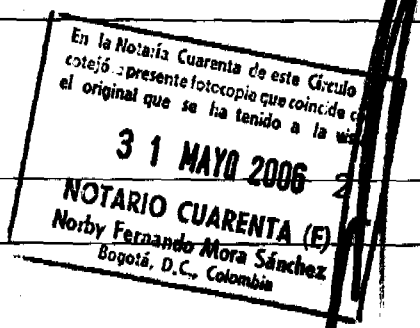
Firmante(s) diferente(s) a (los) nombrado(s) arriba: _____

Capacidad(es) Reivindicada(s) por el (los) firmante(s)

Nombre del firmante: _____

- ☐ Individuo
☐ Funcionario Corporativo - Título(s): _____
☐ Socio - ☐ Limitado ☐ General
☐ Abogado de hecho
☐ Fideicomisario
☐ Guardián o conservador
☐ Otro: _____

El firmante representa: _____



Huella Índice derecho del firmante
Parte alta del dedo aquí

Drigard & Castro

Abogados

Apartado 3692

Cra. 7 16-56

otá - Colombia S.A.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Rad: 06-017138- -00001-0000

Fec: 2006-06-06 16:09:06 Dep. 2020 NUJECREACIONES

Trz. 11 PATENTEIYII

Eve: 372 FASENACIONALI

Act 444 RESPUESTAREQUE Folios: 9

Conm. 3802200

/Fax: (57.1) 2827976

(57.1) 3802700

AS: 100.489

E-Mail:bricas@brigardycastro.com.co

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.



REF: Expediente No. 06 017.138 - Solicitud de Patente Entrada en Fase Nacional

Corresp. a la Solicitud Internacional PCT/US2004/026683

a favor de **MARK CULLEN**

Titulada: **TRATAMIENTO DE FRACCIONES DE PETRÓLEO CRUDO,
COMBUSTIBLES FÓSILES Y SUS PRODUCTOS**

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO, vecino de Bogotá, portador de la tarjeta profesional No. 57492, obrando como apoderado de MARK CULLEN, según lo acredita el documento de poder anexo al presente escrito, para dar cumplimiento al requerimiento notificado por fijación en lista el 28 de Abril de 2006, y de acuerdo con los Artículos 38 y 39 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 SIC, me permito allegar:

1. Fotocopia autenticada del documento de poder conferido por el solicitante MARK CULLEN, debidamente apostillado, junto con su correspondiente traducción al castellano.
2. Extracto para publicación y Tarjeta de Archivo Temático.

De la señora jefe atentamente,

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

C.C. No. 80.410.337 de Usaquén

Cra 7 No. 16-56 Piso 9

Bogotá, 06 de Junio, 2006

74

Brigard & Castro
BOGOTÁ - COLOMBIA

PODER

POWER OF ATTORNEY

Yo (nosotros) Mark Cullen

I (We) Mark Cullen

Residente(s) en 3605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada
89511, Estados Unidos de América

Residente in 3605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada
89511, United States of America

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

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

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistirse, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombramos a: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO y/o CARLOS H. PALACIO EASTMAN y/o MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciliado(s) en la Carrera 7 No. 16-36 Piso 8, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de 200.

Firma

Nombre

Cargo

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

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

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint JUAN PABLO CADENA SARMIENTO and/or CARLOS H. PALACIO EASTMAN and/or MARTIN E. TORRES CARDOZO, domiciled in Carrera 7 No. 16-36, Piso 8, my (our) attorney(s) in fact, with power to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

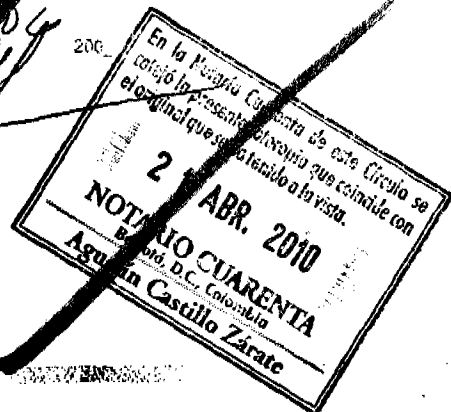
Granted and signed in

this 4-14-2010 day of 200.

Signature

Name

Title



75

Hoy de de
compareció(eron) ante mí Mark Cullen

On this day of of
personally appeared before me Mark Cullen

a quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede y
quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los fines y
propósitos que en él se expresan.

who is(are) known to me and who I attest executed the
foregoing document and he (they) declared he (they)
grant(s) the document for the uses and purposes therein
expressed.

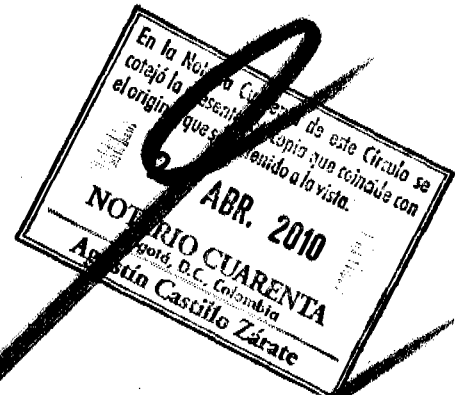
see attached document

Notario Público (señlo)

Notary Public (Seal)

LEGALIZACION POR APOSTILLA ES REQUERIDA.

LEGALIZATION BY APOSTILLE IS REQUIRED.



76

State of California

SECRETARY OF STATE

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by Marena Tufenkjian
3. acting in the capacity of Notary Public, State of California
4. bears the seal/stamp of Marena Tufenkjian, Notary Public,
State of California

CERTIFIED

5. At Sacramento, California
6. the 26th day of April 2006
7. by Deputy Secretary of State, State of California
8. No. 284463
9. Seal/Stamp:

10. Signature



Bruce McHenry

Secretary of State

Jaime Winkel

BY

TRADUCCION AL ESPAÑOL del Documento de Poder otorgado por **Mark Cullen**,
domiciliado en **5605 Brookmeadow Lane, Reno, Nevada 89511 Estados Unidos**
de América.

ESTADO DE CLAIFORNIA
SECRETARIA DE ESTADO

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Octubre de 1961)

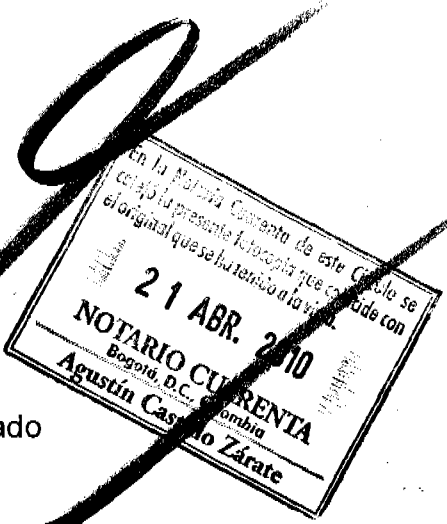
- 1. País: Estados Unidos de América
Esta documento público
- 2. ha sido firmado por Marena Tufenkjian
- 3. actuando en capacidad de Notario Público, Estado de California
- 4. lleva el sello/timbre de Marena Tufenkjian, Notario Público
Estado de California

CERTIFICADO

- 5. en Sacramento, California
- 6. el 26 de abril de 2006
- 7. por el Subsecretario de Estado, Estado de California
- 8. No. 284463
- 9. Sello/Timbre

10. Firma

(Firma)
Secretario de Estado





2020
Bogotá D.C.,

Doctor(a)
CADENA SARMIENTO JUAN PABLO
Apoderado(a) y/o Representante de
CULLEN MARK

REFERENCIA	Radicación No.	6 17138
	Solicitud internacional	US2004/026683
	Fecha inicio fase nacional	20/03/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	416
	Oficio No.	10698
	Folios	1

Teniendo en cuenta que la solicitud de privilegio de patente que se tramita bajo el expediente indicado en la referencia, reúne los requisitos de forma establecidos en la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, el Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), el Reglamento y la Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se envía el extracto de la solicitud a la Oficina de Comunicaciones para efecto de su publicación en la Gaceta de Propiedad Industrial.

Cúmplase
Dado en Bogotá DC,

23 JUN. 2020

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Directora de Nuevas Creaciones (c)

jfernand