



No. 09-138358- -00005-0000

Fecha: 2013-06-13 15:11:23 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 30

Clarke, Modet & Cº

COLOMBIA

P-2342

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. 09.138.358

Solicitud de patente a nombre de **ECOPETROL S.A.**

Yo, DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 A No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de la **ECOPETROL S.A.** domiciliada en Bogotá, Colombia, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio 4735 notificado por fijación en lista el 12 de marzo de 2013, nos permitimos manifestar lo siguiente:

1. Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial de nuevo la memoria descriptiva y las reivindicaciones donde se realizaron los siguientes cambios:

En la Descripción:

- ✓ Se hizo la conversión de dos unidades de presión que estaban en psi y Bar a Megapascuales.
- ✓ En relación con la tabla 1, en aras de brindar claridad, se realiza modificación a la nomenclatura reportada en la tabla 1 columna 3 “aceite Natural hidrotratado” por Aceite Natural orgánico (AN).
- ✓ Se modificó la descripción del producto en la columna 4 de la tabla 2 “*100 % de aceite natural orgánico*” por “*100% de aceite natural orgánico hidrotratado (ANH)*”.

En las Reivindicaciones:

- ✓ Se canceló el término “proporciones requeridas”

Estas modificaciones se realizan con el fin de superar las objeciones de claridad planteadas por el señor examinador en su concepto técnico y no implican ampliación alguna de la materia objeto inicialmente presentada. En este sentido, nos permitimos decir que no se presenta tasa adicional dado que el nuevo capítulo reivindicatorio se basa en el anteriormente presentado y consta de tan solo ocho reivindicaciones.

2. Claridad

En relación con las objeciones indicadas en el concepto técnico, nos permitimos decir que el nuevo capítulo reivindicatorio cumple cabalmente con este requisito.

000001/30

En cuanto al término velocidad espacial, respetuosamente nos permitimos decir que el mismo es un término ampliamente conocido en la técnica correspondiente. De hecho, este término se define como “*el cociente entre el caudal de carga total y la cantidad de catalizador existente en el reactor*”¹ Por lo tanto, consideramos que es un parámetro que es un parámetro que depende de la carga total y la cantidad de catalizador dentro del reactor y por consiguiente es una condición del proceso de hidrotratación que debe estar controlado en la presente invención. Así las cosas, atentamente solicitamos que sea retirada esta objeción.

Adicionalmente, es importante hacer énfasis sobre el hecho que la velocidad espacial es un parámetro que permite determinar la cantidad de carga (fluido) que se procesa por unidad de volumen en un determinado tiempo.

Por lo mismo y por lo tanto que depende del volumen del lecho a manejar en diferentes procesos, es de vital importancia incorporar el término de velocidad espacial en procesos de hidrotratamiento con el fin de garantizar el tiempo necesario que la carga requiere estar en contacto con el lecho catalítico para garantizar las reacciones requeridas en el proceso y la calidad del producto.

Aunado a lo anterior, nos permitimos dirigir amablemente la atención del señor examinador a las siguientes referencias bibliográficas de libros y patentes relacionadas con procesos de hidrotratamiento donde es citada la palabra velocidad espacial:

Libros

- Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining. Jorge Ancheyta, 2011.
- Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates, Based on the Proceedings of the AIChE Spring National Meetings, Houston, *Volume 58 of Chemical Industries*, Texas March 28, April 1, 1993.
- Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions, edited by B. Delmon, P. Grange, G.F. Froment
- *Waste Engine Oils. Rerefining and Energy Recovery.* Francois Audibert. Elsevier 2006. ISBNN 13:978-0-444-52202-3

Patentes:

US 4913797 A. Catalyst hydrotreating and dewaxing process.

US 3668113. Hydrocatalytic Process for normal paraffin wax and sulfur removal

US 20030015457 A1. Hydrotreating process and catalyst

US 4497703 A Hydrotreatment for petroleum cuts with offretite

Así las cosas, solicitamos de manera atenta se retire esta objeción, dado que el término en cuestión es totalmente claro para una persona versada en la materia técnica correspondiente.

De otra parte, en relación con el término (NL) respetuosamente manifestamos que este término es ampliamente conocido en el campo técnico correspondiente; debido a que la medición de flujos de gases en campos de la ciencia como la termodinámica, química y

¹ Quintero Gómez Claudia S. “Apuntes de Procesos Químicos para Ingeniería de Sistemas” IPQ Capítulo 8.

específicamente en procesos del refino del petróleo es empleado el término de litros normales (LN ó en ingles Normal Liters (NL)). Este término se utiliza para referirse a un volumen determinado de un gas ideal a condiciones de temperatura de 0°C y una presión de 1 atm. Esta nomenclatura y aclaración de la misma puede encontrarse en libros reportados como:

- US 20100038284 A1. Process for hydrotreating a diesel fuel feedstock, hydrotreating unit for implementing said process, and corresponding hydrorefining unit
- US 4584093 A. Process for the hydrotreatment of hydrocarbon oil employing catalysts based on alumina, silica or silica-alumina.
- EP 2504412 A1. Process for catalytic hydrotreatment of a pyrolysis oil.
- US 6267874 B1. Hydrotreating catalyst and processes for hydrotreating hydrocarbon oil with the same

Así las cosas, de manera atenta solicitamos que sea retirada esta objeción.

Respecto a la descripción en el texto de la tabla 1, nos permitimos manifestar que dicha tabla hace alusión a las características de las cargas a emplear en la experimentación, donde ninguna de las materias primas ni el DMO ni el aceite natural ha sufrido procesos de transformación. Es claro que las características reportadas en la tabla como la densidad y la destilación hacen referencia a las cargas a emplear durante la experimentación ya que un aceite vegetal hidrotratado presenta densidades en el orden de 0.78-0.80 g/mL.

En relación con la tabla 1, en aras de brindar claridad, se realiza modificación a la nomenclatura reportada en la tabla 1 columna 3 “aceite Natural hidrotratado” por Aceite Natural orgánico (AN).

En cuanto a la tabla 2 nos permitimos manifestar que es claro que los inventores comparan las calidades de los productos livianos obtenidos por dos tipos de tecnologías, la tercera columna (Mezcla 15 % ANH + 85% DMOH) alude al proceso que puede ser realizado en una planta de hidrotratamiento de una refinería que procese fracciones pesadas del petróleo con aceite vegetal y la cuarta columna describe las características del producto obtenido en una planta de hidrotratamiento dedicada que procesa aceite puro.

En aras de brindar claridad a la descripción, los inventores modificar la descripción del producto en la columna 4 tabla 2 “**100 % de aceite natural orgánico**” por “**100 % de aceite natural orgánico hidrotratado (ANH)**”.

Respecto a que “...no es claro el efecto mencionado de reducción de hidrógeno en el hidrotratamiento de la mezcla y reuso de catalizador con respecto a las corrientes separadas, pues no presentan ejemplos con los resultados experimentales de dicho efecto.”, respetuosamente nos permitimos decir que evidentemente se encontraron mejoras en el desempeño del catalizador por disminución de cargas contaminantes en el sistema tales como: alifáticos, metales pesados los cuales son venenos para los catalizadores. Sin embargo en aras de agilizar el proceso de concesión de la presente invención y en concordancia con la recomendación del señor examinador se procede a la eliminación del párrafo 24 del estado de la técnica y el párrafo 2 del resumen de la invención.

000003

No obstante, es deseo de los inventores mantener la reivindicación 7, donde se reclama el reuso de catalizadores usados. Para dar claridad al examinador, se describe a continuación un ejemplo comparativo del hidrotratamiento de fracciones pesadas con aceites vegetales con catalizador fresco y catalizador usado, demostrando que las características del producto con catalizador usado presentan propiedades similares a las encontradas con catalizador fresco.

Ejemplo. Comparación del Hidrotratamiento con catalizador fresco y usado empleando el coprocesamiento de fracciones pesadas con 15% de aceite vegetal

A continuación se ilustran los resultados obtenidos mediante una prueba realizada con catalizador fresco y catalizador gastado, donde fue procesado una mezcla compuesta por 15% de aceite crudo de palma (ACP) y 85% de aceite demetalizado (DMO), llevada a cabo en un reactor de hidrotratamiento con lecho empacado a una temperatura de 350°C, una presión de 9 MPa, velocidad espacial de 2 h⁻¹, relación hidrógeno/carga de 250 NL/L. El catalizador fresco y usado fue de tipo NiMo y previamente fue activado con dimetil disulfuro a condiciones de 9 MPa, 320°C relación hidrógeno/dimetil disulfuro de 250 NL/L y velocidad espacial de 2h⁻¹.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades de cada una de las cargas empleadas para realizar la mezcla de 15% de aceite crudo de palma con 85% DMO.

Tabla 1. Características de la mezcla de aceite crudo de palma con DMO

PROPIEDADES	DMO	Aceite crudo de palma	15% ACP+85% DMO sin hidrotratar
Densidad a 15 °C (g/mL)	0.9696	0.91	0.9617
Gravedad API	14.3	23.1	15.5
Contenido de azufre (% peso)	1.384	0	1.173
Contenido de vanadio (mg/Kg)	16.51	0	14.194
Contenido de níquel (mg/Kg)	10.818	0	9.602
Destilación simulada			
IBP	255.8	341 °C	265.6
10 % peso	450.8	544 °C	456.6
20 % peso	492	587 °C	498.9
30 % peso	519.1	593 °C	527.9
50 % peso	571	598 °C	585.8
70 % peso	632	602 °C	621.7
80 % peso	675.3	604 °C	667
90 % peso	--	608 °C	--
PF		690 °C	--

En la tabla 2 presenta el producto liviano obtenido del hidrotratamiento y posterior destilación de la mezcla con 15%ACP-85%DMO con catalizador fresco y usado.

PROPIEDADES	Mezcla de 15% ACP+85% DMO	
	Hidrotratado	
	Catalizador Fresco	Catalizador Usado
Densidad a 15 °C (g/mL)	0.8003	0.8114
Gravedad API	45.2	42.8
Contenido de azufre (% peso)	0.018	0.0149
Número de Cetano	78.9	75.55
Destilación simulada		
PI	226.9	165.4
10 % peso	256.2	234.5
20 % peso	267.7	266.5
30 % peso	273.2	274.8
50 % peso	281.2	291.9
70 % peso	286.5	306.2
80 % peso	289.8	322.4
90 % peso	294.5	326.9
PF	300.4	411.3

Se observa que las propiedades de los productos y la remoción de azufre con el uso de catalizadores frescos y usados permanecieron prácticamente igual.

Las fracciones pesadas del petróleo se caracterizan por presentan altos contenidos de metales tales como níquel y vanadio llevando a una disminución de vida útil del catalizador por envenenamiento. Cuando es incorporado al hidrotratamiento de fracciones pesadas cargas como aceites de origen vegetal permiten disminuir el contenido de metales y de compuestos azufrados, logrando obtener una calidad similar a las mismas condiciones operacionales.

Por lo tanto, los efectos de la reutilización del catalizador con respecto a las corrientes separadas de acuerdo con lo originalmente presentado y con el ejemplo indicado más arriba, son efectos claros y alcanzados por la presente invención.

3. Novedad

El señor examinador indica que la antigua reivindicación 1 carecería de novedad en vista de las enseñanzas del documento D1 (US208/0161614).

En este orden de ideas, respetuosamente nos permitimos reiterar que el artículo 16 de la Decisión 486 establece que: “Una invención se considera nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica.

El estado de la técnica comprenderá todo lo que haya sido accesible al público por una descripción escrita u oral, utilización, comercialización o cualquier otro medio antes de la fecha de presentación de la solicitud de patente o, en su caso, de la prioridad reconocida....” (El resaltado es nuestro) y de acuerdo con el espíritu de la norma legal indicada, la invención no se considera como nueva si está “**comprendida**” en el estado de la técnica, dicha norma se está refiriendo, naturalmente, a la **totalidad del invento** y no a alguno o a algunos de los componentes que hacen parte de la nueva solicitud.

En efecto, para que la invención pierda su calidad de novedosa, es claro que ella, TODA ELLA, ha de estar contenida en el “*conjunto de conocimientos existentes que son aplicables al proceso industrial*” como define el estado de la técnica el Tribunal de justicia del Acuerdo de Cartagena (Proceso No. 6-IP-89, sentencia de 31 de octubre de 1989, publicada en Jurisprudencia del Tribunal de Justicia del Acuerdo de Cartagena, Tomo 11, BID-INTAL, Buenos Aires, 1994, página 60).

Esto se conoce como **NOVEDAD ABSOLUTA**, de conformidad con lo cual para desvirtuar el requisito de novedad de una invención será necesario que lo reivindicado por la invención bajo estudio corresponda de **forma total** con lo revelado en un documento o anterioridad señalada, conclusión a la que se llega después de un análisis exhaustivo mediante una comparación entre el capítulo reivindicatorio de la invención en estudio y la divulgación citada por ese despacho como anterioridad.

Ahora bien, si un determinado elemento, condición o circunstancia de la nueva creación ya hace parte del estado de la técnica no quiere ello decir, desde luego, que la invención deba ser rechazada por carecer del requisito de novedad. No sin razón ha dicho el mencionado Tribunal: “*hay que advertir que toda creación es en cierta forma, producto del estado de la técnica existente, en el sentido de que el inventor ha de tener en cuenta un conjunto de conocimientos técnicos que le permitan crear nuevos procedimientos aplicables a la industria*” (Ibidem, páginas 53 y 54) (El subrayado es nuestro).

Por lo tanto y teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, como mínimo la novedad debe contemplar los siguientes aspectos:

-Que la invención en estudio esté contenida de forma **TOTAL** y **ABSOLUTA** en el documento que se menciona como anterioridad; y

-Que la invención en cuestión puede partir de conocimientos conocidos, caso en el cual habrá que hacer la comparación no de lo conocido sino de lo inédito y novedoso, teniendo que analizarse el **valor agregado** que aporta la invención con sus nuevas características al campo técnico al cual pertenece la solicitud en estudio.

En este orden de ideas, el examinador indica que la novedad de la presente invención se encontraría afectada por el documento D1 (US2008/0161614) titulado “*Methods of hydrotreating a mixture made up of oils of animal or vegetable origin and of pretroleum cuts with intermediate stripping*” publicado el 3 de julio de 2008.

El examinador establece que las características principales del Proceso de la reivindicación 1 habían sido ya divulgadas por dicha anterioridad. Adicionalmente, manifiesta que las reivindicaciones dependientes 2 a 8 no mencionan característica técnica alguna que haga novedoso el método de la reivindicación 1.

Sobre este particular, es necesario señalar que no es acertada la comparación hecha por el examinador en el uso de mezclas de aceite vegetal con fracciones pesadas, debido a que la patente US2008/0161614 en la reivindicación 10 hace referencia a un proceso de hidrotratamiento **en dos etapas** que emplea **destilados medios y/o Gasóleos de vacío** (GVO). Cuando es empleado este tipo de cargas en mezcla con aceites vegetales, la fase renovable **no puede separarse del gasóleo y/o destilados medios debido a**

000006

que los pesos moleculares y las estructuras químicas son iguales (ver figura 1 abajo indicada), eliminando la posibilidad de realizar procesos de separación de la fracción renovable de la fracción fósil.

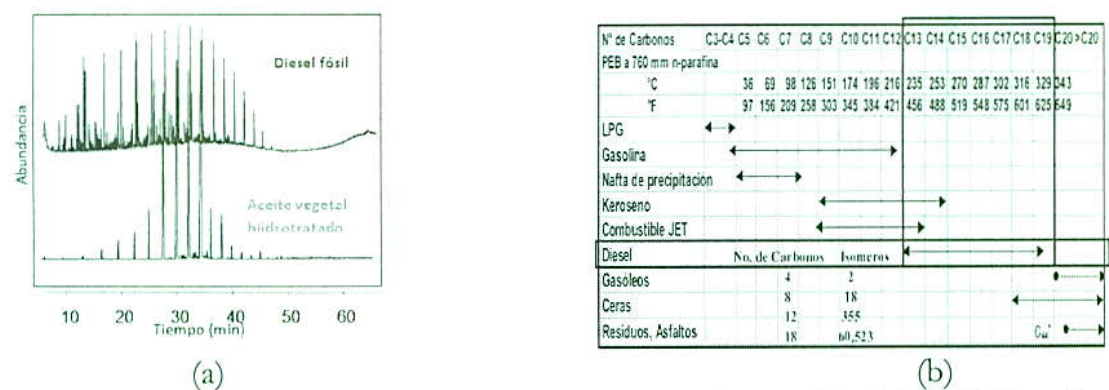


Figura 1. (a)Cromatograma de distribución de carbonos del diésel fósil y de aceite vegetal hidrotratado separadamente, (b) Distribución de carbonos de diferentes productos del petróleo.

Para el presente caso, la invención alude al uso de fracciones pesadas del petróleo tales como aceite demetalizado o fracciones más pesadas(C44+) y no destilados medios como diésel y gasóleo de vacío. Caso contrario ocurre cuando se procesa fracciones pesadas donde las moléculas del aceite demetalizado hidrogenado son químicamente diferentes al aceite vegetal hidrotratado, razón por la cual es posible llevar a cabo procesos de separación de la fracción renovable de la fósil.

Con respecto a las demás comparaciones realizadas con el examinador es evidente que comúnmente los procesos convencionales de hidrotratamiento son realizados en el rango de operación estipulada y con configuraciones casi estándares.

No obstante, es importante aclarar al examinador que el proceso de la presente invención procesa fracciones pesadas del petróleo con aceites de origen vegetal donde no es obvio que la fracción renovable pueda separarse con la fracción fósil. De no ser así o de no emplear procesos específicos de separación el producto obtenido no podría ser empleado como combustible para motores, pues la fracción pesada tendría que someterse a etapas de cracking catalítico para obtener destilados medios, tal como se muestra en el ejemplo a continuación:

Ejemplo: Producto obtenido del hidortratamiento de 15% aceite crudo de palma con 85% de aceite demetalizado con y sin procesos físicos de separación.

En la Tabla 1 se presentan las propiedades de la mezcla hidrotratada con 10% de aceite crudo de palma con 90% DMO con y sin procesos de separación del producto.

Tabla 1.

PROPIEDADES	Resolución 2087	Sin proceso de separación	Con proceso de destilación (fracción liviana)
	Calidad Diesel	15% Aceite de palma+DMO H	15% Aceite de palma+DMO H
Densidad a 15 °C (g/mL)	--	0.9298	0.7985

Gravedad API	--	20.6	45.6
Contenido de azufre (% peso)	0.5 máx(2010)	0.455	0.011
Contenido de vanadio (mg/Kg)	--	2.048	<0.001
Contenido de níquel (mg/Kg)	--	1.357	0.002
Destilación simulada			
PI	--	220.5	189.5
10 % peso	--	314.8	255.4
20 % peso	--	428.4	272.8
30 % peso	--	478.7	278.8
50 % peso	--	538.4	285.3
70 % peso	--	599.1	290.7
80 % peso	--	638.4	294.2
90 % peso	360 °C(95%)	697.1	298.3
PF	--	718.3	309.4

El hidrotratamiento de cargas pesadas del petróleo es un proceso intermedio, donde se realiza con el objetivo de preparar la carga pesada a unidades de cracking con el objetivo de eliminar componentes como metales, disminuir compuestos azufrados y disminuir así los costos en el catalizadores del proceso de cracking catalítico. Caso contrario ocurre en las unidades de hidrotratamiento de destilados medios los cuales no son procesos intermedios sino procesos finales que permiten obtener mejoras en la calidad del combustible para el uso en motores diésel.

Adicionalmente, es importante agregar que los pasos como la introducción de la mezcla en un segundo sistema de separación para la obtención por destilación de los dos productos y procesar el hidrógeno recuperado mediante su compresión y mezcla con hidrógeno fresco antes de recircularlo al proceso son etapas que **no aparecen divulgadas en el documento citado por el señor examinador y hacen que el proceso reclamado en la presente invención sea inventivo y supere la regla técnica pues evita que la fracción pesada tenga que someterse a etapas de cracking catalítico para obtener destilados medios.**

Por lo tanto, como queda demostrado D1 no enseña ni sugiere la invención en estudio y existen diferencias entre el objeto reivindicado y lo mostrado en el documento citado. Aunque las diferencias sean consideradas por ese despacho como banales o ínfimas, es necesario señalar que son precisamente éstos rasgos técnicos los que caracterizan la invención y la hacen novedosa de lo ya existente en la técnica.

Es más, el Manual Andino en su página 66 tercer párrafo sobre el particular, señala que: *“Si todas las características técnicas de la reivindicación independiente se encuentran descritas en un mismo antecedente y además se encuentran íntimamente relacionadas, el objeto de dicha reivindicación carece de novedad. **Si una característica, aunque sea banal, no se encuentra contenida en el antecedente, la reivindicación es nueva.**”* (El resaltado es nuestro).

En este sentido, aunque para ese despacho la introducción de la mezcla en un segundo sistema de separación para la obtención por destilación de los dos productos y procesar el hidrógeno recuperado mediante su compresión y mezcla con hidrógeno fresco antes de recircularlo al proceso sean considerados como factores variable y que puedan ser

conocidos ampliamente en el estado de la técnica, sí representan novedad cuando están incluidos en el proceso de la presente invención para hidrotratar fracciones pesadas de petróleo mezcladas con aceite vegetal, proceso completo que no había sido revelado anteriormente en un solo documento. Por lo tanto hay que tener presentes estas características y que hacen que la invención sea novedosa frente a cualquier anterioridad citada por ese despacho.

Habiendo atendido cabalmente las objeciones presentadas por el señor examinador, atentamente solicitamos se conceda el privilegio de patente de invención a la solicitud en estudio o si el examinador considera que subsisten razones para objetar la presente invención ruego expedir otro examen de fondo con los debidos motivos y razones que sustenten su objeción con el fin de que mi mandante tenga la posibilidad de exponer sus argumentos con base en la interpretación de los artículos 45 de la Decisión 486 -el cual otorga la facultad al examinador para emitir los exámenes de fondo-, 35 y 59 del Código Contencioso Administrativo que señala que: *“habiéndose dado oportunidad a los interesados para expresar sus opiniones, y con base en las pruebas e informes disponibles, se tomará la decisión que será motivada al menos en forma sumaria si afecta a particulares”* y *“(.) deberá proferirse la decisión definitiva. Esta se motivará en sus aspectos de hecho y de derecho, y en los de conveniencia si es el caso”,* respectivamente (El subrayado es nuestro).

En consecuencia, solicitamos a ese despacho pronunciarse en relación con todos los argumentos presentados en este memorial dando estricta aplicación al principio del debido proceso consagrado en el artículo 29 de la Constitución Nacional

Señor Superintendente,



DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
C.C. 41.654.882 de Bogotá
T.P. 20824 del C.S.J.
notificaciones@clarkemodet.com.co

000009

ANEXO 1

Página Quintero Gómez Claudia S. “Apuntes de Procesos Químicos para Ingeniería de Sistemas” IPQ Capítulo 8.

absorbidos sobre una gran superficie específica del catalizador. A la salida del *stripper* hay una válvula que regula la transferencia de catalizador al regenerador.

El proceso de craqueo catalítico es un sistema de equilibrios. Para que la unidad pueda ser operada en forma continua, deben mantenerse simultáneamente el balance de carbón, el balance de calor y el balance de presión.

La gran complejidad de la operación de estas unidades se debe fundamentalmente a la estrecha interdependencia que poseen las variables del proceso. Esta interdependencia hace casi imposible, en términos prácticos, modificar una variable sin tener una inmediata respuesta en el resto del sistema, por lo que estos efectos deben ser manejados en forma continua.

Las modificaciones de variables deben realizarse teniendo en cuenta que se mantengan en equilibrio los tres balances.

Las **variables de operación independientes** en una unidad de FCC son las siguientes:

- ♦ Temperatura de reacción: temperatura de la mezcla catalizador y carga en el punto donde se considera que han finalizado las reacciones.
- ♦ Temperatura de precalentamiento de carga: es la temperatura a que se levanta la carga antes de su ingreso al reactor.
- ♦ Relación de reciclo: es la cantidad de producto ya craqueado (reciclo) que se incorpora a la carga fresca.
- ♦ Actividad de catalizador: es la capacidad que tiene el catalizador para convertir una carga determinada en productos de menor peso molecular.
- ♦ Modo de combustión: mide el grado de conversión de monóxido de carbono a dióxido de carbono, y por ende modifica la cantidad calor que se libera en el regenerador.
- ♦ Calidad de la carga: de acuerdo a la naturaleza de la carga, serán los productos a obtener.
- ♦ Velocidad Espacial: se define como el cociente entre el caudal de carga total y la cantidad de catalizador existente en el reactor.

Las **variables de operación dependientes** del proceso son:

- ♦ Temperatura del regenerador: es la temperatura existente en el lecho denso del regenerador.

PROCESO PARA HIDROTRATAR FRACCIONES PESADAS DE PETRÓLEO MEZCLADAS CON ACEITE VEGETAL

5

SECTOR TECNOLÓGICO

Esta invención se relaciona con el hidrotratamiento (HDT) de fracciones pesadas de petróleo empleando para tal fin las plantas de hidrotratamiento que
10 normalmente son utilizadas en las refinerías de petróleo. Específicamente, la solicitud se refiere al coprocesamiento de fracciones pesadas de petróleo con aceites naturales de origen orgánico.

El proceso descrito en esta invención permite coprocesar el aceite natural de
15 origen orgánico junto con los derivados pesados del proceso de refinación, y posteriormente recuperar la mayor parte del combustible para motores proveniente del aceite orgánico hidrotratado separadamente del resto de los productos, empleando los mismos equipos para el hidrotratamiento de las fracciones pesadas

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las fracciones pesadas del petróleo son la parte no destilable del petróleo y están constituidas por moléculas de alto peso molecular, especialmente de carácter aromático, con alto contenido de heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno y
25 metales, entre ellos níquel y vanadio.

En procura de mejorar sus propiedades y la calidad de los productos de su combustión se someten a procesos de hidrotratamiento en donde el hidrógeno desplaza a los contaminantes y se saturan los anillos aromáticos. Esta reacciones
30 se pueden realizar en reactores de lecho fijo, ebuliente o en lechada, los cuales son ampliamente conocidos en el campo de la industria del petróleo.

En general este tipo de procesos se realizan en presencia de catalizadores sólidos cuyos agentes activos están constituidos por un metal del grupo VIII de la tabla
35 periódica de los elementos, particularmente cobalto o níquel, junto con un metal del grupo VI B de la tabla periódica, particularmente molibdeno o tungsteno. Estos

000012

metales son normalmente utilizados en forma de óxidos o sulfuros y están soportados generalmente sobre alúmina.

5 Por otro lado, tenemos los procesos de hidrotratamiento de aceites naturales de origen orgánico, en donde el producto obtenido cumple las especificaciones para ser empleado como sustituto de combustibles para motores. Estos procesos requieren hidrógeno a altas presiones, catalizadores y elevadas temperaturas de procesamiento.

10 Existen procesos para la obtención de combustibles para motores con un alto índice de cetano, cero contenido de azufre y de aromáticos a partir de 100% de aceites orgánicos y existen otros procesos para hidrotratar mezclas de aceite y diesel por coprocesamiento en las refinerías en donde se obtiene una mezcla de diesel mineral y diesel proveniente del aceite orgánico la cual se puede utilizar
15 directamente en motores diesel.

El estado de la técnica enseña el cohidroprocesamiento de gasóleo de vacío (GV) con aceite de girasol para producir destilados medios, principalmente gasolina y diesel. (A. A. Lappas, S. Bezergianni, I. A. Vasalos. "Producción de
20 biocombustibles por coprocesamiento en procesos de refinación convencionales". *Catalysis Today*. 145. pp 55–62. 2009). Estos autores utilizan mezclas de GV pre hidrotratado (GV - HDT) mas aceite de girasol en una relación 70/30 y 90/10 (v/v) y mezclas de GV sin hidrotratar más aceite de girasol en las mismas relaciones anteriores. Todos los experimentos se llevan a cabo bajo las mismas condiciones
25 (temperatura de 350 °C, presión de 2000 psig (0.1 MPa), velocidad espacial de 1.5 h⁻¹, flujo de líquido de 20 mL / h, flujo de gas de 0.75 °C pceh).

En el caso del GV- HDT + aceite de girasol, la relación H/C es mayor, ya que la corriente con GV- HDT fue hidrotratada antes de ser mezclada con el aceite de
30 girasol. El aumento de la relación H/C es mucho mayor para las mezclas con cantidades mayores de biocomponentes (70/30), indicando que el cohidroprocesamiento afecta las moléculas de hidrocarburos pesados del aceite de girasol de la mezcla. Los resultados muestran que la presencia de aceite de girasol inhibe la conversión de hidrocrackeo (especialmente cuando se utiliza GV
35 no hidrotratado).

Un aumento de +3 en el número de cetano de la mezcla al 10 % de aceite de semilla de algodón y diesel es obtenido por Sebos, A. Matsoukas, V. Apostolopoulos, N. Papayannakos. "Hidroprocesamiento catalítico de aceite de semilla de algodón con mezclas diesel de petróleo para la producción de diesel renovable". *Fuel* 88. 145–149. 2009. Estos autores evalúan la conversión de ésteres presentes en el aceite refinado de semilla de algodón con diesel de petróleo desulfurizado mediante el hidrotratamiento con catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La conversión de ésteres se determina en el intervalo de temperatura de 305°C – 345°C , a 30 bar de presión (3 MPa) y $5\text{ h}^{-1} < \text{VE} < 25\text{ h}^{-1}$. La alimentación de hidrógeno es de 23-24 NL / h.

Un aumento en el rendimiento de los alcanos de cadena lineal en la mezcla de aceite de girasol con aceite pesado de vacío (APV) es obtenido por George W. Huber, Paul O'Connor, Avelino Corma. "Procesamiento de biomasa en las refinerías de petróleo convencionales: producción de diesel de excelente calidad por hidrotratamiento de aceites vegetales en mezclas con aceite pesado de vacío", *Applied Catalysis A: General*. 329. 120–129. 2007. Estos autores evalúan el hidrotratamiento de mezclas de aceite de girasol más aceite pesado de vacío (APV) en un reactor de lecho fijo con un catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado. En una mezcla con un 5% en peso de aceite de girasol - 95% en peso de APV, la máxima producción teórica de C_{15} - C_{18} de cadena lineal del aceite de girasol es mayor (87%) comparado con el aceite puro de girasol (75%). La mezcla del aceite de girasol con el APV no disminuye la tasa de desulfurización lo que indica que el aceite de girasol no inhibe el hidrotratamiento del APV.

Los resultados de la destilación simulada para el hidrotratamiento de mezclas de APV - aceite de girasol que van desde 5 hasta 50% en peso hidrotratadas a temperaturas de reacción entre 300°C a 450°C . El rendimiento de las fracciones de 50°C a 60°C aumenta con el incremento de la temperatura y el contenido de aceite de girasol en la mezcla. Esta fracción es principalmente (más del 40%) CO , CO_2 y propano. Los rendimientos de los otros dos cortes de bajo punto de ebullición (65°C - 150°C y 150°C - 250°C) también aumentan con la temperatura y sólo incrementan ligeramente con el aumento de aceite de girasol. El porcentaje de los alcanos de cadena lineal en el corte de 150°C - 250°C es inferior al 16%, pero aumenta con el incremento en el contenido de aceite vegetal. El rendimiento de la fracción de 250°C - 380°C (que es la fracción que contienen $n\text{-C}_{15}$ - $n\text{-C}_{18}$)

aumenta con el incremento en el contenido de aceite de girasol. Este corte también aumenta con el incremento en la temperatura cuando la mezcla contiene menos del 30% en peso de aceite de girasol. Para la mezcla con un 50% en peso de aceite de girasol esta fracción aumenta con el incremento de la temperatura de
5 reacción de 300°C a 350°C, y luego disminuye con el aumento en la temperatura de reacción a 450°C.

La dilución del aceite vegetal con el APV tiene una fuerte influencia en la composición química del producto y puede aumentar el rendimiento (basada en el
10 rendimiento teórico) de los alcanos de cadena lineal. Es probable que el escenario más realista para el hidrotratamiento de mezclas de APV es adicionar pequeñas cantidades de aceites vegetales (de 5 a 10% en peso) a los APV.

La patente WO2008084145 describe el uso de dos plantas de HDT a
15 diferentes condiciones para el cotratamiento de una mezcla de aceites de origen vegetal o animal (1 a 99% v/v) y cortes de destilados medios de petróleo (99 a 1 % v/v) con un despojo intermedio para producir bases de aceite combustible con especificaciones estándares en términos de azufre, densidad y propiedades en frío.

20

La primera planta (HDT1) se utiliza para las reacciones de aceites de origen vegetal o animal mientras se pretrata la carga de hidrocarburo. La segunda planta (HDS2) trabaja bajo condiciones más severas para obtener combustible diesel según los estándares (contenido de azufre, densidad y
25 propiedades en frío). La planta HDT1 opera a temperaturas entre 180°C y 360°C, presión de 0.5 a 20 MPa, velocidad espacial entre 0.2 h⁻¹ a 5 h⁻¹, relación hidrógeno/alimento de 50 a 2000 NL/L. La planta HDS2 trabaja a temperaturas entre 180°C y 450°C, presión de 0.5 a 50 MPa, velocidad espacial entre 0.1 a 20 h⁻¹, relación hidrógeno/alimento de 50 a 2000 NL/L.

30

La patente WO2008087269, describe el hidrotratamiento utilizando dos lechos catalíticos en serie (HDS1 y HDT2). En el primer lecho HDS1 se realiza una hidrodesulfurización profunda de cortes de petróleo (cortes de gasóleo y destilados medios), para obtener un producto con

000015

5 especificaciones estándar en el contenido de azufre. Entre los dos lechos catalíticos se introduce una corriente de aceite vegetal o animal (1 a 99 %v/v) mezclada con parte del efluente de la planta HDS1 (99 a 1 % v/v). La mezcla aceite y efluente de HDS1 se somete a un hidrotratamiento suave (HDT2) para obtener un gasóleo con las especificaciones requeridas, en términos del contenido de azufre (inferior a 50 mg/Kg), densidad y propiedades en frío.

10 La etapa de hidrodesulfurización profunda se realiza a temperaturas entre 250°C y 440°C, presión entre 1 y 25 MPa, velocidad espacial de 0.2 h⁻¹ a 4 h⁻¹, relación hidrógeno alimento entre 50 a 2000 NL/L. Para la segunda etapa de HDT2 se trabaja con temperaturas entre 190°C a 350°C, presión entre 1 y 10 MPa, velocidad espacial de 0.2 h⁻¹ a 5 h⁻¹, relación hidrógeno/alimento entre 50 a 2000 NL/L.

15 La solicitud de patente US 20080229654, describe un proceso integrado para la producción de combustibles, incluyendo combustible jet, gasolina y diesel. El proceso consiste en la descarboxilación térmica de los ácidos grasos derivados de la hidrólisis de triglicéridos para formar un producto, que se combina con una fracción de olefinas de bajo peso molecular, tales como las obtenidas en la síntesis Fischer-Tropsch y se somete a reacciones moleculares. Los productos pueden ser sometidos a reacciones de hidrocrqueo o isomerización, y son separados en los rangos de gasolina, combustible diesel y/o jet. La composición resultante tiene valores relativamente altos de octanaje y baja concentración de azufre.

20

25

30 La solicitud de patente US 20070260102, describe la conversión de aceites vegetales para la producción de n-parafinas, mediante el hidrotratamiento de aceite vegetal y/o grasas naturales en un estado puro o mezclado con hidrocarburo (queroseno). Esta mezcla es sometida a un proceso de hidrotratamiento, obteniendo un producto con un elevado contenido de n-parafinas en el intervalo C₁₀ – C₁₃. El hidrotratamiento se realiza a una presión entre 7 a 15 MPa, una velocidad espacial de 0.5 h⁻¹ a 2 h⁻¹, a una relación hidrógeno/mezcla entre 200 a 1000 NL de hidrógeno/L mezcla.

- La solicitud de patente EP 1693432, describe el proceso de hidroconversión de aceites vegetales incluyendo el hidrotratamiento de aceites y/o grasas naturales en una proporción entre 1 y 75 % en peso combinado con un flujo de hidrocarburo entre 99 y 25 % en peso, en un reactor de hidrotratamiento bajo presiones de 4 a 10 MPa, con una temperatura de lecho entre 320°C y 400°C, la velocidad espacial es de 0.5 h⁻¹ a 2 h⁻¹ y se emplean catalizadores NiMo o CoMo, la relación de carga de hidrógeno entre 200 a 1000 NL de hidrógeno/litro cargado. El diesel pesado, el diesel liviano y una mezcla de aceite liviano de ciclo y/o gasóleo fueron utilizados como cargas de hidrocarburo. El producto obtenido presenta punto de ebullición en el intervalo del diesel, un índice de cetano mejorado y una densidad menor que la obtenida por hidrotratamiento de la carga de hidrocarburo puro.
- 15 La anterioridad US20080244962 enseña un método para producir un producto isoparafínico útil como combustible de jet y una fracción de gas licuado del petróleo (GLP) desde una materia prima renovable. El método incluye una unidad de hidrotratamiento de la materia prima renovable para producir una fracción pesada que incluye n – parafinas. Otra unidad de hidroisomerización produce iso –
- 20 parafinas a partir de la corriente de n – parafinas. El método también incluye reciclaje de la fracción pesada hidroisomerizada para tener un producto isoparafínico que pueda ser fraccionado en las fracciones de combustible para jet y GLP. El combustible de jet obtenido tiene propiedades de flujo en frío mejoradas.
- 25 Por otro lado, el documento US 20080281134 divulga un método para producir hidrocarburos C10 - C30 a partir de compuestos grasos en el cual al menos una porción del hidrógeno requerido para llevar a cabo la conversión es generada de los subproductos del proceso de conversión. Hidrocarburos livianos, especialmente propano, producidos durante la conversión de los triglicéridos son
- 30 usados para generar hidrógeno, el cual es usado en el proceso de conversión y así disminuir la necesidad de fuentes de hidrógeno externas.

Finalmente, WO2009068981 se relaciona con un proceso que consiste en la obtención de combustible diesel a partir de aceites vegetales o animales mediante la adición de hidrógeno en presencia de catalizadores a condiciones de temperatura y presión adecuadas. El proceso aquí divulgado se diferencia de otros similares en que presenta velocidades espaciales entre $5,1 \text{ h}^{-1}$ y $9,0 \text{ h}^{-1}$, con lo cual se reduce el tamaño del reactor y el consumo de hidrógeno, disminuyendo también los costos de construcción de equipos y de operación. Igualmente, son parte de la invención los productos obtenidos mediante este proceso, los cuales han mostrado que en adiciones, aún por debajo del 10%, mejoran el comportamiento de los motores diesel, bajando de esta manera el consumo de combustible.

En vista de lo anterior, existe en el estado de la técnica la necesidad de nuevos procesos para la hidrogenación de aceites orgánicos de origen natural que aprovechen al máximo la capacidad instalada de una refinería, reduciendo simultáneamente los costos de implementación como también el consumo de hidrógeno y energía.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso donde se maximiza el uso de la planta de hidrotratamiento de fracciones pesadas de petróleo al combinar dichas fracciones con aceites orgánicos de origen natural.

Por último, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso en el que se pueden separar las fracciones pesadas hidrotratadas de los productos generados por el hidrotratamiento de los aceites naturales de origen orgánico. Así mismo, el proceso también permite regenerar parcialmente los catalizadores de hidrotratamiento, particularmente cuando los mismos se encuentran gastados o agotados.

30

RESUMEN DE LA INVENCION

000018

En forma general, el proceso de la invención consiste en el hidrotratamiento de mezclas de fracciones pesadas de petróleo, tales como fondos de vacío, fondos atmosféricos y fondos desasfaltados (DMO) con aceites naturales de origen orgánico, utilizando el catalizador empleado para hidrotratamiento de fracciones pesadas y bajo condiciones adecuadas para obtener una mezcla de combustibles para el transporte proveniente del aceite orgánico con las fracciones pesadas hidrotratadas, las cuales debido a la diferencia de pesos moleculares entre el hidrocarburo y el combustible para el transporte proveniente del aceite, permite ser separadas por destilación y así recuperar la fase liviana utilizando tecnologías existentes. El combustible para el transporte así obtenido también se puede utilizar como materia prima para producir combustible jet después de ser sometido a una etapa de isomerización.

Adicionalmente, el solicitante ha encontrado que de manera sorprendente el hidrotratamiento simultáneo de las fracciones pesadas de petróleo con aceites naturales de origen orgánico logra la recuperación de catalizadores gastados provenientes de otras etapas del proceso de refinación de hidrocarburos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La Figura 1 muestra el diagrama general del proceso de invención.

La Figura 2 muestra la curva de destilación simulada de la fracción pesada hidrotratada, la curva de destilación simulada del aceite natural de origen orgánico hidrotratado y la curva de destilación simulada de la mezcla teórica (15 % aceite hidrotratado + 85% DMOH) construida a partir de las curvas de destilación simulada de las corrientes puras.

La Figura 3 muestra la comparación de la curva de destilación real de la mezcla de 15 % aceite hidrotratado + 85% DMOH y la curva de destilación simulada de la mezcla teórica (15 % aceite hidrotratado + 85% DMOH) construida a partir de las curvas de destilación simulada de las corrientes puras.

La Figura 4 muestra las curvas de destilación teórica de mezclas con diferentes porcentajes de aceite hidrotratado y DMOH comparadas con la curva de destilación real de la mezcla de 15 % aceite + 85% DMOH.

000019

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL PROCESO

En la Figura 1 se observa el diagrama de flujo de los equipos que intervienen en el procesamiento de la mezcla aceite natural de origen orgánico y las fracciones pesadas de petróleo. El aceite natural de origen orgánico del depósito (1) es bombeado por la bomba (3) a través de la línea (101) al mezclador (5) donde se combina con la fracción pesada tomada del depósito (2) mediante la bomba (4) a través de la línea (102). La línea (103) lleva la mezcla del aceite natural de origen orgánico y la fracción pesada, combinándola con el hidrógeno proveniente de la línea (110), al horno (6) de donde sale la mezcla precalentada por la línea (104) al reactor de hidrotratamiento (7). Los productos del reactor (7) son llevados por la línea (105) a un sistema de separación (8), del cual sale una corriente (107) que contiene agua (A), una corriente de gases rica en hidrógeno por la línea (106), ésta es tratada en un sistema de purificación (10) antes de ser reciclada por la línea (108) y comprimida en un sistema de compresión (11). El hidrógeno comprimido se mezcla con hidrógeno fresco (12) que se transporta por la línea (109) formando la corriente (110) que entra nuevamente al proceso. La corriente (111) es llevada a una torre de destilación (9) donde se obtiene por la parte superior (112) aceite hidrotratado (B) y por el fondo (113) fracciones pesadas hidrotratadas (C).

La mezcla se encuentra formada por una cantidad de aceite natural de origen orgánico entre 5% v/v a 50% v/v, preferiblemente entre 10% v/v a 20% v/v y la cantidad de fracción pesada oscila entre 50 a 95% v/v, preferiblemente entre 80% v/v a 90% v/v. Las condiciones operacionales de hidrotratamiento son presiones entre 4 MPa y 15 MPa, temperatura de entrada al reactor de 250°C a 350°C, temperatura de reacción de 300°C a 400°C, velocidad espacial de 0,5 h⁻¹ a 2 h⁻¹ y relación H₂/carga entre 140 y 840 LN/L. El catalizador utilizado está formado por sulfuros metálicos de los grupos VI-B (Mo y W) y VII (Co y Ni). Dicho catalizador puede ser fresco o usado.

El aceite natural de origen orgánico se mezcla con las fracciones pesadas de petróleo y se hace pasar por los reactores. Durante la reacción, los triglicéridos componentes del aceite se dividen en tres moléculas más pequeñas que están en el rango del diesel y tienen la facilidad de ser separadas de la corriente pesada utilizando sistemas flash y de destilación posterior.

000020

Los catalizadores utilizados en hidrotratamiento son básicamente óxidos metálicos parcial o totalmente sulfurizados para su activación. Las fases activas del catalizador realizan los procesos de hidrogenólisis e hidrogenación. El soporte del catalizador provee una elevada área superficial, resistencia mecánica, estabilidad
5 térmica, impidiendo la sinterización. Existe un efecto de sinergia entre los sulfuros metálicos de los grupos VI-B (Mo y W) y VII (Co y Ni) en reacciones involucradas en el proceso de hidrotratamiento, de esta forma la actividad de los catalizadores conteniendo sulfuros de ambos grupos es mayor comparada con la actividad de los sulfuros individuales.
10

En forma general, el proceso expuesto en esta invención consta de las etapas de mezcla del aceite natural y la fracción pesada, el calentamiento de la mezcla, la reacción y la separación por destilación, tal como se muestra en la Figura 1. A
15 continuación se especifica la secuencia de las etapas de la invención:

- a. Incorporar en el mezclador (5) el aceite y la fracción pesada en las proporciones requeridas, ajustando los flujos mediante las bombas (3) y (4).
- 20 b. Combinar la corriente del mezclador (5) con el hidrógeno proveniente de la línea (110) antes de introducirlo al horno (6).
- c. Calentar en el horno (6) la mezcla resultante del paso anterior a una temperatura de 250°C a 350°C, temperatura que varía inversamente con la cantidad de aceite presente en la mezcla.
- 25 d. Transportar la mezcla caliente al reactor (7) donde tiene lugar el hidrotratamiento de la mezcla a una temperatura promedio entre 300°C a 400°C, presiones entre 4 MPa y 15 MPa, velocidad espacial de 0,5 h⁻¹ a 2 h⁻¹ y relación H₂/carga entre 140 y 840 LN/L. La temperatura a lo largo del reactor se incrementa como resultado de las reacciones exotérmicas, en donde las reacciones de
30 hidrotratamiento del aceite aportan más energía por unidad de masa que las fracciones pesadas del petróleo.
- e. Pasar el producto hidrotratado que sale por el fondo del reactor (7) a un primer sistema de separación (8) en el cual se obtiene en la parte superior hidrógeno sin reaccionar y otros compuestos livianos, en el
35

fondo agua y una tercera corriente que comprende la mezcla hidrotratada.

f. Conducir la mezcla a un segundo sistema de separación (9) para la obtención por destilación de los dos productos principales, aceite hidrotratado y fracciones pesadas hidrotratadas.

g. Procesar el hidrógeno recuperado en el primer sistema de separación purificándolo en el sistema (10), comprimiéndolo en el sistema (11) y mezclándolo con hidrógeno fresco de la corriente (109) proveniente del tanque (12) antes de ser recirculado al proceso en la corriente (103).

Los aceites naturales de origen orgánico que pueden ser empleados para dicho proceso se seleccionan del grupo que consiste de aceites vegetales, aceites de algas, aceites animales, grasas animales o mezclas de los mismos.

Con el fin de determinar el comportamiento de diferentes mezclas de aceite natural hidrotratado y fracción pesada hidrotratada se lleva a cabo una simulación de estas mezclas basada en las destilaciones simuladas de los componentes puros. En la Figura 2 se muestra que la curva de destilación teórica de la mezcla 15 % aceite natural hidrotratado más 85 % de la fracción pesada hidrotratada es la suma de las curvas de destilación de la fracción pesada hidrotratada y el aceite hidrotratado. Este comportamiento permite deducir que se pueden realizar mezclas teóricas con diferentes porcentajes de aceite hidrotratado y fracción pesada hidrotratada con un alto grado de exactitud.

Complementando la información anterior, la Figura 3 representa una comparación entre las curvas de destilación de la mezcla 15% aceite natural orgánico + 85% DMOH con la curva obtenida teóricamente sumando las dos curvas de destilación de aceite hidrotratado y DMOH. Se observa que el comportamiento de las dos curvas es muy similar, lo cual permite asumir que el comportamiento de las diferentes mezclas, tanto reales como teóricas, presentará esta misma tendencia.

Finalmente, en la Figura 4 se presenta la tendencia de las curvas de destilación de diferentes mezclas con variación del 5%, 10% y 20 % en el porcentaje de aceite natural hidrotratado y se compara con las curvas de destilación de la mezcla 15% aceite natural hidrotratado + 85% DMOH real y teórica. Se observa que

mezclas con 5 % y 20 % de aceite natural hidrotratado se alejan un poco de la curva de destilación real, lo que permite concluir que por encima o por debajo de estos valores no es posible realizar la separación a las condiciones establecidas del proceso.

5

EJEMPLO

A continuación se ilustran los resultados obtenidos mediante una prueba realizada con una mezcla formada por el aceite natural de origen orgánico y fracciones pesadas desasfaltadas (DMO), llevada a cabo en una planta de hidrotratamiento a una temperatura dentro del reactor de 350°C, una presión de 9 MPa, velocidad espacial de 2 h⁻¹, relación hidrógeno/carga de 250 NL/L utilizando un lecho de catalizador para hidrotratar. El catalizador empleado fue previamente activado con dimetil disulfuro a condiciones de 9 MPa, 320°C relación hidrógeno/ dimetil disulfuro de 250 NL/L y velocidad espacial de 2h⁻¹.

10

15

En la Tabla 1 se presentan las propiedades del aceite natural de origen orgánico y fracciones pesadas desasfaltadas (DMO) usados como materia prima en el proceso de hidrotratamiento.

20

Tabla 1.

PROPIEDADES	DMO	Aceite Natural(AN)
Densidad a 15 °C (g/mL)	0.9696	0.91
Gravedad API	14.3	23.1
Contenido de azufre (% peso)	1.384	-
Contenido de vanadio (mg/Kg)	16.51	-
Contenido de níquel (mg/Kg)	10.815	-
Destilación simulada		
PI	255.8 °C	341 °C
10 % peso	450.8 °C	544 °C
20 % peso	492 °C	587 °C
30 % peso	519.1 °C	593 °C
50 % peso	568.4 °C	598 °C
70 % peso	632 °C	602 °C
80 % peso	675.3 °C	604 °C
90 % peso	718.7 °C	608 °C
PF		690 °C

En la Tabla 2 se presentan las propiedades de la mezcla de aceite natural hidrotratado + fracción pesada hidrotratada comparadas con el aceite hidrotratado obtenido a partir del hidrotratamiento de 100 % de aceite natural de origen orgánico. Se observa que el producto obtenido luego del hidrotratamiento de la
 5 mezcla contiene una mayor proporción de aceite hidrotratado con fracciones livianas, un alto índice de cetano, buena lubricidad, bajo contenido de azufre y aromáticos lo que le permite ser utilizado como aceite combustible para motores diesel.

10 **Tabla 2.**

Análisis	Resolución 2087	Mezcla 15 % ANH + 85% DMO H	100 % de aceite natural orgánico hidrotratado (ANH)
Densidad a 15°C- D4052-g/mL	-	0.7985	0.7856
Grados API	Reportar	45.6	48.5
Contenido de azufre- D4294-ppm	500 ppm (2010)	110	0
Punto de nube- D2500-°C	Reportar	15	21
Lubricidad HFRR- D6079-µm	Máximo 450	348	562
Índice de cetano- (D86+D4052)- µm	Mínimo 45	81.2	95.3

000024

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el hidrotratamiento de una mezcla de aceite natural de origen orgánico y diferentes fracciones pesadas del petróleo, caracterizado porque comprende:
 - a. Incorporar en el mezclador (5) el aceite natural de origen orgánico y la fracción pesada ajustando los flujos mediante las bombas (3) y (4).
 - b. Combinar la corriente del mezclador (5) con el hidrógeno proveniente de la línea (110) antes de introducirlo al horno (6).
 - c. Calentar en el horno (6) la mezcla resultante del paso anterior a una temperatura de 250°C a 350°C, temperatura que varía inversamente con la cantidad de aceite presente en la mezcla.
 - d. Transportar la mezcla caliente al reactor (7) donde tiene lugar el hidrotratamiento de la mezcla a una temperatura promedio entre 300°C a 400°C, presiones entre 4 MPa y 15 MPa, velocidad espacial de 0,5 h⁻¹ a 2 h⁻¹ y relación H₂/carga entre 140 y 840 LN/L.
 - e. Pasar el producto hidrotratado que sale por el fondo del reactor (7) a un primer sistema de separación (8) en el cual se obtiene en la parte superior hidrógeno sin reaccionar y otros compuestos livianos, en el fondo agua y una tercera corriente que comprende la mezcla hidrotratada.
 - f. Conducir la mezcla a un segundo sistema de separación (9) para la obtención por destilación de los dos productos principales, aceite natural de origen orgánico hidrotratado y fracciones pesadas hidrotratadas.
 - g. Procesar el hidrógeno recuperado en el primer sistema de separación purificándolo en el sistema (10), comprimiéndolo en el sistema (11) y mezclándolo con hidrógeno fresco de la corriente (109) proveniente del tanque (12) antes de ser recirculado al proceso en la corriente (103).
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se encuentra formada por una cantidad de aceite natural de origen orgánico entre 5% v/v a 50% v/v y una cantidad de fracción pesada que oscila entre 50 a 95% v/v.

000025

3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la mezcla comprende preferiblemente entre 10% v/v a 20% v/v aceite natural de origen orgánico y preferiblemente entre 80% v/v a 90% v/v de fracción pesada.
- 5 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el catalizador utilizado está formado por sulfuros metálicos de los grupos VI-B (Mo y W) y VII (Co y Ni).
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el
10 catalizador es un catalizador compuesto por óxidos de níquel y molibdeno soportados sobre alúmina previamente sulfurizados para su activación.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho catalizador puede ser fresco o usado.
- 15 7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el catalizador es un catalizador usado.
8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores,
20 caracterizado porque el aceite natural de origen orgánico se selecciona de aceites vegetales, aceites animales, aceites de algas y grasas animales o combinaciones de los mismos.

P-2342
Descrip, Rvs modificadas
Junio 11, 2013

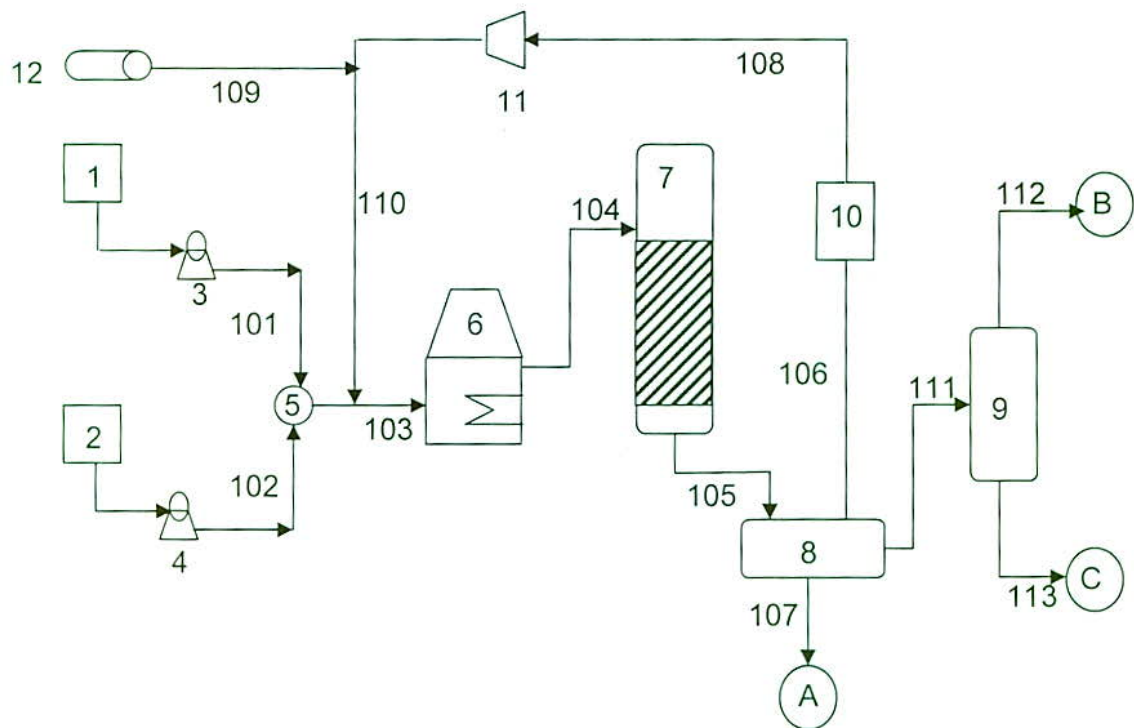


Figura 1.

000027

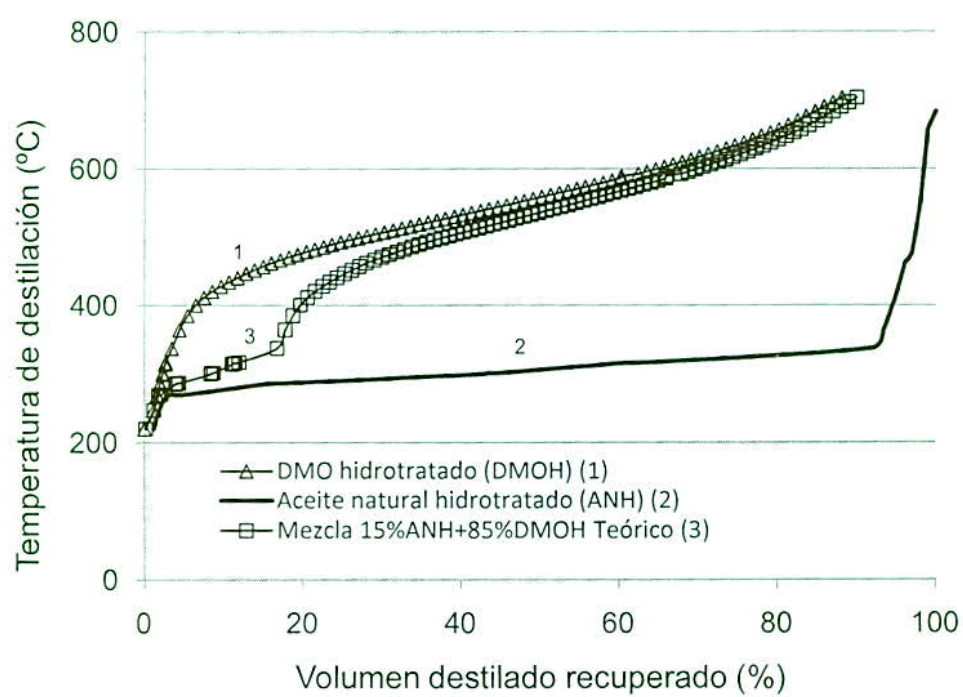


Figura 2.

P-2342
Descrip, Rvs modificadas
Junio 11, 2013

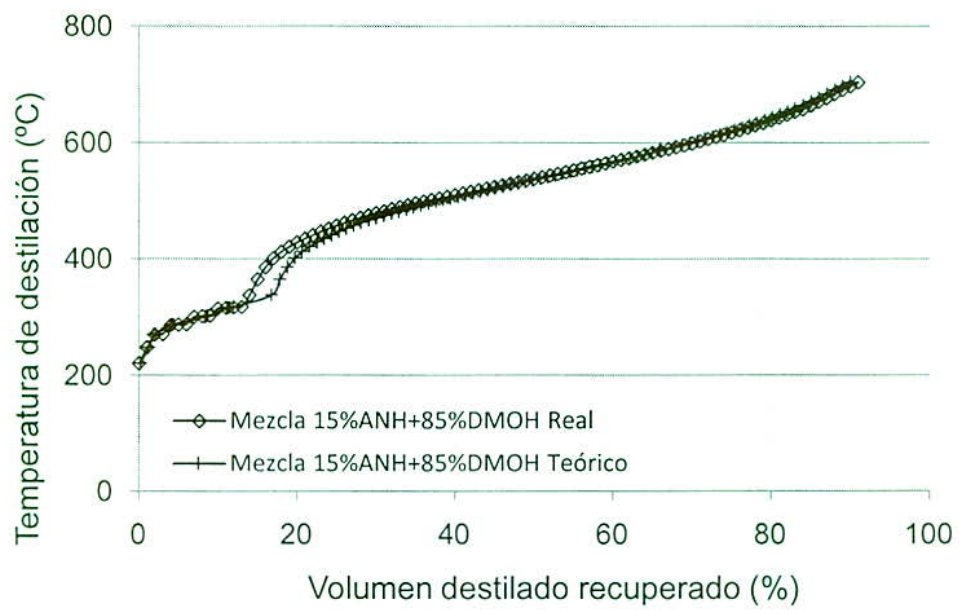


Figura 3.

000029

P-2342
Descrip, Rvs modificadas
Junio 11, 2013

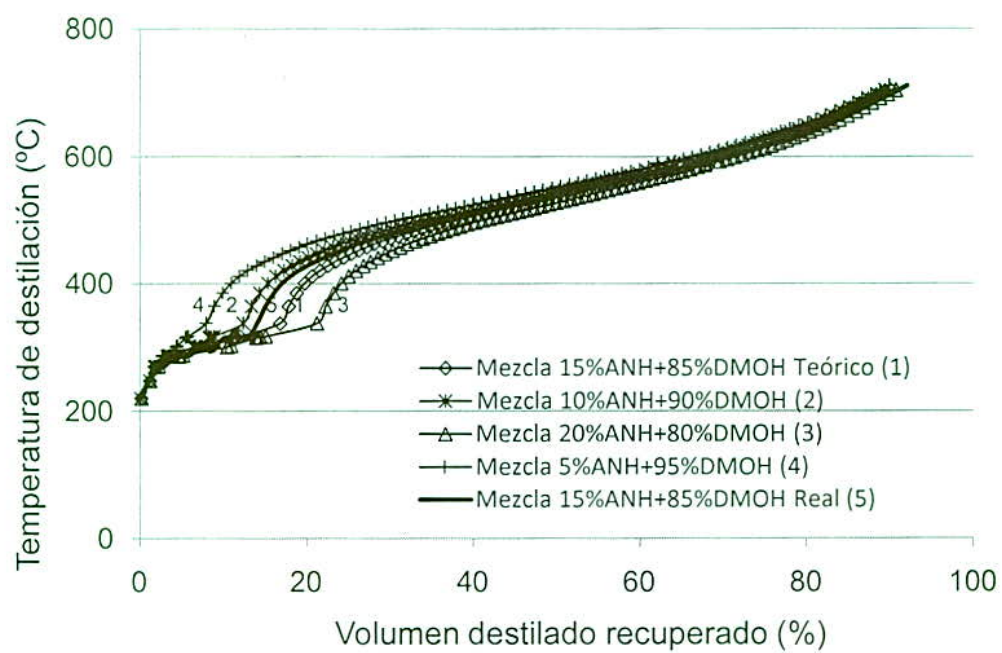


Figura 4.

000030