



No. 12-115534-00006-0000

Fecha: 2014-08-22 15:38:05 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 523 RESPUESTA Folios: 19

Clarke, Modet & C^o

COLOMBIA

P-2602

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. 12.115534

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

Yo, SILVANA MARIA LOPEZ DÍAZ, actuando como apoderada sustituta de acuerdo con la sustitución adjunta y como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la carrera 11 A No. 86-53, piso 6, obrando como apoderada de **ECOPETROL S.A.** domiciliada en Bogotá, Colombia, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio 6247 notificado por fijación en lista el 27 de mayo de 2014, 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 las Reivindicaciones:

- ✓ Se incluyeron en la nueva reivindicación 1 la materia objeto de las antiguas reivindicaciones 3, 5 y 7 y se han cancelados dichas cláusulas de conformidad.

Estas modificaciones se realizan con el fin de superar las objeciones de claridad, novedad y nivel inventivo planteadas por el señor examinador en su concepto técnico y no implican ampliación alguna de la materia objeto presentada inicialmente. En este sentido, nos permitimos decir que no se adjunta tasa dado que el nuevo capítulo reivindicatorio corresponde esencialmente al mismo originalmente presentado y contiene menos de diez reivindicaciones.

1/19

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 a la luz de las modificaciones expuestas en el punto 1 de este memorial.

En relación con el término “por encima” nos permitimos decir que el mismo es totalmente claro para una persona versada en la materia técnica. Adicionalmente, la persona versada en la materia entenderá que la longitud de la columna para hacer la inyección del aceite vegetal estará entre el 20% y el 100% de la columna o reactor. En consecuencia, amablemente solicitamos que sea retirada dicha objeción.

En relación con las otras expresiones objetadas por claridad como en el caso de “punto normal de alimentación” de la torre FCC; “corriente de hidrocarburos” respetuosamente nos permitimos decir que no estamos de acuerdo con las afirmaciones del señor examinador, dado que tales términos y expresiones son ampliamente conocidos por las personas medianamente versadas en la materia técnica correspondiente. Es más, en cuanto a la expresión “son las mismas” (refiriéndose a las condiciones del reactor), nos permitimos decir que las condiciones son las normalmente conocidas por la persona medianamente versada en la técnica para un reactor de ruptura catalítica FCC convencional.

Así las cosas, solicitamos de manera atenta se retiren todas las objeciones e claridad, dado que el nuevo pliego reivindicatorio cumple a cabalidad con el artículo 30 de la Decisión 486 de la Comunidad Andina.

3. De la novedad

El señor examinador indica que: *“La reivindicación 1 consiste en "Proceso para la obtención de destilados medios a partir de aceites vegetales en un..."(Ver página 9 del radicado N° 12-115534-00000-0000).*

Comparación de las características técnicas esenciales, con las del estado de la técnica:

Características esenciales	D1
Proceso para la obtención de destilados medios a partir de aceites vegetales en un reactor de ruptura catalítica FCC convencional, caracterizado porque el aceite vegetal se coprocesa junto con corrientes de hidrocarburos.	Un proceso de craqueo catalítico fluido para la preparación de productos craqueados donde se pone en contacto en un reactor, un material de alimentación hidrocarbonado con un catalizador de craqueo, en el que el material de alimentación hidrocarbonado comprende un material de alimentación parafínico y triglicéridos (Pág. 4, reivindicación 1).

De acuerdo con la tabla anterior, las características esenciales del método de la reivindicación 1 habían sido divulgadas previamente en el documento DI, por lo tanto, la materia reivindicada no es nueva.

Asimismo, el documento DI divulga las características de las reivindicaciones dependientes así:

- > Reivindicación 2: Ejemplos de materias primas parafínicas adecuadas son una corriente de hidrocarburo derivado de Fischer-Tropsch o hydrowax. Hydrowax es la fracción de fondo de un hidrocrackeo, donde los principales productos son típicamente nafta, queroseno y gasóleo. Por "corriente de hidrocarburos derivado de Fischer-Tropsch", se entiende una corriente de hidrocarburos producto de un proceso de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch o derivado de dicho producto mediante una etapa de hidrotratamiento, o hidrocrackeo (Pag. 2, Párr. 19 a 21).*
- > Reivindicación 4: La temperatura a la que se ponen en contacto el material de alimentación de hidrocarburos y el catalizador de craqueo está preferiblemente entre 450 y 650 °C. Más preferiblemente, la temperatura está por encima de 475 °C, aún más preferiblemente por encima de 500°C. Los buenos rendimientos de la gasolina son vistos a temperaturas por encima 600°C (pág. 3, Párr.37).*
- >Reivindicación 6: Los aceites vegetales adecuados incluyen aceite de colza, aceite de palma, aceite de coco, aceite de maíz, aceite de soja, aceite de cártamo, aceite de girasol, aceite de linaza, aceite de oliva y aceite de cacahuete (...). Los aceites preferidos son aceite de colza y aceite de palma, en particular el aceite de palma (Pág.1, Párr. 15)."*

En relación con dichos argumentos, respetuosamente nos permitimos manifestar que el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que la invención se considera nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. Si 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. 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 de la referencia D1.

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*” (Ibídem, páginas 53 y 54) (el subrayado es nuestro).

Por lo tanto, 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 o de forma independiente en los documentos que se mencionan como anterioridades.

-Que la invención en estudio 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 invención en estudio.

Aplicando lo anterior al caso concreto, para que las razones que aduce ese despacho para desvirtuar la novedad fuesen ciertas, sería forzoso que se demostrara que la invención de mi mandante esté comprendida en el estado de la técnica de forma TOTAL, lo cual no sucede con la materia reclamada en las nuevas reivindicaciones.

En efecto, el documento D1 no hace ninguna referencia a las alturas del reactor en las cuales se puede hacer el ingreso de los componentes de la mezcla de aceites y tampoco hace alguna referencia a la temperatura a la cual debe estar dicha parte del reactor para hacer la reacción.

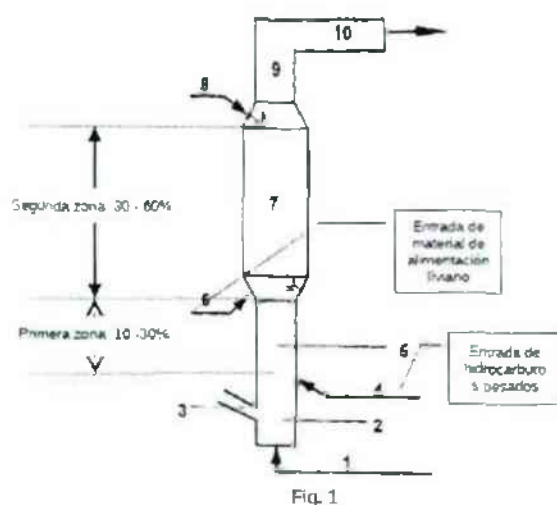
Así las cosas, a la luz del nuevo pliego reivindicatorio, la presente invención cumple a cabalidad con el requisito de novedad ya que el proceso de la invención está definido en términos de la etapa de inyectar el aceite vegetal

a la carga tradicional VGO en un punto que se encuentra por encima del punto de alimentación del reactor en donde la temperatura de reacción se encuentra entre 490 y 530°C. Por consiguiente, solicitamos de manera atenta se retire dicha objeción.

3. Del nivel inventivo

En relación con el requisito de nivel inventivo, el examinador indica que *"Las reivindicaciones 3, 5 y 7 consisten en 'El proceso de la reivindicación (...) caracterizado porque...' (Ver página 9 del radicado No. 12-115534-00000-0000).*

R*	Características esenciales	D1	D2
1	Proceso para la obtención de destilados medios a partir de aceites vegetales en un reactor de ruptura catalítica FCC convencional caracterizado porque el aceite vegetal se coprocesa junto con corrientes de hidrocarburos	Un proceso de craqueo catalítico fluido para la preparación de productos craqueados donde se pone en contacto en un reactor, un material de alimentación hidrocarbonado con un catalizador de craqueo en el que el material de alimentación hidrocarbonado comprende un material de alimentación parafínico y moléculas (Pag. 4, reivindicación 1)	No mencionado
3	La corriente de hidrocarburos es inyectada en el punto normal de alimentación de la torre FCC	No mencionado	El reactor rser se emplea para procesar inyección dividida de una materia prima o de diferentes materias primas, las diferentes zonas de reacción se utilizan para procesar diferentes materiales de alimentación bajo diferentes condiciones de operación para producir el producto deseado. Por ejemplo, un material de alimentación más pesado se carga en la parte inferior de la primera zona de reacción para llevar a cabo la reacción de craqueo primario en la primera zona de reacción, y luego la mezcla de reacción fluye hacia la segunda zona de reacción y se mezcla con el material de alimentación más ligero que se carga en la sección en conjunción entre la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción, para llevar a cabo algunas reacciones produciendo el producto deseado (Col. 3, líneas 62 a 67 y Col. 4, líneas 1 a 7)
5	El aceite vegetal se inyecta en un punto que se encuentra por encima del punto de inyección de la corriente de hidrocarburos	No mencionado	
7	El proceso de la reivindicación 5 caracterizado porque el aceite vegetal es inyectado al reactor en un punto que se encuentra por encima del primer 20% de longitud del mismo.	No mencionado	La altura de la primera zona de reacción es aproximadamente entre el 10% y el 30% de la altura del reactor ascendente. La altura de la segunda zona de reacción es de aproximadamente el 30-60 %. (Col. 2, líneas 20, 41 y 50, 51 y Fig. 1)



El examinador indica además que: "Los documentos D1 y D2 se consideran el estado de la técnica cercano a la invención definida en las reivindicaciones 3, 5 y 7, porque divulgan un método para la producción de productos crackeados a partir mezclas de aceites parafínicos y vegetales (D1, Resumen) y un reactor para coprocesar distintas materias primas (pesadas y livianas) en la misma columna (D2-Col. 4, líneas 49 a 56).

La diferencia entre la invención, definida en las reivindicaciones 3, 5 y 7 y el proceso de D1 consiste en que este último no hace referencia al ingreso de los componentes de la mezcla de aceites, a distintas alturas del reactor.

La diferencia entre la invención, definida en las reivindicaciones 3, 5 y 7 y el proceso de D2 consiste en que este no hace referencia directa a que las materias primas que entren al reactor sean aceites vegetales y minerales.

El efecto que se logra al ingresar de manera independiente y en distintos puntos del reactor riser, el aceite mineral (materia prima pesada) y el vegetal (materia prima liviana); y procesar en el mismo reactor ambas corrientes pero de manera diferenciada, es proveer condiciones ajustadas para cada corriente sin afectar la calidad del producto obtenido haciendo el proceso más eficiente."

En este sentido, el examinador es de la opinión que: "... el problema técnico objetivo que pretende resolver esta invención se puede formular así: "¿Cómo modificar el procedimiento conocido en D1 para conseguir obtener un producto de buena calidad de las características esperadas aumentando la eficiencia del mismo?"."

El examinador, argumenta que: "[S]in embargo, la utilización de un reactor para procesar corrientes de distintas características, ya está divulgada en el documento D2 que se refiere a que el reactor riser se emplea para procesar inyección dividida de una materia prima o de diferentes materias primas, las diferentes zonas de reacción se utilizan para procesar diferentes materiales de alimentación bajo diferentes condiciones de operación para producir el producto deseado. Por ejemplo, un material de alimentación más pesado se carga en la parte inferior de la primera zona de reacción para llevar a cabo la reacción de craqueo primario en la primera zona de reacción, y luego la mezcla de reacción fluye

hacia la segunda zona de reacción y se mezcla con el material de alimentación más ligero que se carga en la sección en conjunción entre la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción, para llevar a cabo algunas reacciones, produciendo el producto deseado (Col. 3, líneas 62 a 67 y Col. 4, líneas 1 a 7) y que el reactor se puede utilizar para diferentes procesos, tales como producción de gasolina enriquecido con isobutano e isoparafina, producción de gasolina enriquecida con propileno, isobutano e isoparafina, producción de olefinas ligeras y gasolina enriquecido con aromáticos, producción del máximo rendimiento de diesel, producción de etileno y propileno, y procesamiento de materias primas de hidrocarburos plurales (Col. 4 líneas 49 a 56)."

Y finalmente el examinador concluye: "En consecuencia, la persona del oficio normalmente versada en la materia, estaría motivada a alimentar cada materia prima en distintas alturas del reactor dependiendo de su naturaleza (alimentación de pesados más cerca al fondo y livianos por encima de dicha ubicación) del documento D2 en el procedimiento divulgado en el documento D1 para llegar así al objeto de las reivindicaciones 3,5 y 7 de la solicitud. Por lo cual se consideran obvias."

En relación con los argumentos anteriormente citados, respetuosamente nos permitimos decir que el solicitante no se encuentra de acuerdo con los mismos, dado que la anterioridad D1 no hace ninguna referencia a las alturas del reactor en las cuales se puede hacer el ingreso de los componentes de la mezcla de aceites y tampoco hace alguna referencia a la temperatura a la cual debe estar dicha parte del reactor para hacer la reacción y el documento D2 no hace alusión alguna a que las materias primas sean aceites de tipo vegetal y mineral.

En relación con D2, es importante dirigir la atención del señor examinador sobre el hecho que dicho documento hace referencia a un "riser" con varias zonas en donde una de dichas zonas se encuentra con su diámetro aumentado y se hace referencia a que la sección entre la primera zona de reacción y la segunda zona de reacción es de forma cónica cuyo ángulo de vértice o cúspide alfa es de 30° a 80° (ver por favor Columna 2, líneas 43-46). De hecho, D2 hace más énfasis a la forma estructural de dicho raiser y a los tiempos de reacción en las secciones que al proceso que pudiera llevarse a cabo con dicho dispositivo.

En este sentido, respetuosamente nos permitimos decir que las razones expuestas por el señor examinador son el resultado de un análisis hindsight o retrospectivo, ya que partiendo de las características técnicas expuestas en la presente invención hace una búsqueda de anterioridades en donde se encuentra como rompecabezas, algunas de las características técnicas en cada documento pero que fallan en motivar a una persona medianamente versada en la materia para llevar de manera evidente a la presente solicitud dado que ninguno de tales documentos sugiere que se pudiera encontrar

alguna ventaja técnica de mejora selectiva en la producción de destilados medios, específicamente del aceite liviano de ciclo ALC –componente del diesel- cuando se agregan a la carga tradicional aceites de tipo vegetal a las condiciones de craqueo catalítico.

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,



SILVANA MARIA LÓPEZ DÍAZ

C.C. 22468787 de Barranquilla

T.P 147463 del CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

PROCESO PARA LA OBTENCION DE DESTILADOS MEDIOS MEDIANTE EL COPROCESAMIENTO DE ACEITES VEGETALES E HIDROCARBUROS EN UNA UNIDAD FCC CONVENCIONAL

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un proceso para la obtención de destilados medios mediante el tratamiento conjunto de hidrocarburos y aceites vegetales en una unidad de FCC convencional-

SECTOR TECNOLOGICO

Esta invención está relacionada con la conversión de aceites vegetales hacia destilados medios como el Diesel mediante su coprocesamiento con corrientes de origen petrolero en el proceso de ruptura catalítica fluidizada FCC. En la actualidad existe una necesidad de aumentar la productividad de los procesos de FCC, para lo cual se estudia el posible uso de materias primas alternativas como los aceites vegetales en combinación con corrientes de hidrocarburos.

Específicamente esta invención hace referencia al coprocesamiento del aceite vegetal con gasóleos de vacío, o crudo reducido o fondos desasfaltados DAO en una unidad FCC convencional, empleando un catalizador comercial. La materia prima de origen fósil es inyectada al reactor de flujo ascendente ("riser" en inglés) en el punto tradicional, mientras que el aceite vegetal es inyectado en un punto superior, donde las condiciones son de menor severidad que favorecen la conversión en destilados medios.

ESTADO DEL ARTE

Una alternativa económica para la producción de biocombustibles es el uso de la capacidad disponible de unidades convencionales de una refinería, mediante el coprocesamiento de aceites vegetales con corrientes de hidrocarburos convencionales de origen fósil como los gasóleos de vacío VGO. La demanda creciente de Diesel y la disminución del crecimiento de la demanda de gasolina ha llevado a la búsqueda de métodos en los que la carga tradicional a estas unidades como los gasóleos de vacío VGO se pueda combinar con otras fuentes de hidrocarburos, como los aceites vegetales, para obtener Diesel.

La literatura técnica ha reportado el procesamiento de aceites vegetales en el proceso FCC desde hace varios años ^{1, 2, 3}. En vista de la disponibilidad limitada de este recurso renovable con respecto a los gasóleos VGO del petróleo, en la mayoría de las propuestas el aceite vegetal se procesa mezclado previamente con los VGO para ser convertido a las condiciones típicas del proceso.

La patente WO2007/064014 describe la conversión de aceites vegetales mezclados con hidrocarburos convencionales produciendo principalmente GLP, gasolina de buena calidad, gases y una alta producción de coque. Al parecer los aceites presentan una mayor reactividad que los VGO a las condiciones del proceso, lo cual ha llevado a pensar que la mejor aplicación de esta materia prima en el proceso FCC es en la producción de olefinas livianas como el etileno y propileno, materias primas para la industria petroquímica.

La patente No. US 20070015947 propone la producción de estas olefinas en el proceso FCC a partir de materia prima renovable (aceite de canola, maíz, soya entre otros), el proceso

involucra una etapa de pre tratamiento que permite la remoción de contaminantes como metales alcalinos, que consiste en un contacto del alimento con resinas de intercambio iónico, lavado con una solución de ácido diluido o el paso a través de un medio poroso. La corriente pre tratada es alimentada a un proceso convencional de FCC. El estudio muestra los resultados del craqueo catalítico de aceite de soya a escala piloto, utilizando un catalizador comercial de FCC. La temperatura de reacción es de 538°C, con una relación catalizador/aceite de 3:1. Las condiciones de operación en el modo hacia olefinas fueron simuladas empleando temperatura de reacción 565°C y relación catalizador/aceite (C/O) de 10:1. Bajo estas condiciones se obtiene un incremento significativo en la conversión hacia C2, C3 y C4, disminuyendo la conversión a gasolina, aceite liviano de ciclo y carga no convertida, con un aumento en la producción de coque.

La patente US2009/0326293 reporta un proceso que combina la hidroconversión catalítica de triglicéridos obtenidos de aceites vegetales y grasas animales y el posterior craqueo catalítico del efluente líquido hidrotratado. El efluente líquido, corriente de hidrocarburos parafínicos lineales (principalmente nC₁₇-nC₁₈), es alimentado a un proceso de craqueo catalítico orientado a la conversión de olefinas de bajo peso molecular, principalmente etileno y propileno, con reducción en la producción de gasolina y minimización de la formación de sub productos no deseados como coque y gas combustible.

Una característica común de la conversión de aceites vegetales en el proceso FCC es su alta reactividad y la elevada generación de depósitos de coque sobre el catalizador. La patente US 2009/0026112 propone el uso de mezclas de hidrocarburos fósiles, específicamente corrientes altamente parafínicas como gasóleos de hidrocrackeo o corrientes del proceso Fischer Tropsch, y aceites vegetales. Las corrientes altamente parafínicas presentan muy poca formación de depósitos de coque. En el proceso FCC el coque depositado en el catalizador es eliminado mediante combustión con aire en la zona de regeneración. La energía producida y adsorbida por el catalizador en la zona de regeneración es empleada para las reacciones endotérmicas de rompimiento catalítico. Cuando la producción de coque en el proceso de ruptura es muy baja, es necesario compensarla mediante la inyección en el regenerador de una segunda corriente de hidrocarburos lo cual es no deseado en el proceso. En general los triglicéridos de los aceites vegetales en el proceso FCC presentan alta generación de coque y su uso mezclado con corrientes de bajo rendimiento en coque hace viable el proceso de ruptura catalítica. El estudio revela que este tipo de mezclas permite adicionalmente un incremento en las conversiones de olefinas de bajo peso molecular obtenidas. El estudio destaca que es necesario realizar el balance correcto entre los porcentajes de los componentes de la mezcla de alimento a la unidad FCC, con el fin de obtener las condiciones óptimas de operación de una unidad FCC y de la calidad de gasolina deseada.

Una segunda característica del procesamiento de aceites vegetales en el proceso FCC es su alta selectividad hacia gases y GLP, con una baja selectividad hacia productos líquidos. Sólo algunos trabajos reportados en la literatura de patentes apuntan a incrementar la selectividad hacia combustibles líquidos específicamente diesel a partir de la conversión de aceites vegetales en el proceso de ruptura catalítica. Al parecer, a las temperaturas del proceso, entre 490 y 565 °C, una buena parte del aceite se convierte rápidamente en gas seco y GLP mientras que las cadenas parafínicas más largas que duran más tiempo en contacto con el catalizador ciclizan hacia compuestos aromáticos, dando lugar a una gasolina aromática y a compuestos altamente aromáticos precursores de la formación de coque.

La selectividad de la reacción hacia destilados medios (componente del Diesel) es muy baja, dando lugar a un producto de muy mala calidad por sus altos contenidos de compuestos

aromáticos. En la Patente US007540952 se plantea el procesamiento de aceite de ricino con una alta selectividad a diesel mediante el uso de dos reactores independientes, alimentados uno de ellos con fracciones de petróleo típico como gasóleos de vacío y el otro con aceites vegetales. Los autores divulgan un proceso altamente selectivo hacia diesel. El primer reactor operado con gasóleo emplea una temperatura de reacción entre 490-650°C, un tiempo de contacto entre el alimento y el catalizador entre 2 y 8 segundos y una relación catalizador/alimento entre 4 y 10.

El segundo reactor alimentado con aceites vegetales, opera a condiciones menos severas, a temperaturas de reacción entre 350-400°C, un tiempo de contacto entre el alimento y el catalizador entre 0.5 y 2 segundos y una relación catalizador/aceite entre 1 y 4. Las pruebas realizadas a escala piloto usando aceite de ricino muestran mayores rendimientos a diesel (68.9%), comparado con un rendimiento de tan solo el 14.8% cuando se utilizó una mezcla de hidrocarburos tipo VGO y aceite de ricino.

DESCRIPCIÓN GENERAL DE LA INVENCION

Los aceites vegetales cuando son procesados a las condiciones típicas del craqueo catalítico, relaciones catalizador/carga (C/O) entre 6-8, temperatura de reacción entre 490 y 565°C, en presencia de catalizadores comerciales de FCC, presentan una mayor reactividad, con mayor producción de coque, gases y GLP que las cargas petroleras tradicionales como los gasóleos de vacío. A estas condiciones, los aceites vegetales producen muy pocos destilados medios, llegando incluso a ser muy inferiores a los observados con los gasóleos de vacío.

En la presente invención se propone un proceso que mejora selectivamente la producción de destilados medios, específicamente el aceite liviano de ciclo ALC (componente del diesel), cuando se agregan a la carga tradicional aceites vegetales a las condiciones del craqueo catalítico. En el proceso propuesto el gasóleo de vacío VGO es inyectado en el punto tradicional de inyección del reactor de flujo ascendente ("riser" en inglés), y luego aceite vegetal es inyectado en un punto superior en el reactor como lo indica la figura 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 corresponde a una unidad FCC convencional utilizada en la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El coprocesamiento de aceites vegetales en el proceso de ruptura catalítica con el objeto de obtener una mayor producción de destilados medios se consigue inyectando el aceite vegetal a la carga tradicional VGO en un punto que se encuentra por encima del punto de alimentación del reactor. Como se observa en la figura 1, el VGO se inyecta en la base del reactor 9 buscando aprovechar las mayores temperaturas del catalizador con el fin de asegurar la vaporización y conversión de la carga de origen fósil. Por su parte, el aceite vegetal se inyecta puro en un punto del reactor superior al punto de inyección del VGO, punto 10 en la figura 1, en donde se tienen menores condiciones de severidad, pero las más óptimas para promover la producción de destilados medios.

Bajo este esquema de proceso, el aceite vegetal es convertido por completo a condiciones de severidad diferentes a las del VGO. El VGO es puesto en contacto con un catalizador regenerado libre de coque el cual se encuentra a temperaturas entre 700 y 750 °C, donde es vaporizado y convertido hacia productos como GLP, gasolina, aceite liviano de ciclo ALC

//

(componente del diesel) y coque sobre el catalizador. Esta conversión del VGO hace que en el punto de inyección del aceite vegetal, las condiciones del reactor y el catalizador sean las indicadas para lograr su conversión total a destilados medios. El control de la reacción se hace fijando la temperatura de reacción entre 490 y 530 °C como la temperatura a la salida del "riser". Con este valor fijo el sistema de control de la unidad ajusta el flujo de catalizador regenerado requerido para suplir el consumo de calor de vaporización de la carga, el consumo de calor de las reacciones de ruptura catalítica y el consumo de calor por pérdidas por convección y radiación de toda la unidad.

La reacción se desarrolla sobre un catalizador cuyos sitios activos presentan una ligera deposición de coque, causada por el rompimiento inicial de la carga de VGO, por lo que su actividad esta levemente reducida en comparación con el catalizador proveniente del regenerador, y a una menor temperatura ocasionada por el consumo previo de calor durante la vaporización de la carga fósil y por las reacciones endotérmicas de craqueo del VGO.

En los procesos de FCC es necesario tener en cuenta que la mayoría de las reacciones ocurren en el primer 20% de longitud del mismo; por tanto, en el punto de inyección del aceite vegetal buena parte del proceso de ruptura catalítica del VGO se encuentra en su fase terminal. Así que el punto de inyección del aceite vegetal se debe ubicar por encima de éste primer 20% de longitud del reactor.

Por otra parte, experimentos de laboratorio demuestran que un catalizador con más de 2% en peso de coque presenta una alta concentración de sitios activos, lo cual significa una muy buena actividad para la conversión del aceite vegetal.

La ventaja primordial de realizar la reacción de rompimiento de los aceites vegetales a estas condiciones es la disminución de las reacciones de ciclización, precursoras de aromáticos y coque, gracias a la menor temperatura de reacción y menor tiempo de reacción en el reactor, pero principalmente gracias a la menor concentración de sitios activos obstruidos por la deposición de coque producido durante la conversión previa del VGO. Adicional a las ventajas anteriormente descritas la menor concentración de sitios ácidos sobre el catalizador disminuyen las reacciones de transferencia de hidrógeno con lo cual se incrementa la concentración de olefinas y se disminuye la formación de aromáticos, compuesto que disminuyen la calidad como diesel del ALC.

Los mejores resultados se tienen a mayores concentraciones de coque sobre el catalizador, esto ocurre cuando en lugar de VGO se procesan mezclas de VGO con fondos como crudos reducidos o fondos de vacío desasfaltado DAO, con mayores concentraciones de carbón conradson (CCR) en la carga. Es por tanto deseable que el co procesamiento de los aceites vegetales propuesto en esta invención se haga junto con cargas pesadas de altas concentración de CCR. Las corrientes de hidrocarburos se seleccionan de gasóleos de vacío, fondos de vacío desasfaltados y crudos reducidos. De igual forma, los aceites vegetales se seleccionan del grupo que consiste de aceite de palma, ricino, higuierilla o combinaciones de los mismos.

EJEMPLOS

Diferentes mezclas de gasóleo de vacío VGO y aceite de palma fueron evaluadas en una unidad piloto de FCC Davison DCR. Como catalizador se empleo un catalizador de equilibrio E-CAT comercial proveniente de una unidad industrial. La carga es puesta en contacto con el catalizador caliente proveniente del regenerador. La temperatura de reacción al igual que en una unidad industrial es controlada al final del reactor FCC. Las pruebas se

realizaron a diferentes relaciones catalizador/carga, el tiempo de reacción está muy cercano a 3 segundos. La conversión se define como la suma de los rendimientos en peso del hidrógeno, gas seco, GLP, Gasolina, ALC y coque.

Ejemplo 1. A continuación se presentan los resultados del craqueo de un VGO puro en una unidad piloto DCR (Davison Circulation riser) que opera en modo adiabático, con temperatura del catalizador regenerado de 720°C, temperatura de reacción de 530 °C y relación C/O de 6, condiciones bajo las cuales se simulan muy bien las condiciones de una unidad comercial que opera hacia máxima gasolina, es decir conversiones de la carga cercanas al 85% en peso. El VGO empleado en esta prueba contiene menos de 1 ppm de metales Ni+V, con un CCR menor a 0.3%,. Los rendimientos en productos a las condiciones antes mencionadas se describen en la Tabla 1.

Ejemplo 2. Una mezcla de VGO y 25% de aceite de palma es evaluada exactamente a las mismas condiciones del ejemplo 1. Los rendimientos a productos son presentados y comparados con los rendimientos del VGO en la tabla 1. Se puede observar como la presencia de un 25% de aceite vegetal incrementa substancialmente la reactividad de la carga, mayor conversión, incrementando la producción de metano, gas seco y GLP. De igual forma, se observa una disminución de los rendimientos en gasolina, ALC y carga no convertida.

	VGO	VGO + 25% PALMA
Conversión %w	85.5	88.5
H2	0.13	0.13
CH4	1.5	1.9
C2+C2=	3.6	4.6
GLP	15.3	18.2
NAFTA	43.2	42.4
ALC	16.8	15.3
Carga no convertida	14.5	11.5
COQUE	5.9	6.7

Tabla 1. Rendimientos planta piloto FCC (C/O=6, Temperatura reacción 530 °C) de VGO y mezcla VGO-25% de aceite de palma.

En la tabla 2 se presentan los rendimientos de aceite de palma obtenidos a partir de la prueba experimental de la mezcla VGO-aceite, descontando los rendimientos del VGO. Se puede observar de esta información como, a las condiciones severas del proceso de ruptura catalítica, el aceite de palma presenta una conversión superior a la del VGO en 13 puntos, con una selectividad hacia GLP muy superior a la observada con un VGO pero con una selectividad hacia combustibles (gasolina y ALC) también muy por debajo de los observados en un VGO. Los rendimientos de coque del aceite de palma son casi 66% superiores a los del VGO.

13

	VGO	PALMA
Conversión	85.5	97.6
H2	0.13	0.13
CH4	1.5	3.1
C2+C2=	3.6	7.6
GLP	15.3	26.8
NAFTA	43.2	40.1
ALC	16.8	10.7
Carga no convertida	14.5	2.4
COQUE	5.9	9.1

Tabla 2. Rendimientos planta piloto del VGO y aceite de palma calculado a partir de los rendimientos de la mezcla VGO-aceite de palma 25%w.

Ejemplo 3. Una mezcla de VGO y 25% de aceite de palma es evaluada a una menor temperatura (510 °C) con el fin de simular una operación comercial hacia destilados medios con objetivo ALC, es decir conversiones del gasóleo cercanas al 80%. En la tabla 3 se presentan los rendimientos del gasóleo puro a estas condición y los rendimientos del aceite obtenidos luego de restar los rendimientos del gasóleo a los resultados obtenidos de la mezcla VGO-aceite de palma.

	VGO	PALMA
Conversión	79.3	98.8
H2	0.11	0.07
CH4	1.6	2.6
C2+C2=	3.9	7.6
GLP	12.2	23.5
NAFTA	40.1	43.6
ALC	18.5	15.4
Carga no convertida	20.7	1.15
COQUE	4	6.1

Tabla 3. Rendimientos planta piloto del VGO y del aceite de palma calculado a partir de la mezcla VGO- aceite de palma a menores condiciones de severidad.

De esta información se destaca cómo, aunque la conversión del VGO disminuye en 6 puntos, la disminución en la conversión del aceite de palma es muy baja o casi nula. Aunque los rendimientos de gasolina y GLP del aceite de palma se incrementan, los de ALC aún son muy inferiores a los obtenidos por la conversión del VGO. De esta información se puede concluir que aún a condiciones de severidad baja, el aceite de palma mezclado con VGO e inyectado en el punto tradicional de la carga presenta una selectividad hacia destilados medios, específicamente diesel, muy baja, favoreciéndose la producción de coque, gases y GLP.

Ejemplo 4. Con el fin de simular la inyección en el reactor tipo “riser” del aceite de palma puro en un punto superior al punto tradicional se realizaron pruebas en un microreactor de lecho fluidizado ACE, el cual simula muy bien las condiciones del reactor tipo “riser”.

✓

Las pruebas fueron realizadas con catalizador regenerado y mezclas VGO – aceite de palma simulando el punto tradicional de inyección de la carga, experimento de referencia (punto 9, figura 1). Para simular un punto de inyección superior se empleó un catalizador gastado (con coque) y temperaturas inferiores de reacción. Las corridas se hicieron empleando relaciones catalizador/aceite altos para casos en donde la disponibilidad del aceite está entre un 10 y un 30% de la carga total de una unidad industrial de ruptura catalítica.

En la tabla 4 se presentan los rendimientos del aceite de palma cuando es mezclado con el VGO e inyectado en el punto tradicional de la carga (punto 9, figura 1), y los rendimientos del aceite puro convertido simulando el punto de inyección 10 (ver figura 1). El catalizador con coque es obtenido de las pruebas del ejemplo 1.

	PALMA	PALMA
Temperatura reacción	530°C	510°C
Relación C/O	7	20
Coque inicial en Catalizador %w	0.0	0.75
Condición carga	Mezclado con VGO	Puro
Punto de Inyección (figura 1)	9	10
Conversión	98.0	91.1
H2	0.0	0.04
Gas Seco	2.9	0.9
GLP	22.4	10.8
NAFTA	60.3	46.2
ALC	3.5	29.1
Carga no convertida	2.0	8.9
COQUE	8.9	4

Tabla 4. Rendimientos ACE del aceite de palma inyectado en tres puntos diferentes de un reactor tipo “riser y co procesado con un VGO.

Los resultados de la tabla 4 muestran los beneficios de inyectar el aceite puro en el (punto 10, figura 1) de admisión de carga con respecto a los que se obtienen mezclado con el VGO en el punto de inyección tradicional (punto 9, figura 1). Se destaca la disminución en la producción de gas seco, y el incremento apreciable de más de 25 puntos en la producción del ALC.

Ejemplo 5. Las condiciones del siguiente experimento son iguales a las del ejemplo 4 salvo que el catalizador gastado empleado contiene una mayor concentración de coque. El catalizador es obtenido a partir de la conversión de DMO (fondo de vacío de metalizado con un CCR=5%) sobre el catalizador regenerado, con esta carga se produce un catalizador con mayor contenido de coque 2,2,% w. En la tabla 5 se presentan los rendimientos ACE simulando la conversión del aceite de palma mezclado con VGO en el punto de inyección 9 (figura 1) con catalizador regenerado (experimento de referencia), y el aceite de palma puro convertido sobre el catalizador gastado (coque 2.2.%w) a dos temperaturas diferentes.

	PALMA	PALMA
Temperatura reacción	530°C	510°C
Relación C/O	7	20
Coque inicial en Catalizador	0.0	2.2
Condición carga	Mezclado con VGO	Puro
Punto de Inyección	9	10
Conversión	98.0	92.4
H2	0.0	0.04
Gas Seco	2.9	0.8
GLP	22.4	7.6
NAFTA	60.3	41.4
ALC	3.5	36.7
Carga no convertida	2.0	7.6
COQUE	8.9	5.9

Tabla 5. Rendimientos ACE del aceite de palma inyectado en tres puntos diferentes de un reactor tipo “riser y co procesado con una carga de origen fósil que contiene fondos del barril.

En la tabla 6 se presenta el análisis PIANO de la nafta producto del experimento anterior. De esta tabla se puede observar como los compuestos parafinicos, isoparafinicos, y olefinicos se incrementan para los experimentos que simulan los puntos de inyección 10 (figura 1), y por el contrario los compuestos aromáticos disminuyen. Estos permiten concluir que el aceite de palma inyectado en el punto10 da lugar a productos líquidos menos aromáticos lo cual tiene como consecuencia un menor octano en la gasolina pero un mayor cetano en el ALC producto.

	VGO	PALMA	PALMA
Punto Inyección	9	9	10
Temperatura de reacción °C	530	530	510
Coque/catalizador %	0	0	2.2
Paraffin	1.8	2.1	4.2
I-Paraffins	10.6	12.7	20.8
Aromatics	74.9	69.1	48.5
Naphthalenes	1.8	1.8	2.1
Indenes	2.4	2.2	5.0
Naphthenes	5.0	6.0	8.8
Olefins	3.1	5.8	8.7
Unidentified	0.3	0.2	1.9

Tabla 6. Análisis PIANO de las naftas producto de la conversión del aceite de palma en tres puntos de inyección diferente.

16

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la obtención de destilados medios a partir de aceites vegetales en un reactor de ruptura catalítica FCC convencional, caracterizado porque comprende la etapa de inyección del aceite vegetal a la carga tradicional VGO en un punto que se encuentra por encima del primer 20 % de longitud del reactor, en donde la temperatura de reacción se encuentra entre 490 y 530 °C
2. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque las corrientes de hidrocarburos se seleccionan de gasóleos de vacío, fondos de vacío desasfaltados y crudos reducidos.
3. El proceso de la reivindicación 1 caracterizado porque la corriente de hidrocarburos es inyectada en al punto normal de alimentación de la torre FCC.
4. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque las condiciones de reacción son las mismas empleadas para el procesamiento de las corrientes de hidrocarburo puras.
5. El proceso de la reivindicación 1, caracterizado porque el aceite vegetal se selecciona del grupo que consiste de aceite de palma, ricino, higuierilla o combinaciones de los mismos.

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con un proceso para la obtención de destilados medios mediante el tratamiento conjunto de hidrocarburos y aceites vegetales en una unidad de FCC convencional-

FIGURAS

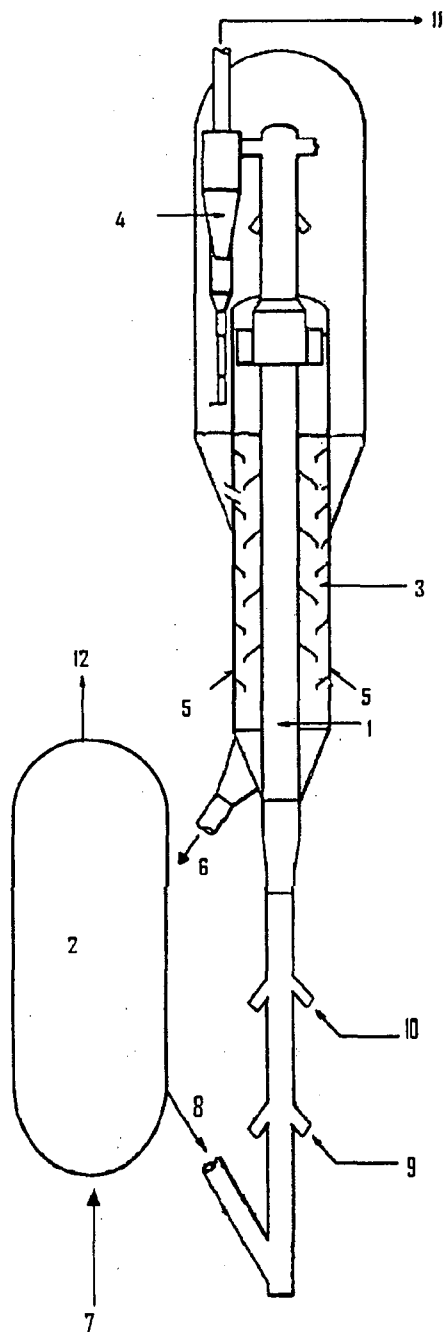


Figura 1