

140

**Clarke, Modet & C<sup>o</sup>**

COLOMBIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-123107- -00002-0000

Fecha: 2007-09-04 16:08:48 Dep. 2020 NUECREACION  
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI  
Act. 538 PETICION Folios: 2

SEÑORES  
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES  
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO  
E. S. D.

REF

EXPEDIENTE No: **06123107** ✓  
SOLICITANTE : KELLOGG BROWN & ROOT, LLC  
TITULO: ACEITE PESADO Y MEJORAMIENTO DE ASFALTO  
FECHA SOLICITUD : DICIEMBRE 06, 2006

**ASUNTO: SOLICITUD ESTUDIO DE FONDO**

DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la Sociedad solicitante, por el presente escrito atentamente solicito a Usted que habiéndose surtido la publicación de la presente solicitud, en la Gaceta de la Propiedad Industrial No.578 de fecha Julio 31 de 2007 y se proceda con el estudio de Fondo.

Para tal fin me permito anexar la tasa correspondiente.

Agradezco continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,

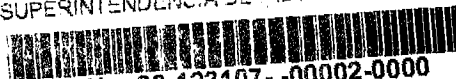
DILIA RODRÍGUEZ D'ALEMAN  
C.C. 41.654.882 Bogotá

P-852

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. \_\_\_\_\_

41

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 06-123107-00002-0000

Fecha: 2007-09-04 16:08:48 Dep. 2020 NUECREACIONE  
Tr. 11 PATENTE Y II Eve: 378 FASE NACIONAL I  
Act. 538 PETICION Folios: 2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 07 - 66,174  
FECHA : AGOSTO 15 DE 2007

\*\*\*\*\* CONSIGNACION \*\*\*\*\*

| DEPOSITANTE               | TIPO PAGO    | BANCO         | CUENTA      | No. PAGO | FECHA PGO  | Vr. PAGO      |
|---------------------------|--------------|---------------|-------------|----------|------------|---------------|
| CLARKE MODET Y CO. COLOMB | CONSIGNACION | BANCO POPULAR | 050-00110-6 | 67350785 | 15/08/2007 | 15,566,000.00 |

\*\*\*\*\* CONCEPTO \*\*\*\*\*

| CANT. | RENTISTICO              | CONCEPTO                              | TOTAL CONCEPTO |
|-------|-------------------------|---------------------------------------|----------------|
| 1     | 50005-01-01 SOLICITUDES | 112 PTC CAP-I EXAMEN DE PATENTIBILIDA | 404,000.00     |
|       |                         | TOTAL :                               | \$ 404,000.00  |

SON: CUATROCIENTOS CUATRO MIL PESOS

852

RESPONSABLE : \_\_\_\_\_

**DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES**

RADICACIÓN EXPEDIENTE No. 06-123107

EL EXTRACTO DE LA PRESENTE SOLICITUD DE **PATENTE DE INVENCION**

FUE PUBLICADO EN LA GACETA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL No **578** DE

FECHA **31 DE JULIO DE 2007** EL TÉRMINO HÁBIL SEÑALADO POR LA LEY

EXPIRA EL **26 DE OCTUBRE DE 2007**

NOTA: Dentro del plazo de los seis (6) meses siguientes a partir de la fecha de publicación en la gaceta de Propiedad Industrial, deberá solicitar y cancelar el examen de patentabilidad so pena de que la solicitud caiga en abandono, de acuerdo con lo establecido en el Artículo 44 de la Decisión 486/2000.

SE PRESENTARON OPOSICIONES POR PARTE DE TERCEROS.

SI \_\_\_\_\_ NO   X



US005192421A

# United States Patent [19]

Audeh et al.

[11] Patent Number: 5,192,421

[45] Date of Patent: Mar. 9, 1993

- [54] **INTEGRATED PROCESS FOR WHOLE CRUDE DEASPALTING AND ASPHALTENE UPGRADING**
- [75] Inventors: Costandi A. Audeh; Lillian A. Rankel, both of Princeton, N.J.
- [73] Assignee: Mobil Oil Corporation, Fairfax, Va.
- [21] Appl. No.: 685,758
- [22] Filed: Apr. 16, 1991
- [51] Int. Cl.<sup>5</sup> ..... C10C 3/00; C10G 7/00; B01D 3/00
- [52] U.S. Cl. .... 208/309; 208/86; 208/92; 208/347; 208/41
- [58] Field of Search ..... 208/309, 41, 347, 86, 208/92

- [56] **References Cited**
- U.S. PATENT DOCUMENTS**
- |           |        |                 |         |
|-----------|--------|-----------------|---------|
| 3,637,483 | 1/1972 | Carey           | 208/86  |
| 3,975,396 | 8/1976 | Bushnell et al. | 208/309 |
| 4,434,023 | 6/1984 | Lutz            | 208/96  |

## OTHER PUBLICATIONS

*Metal Complexes in Fossil Fuels*, R. H. Filby and Jan Branthauer, eds., 1986, pp. 220 and 222.

*The Role of Trace Metals in Petroleum*, T. F. Yen, "Chemical Aspects", pp. 23 & 25.

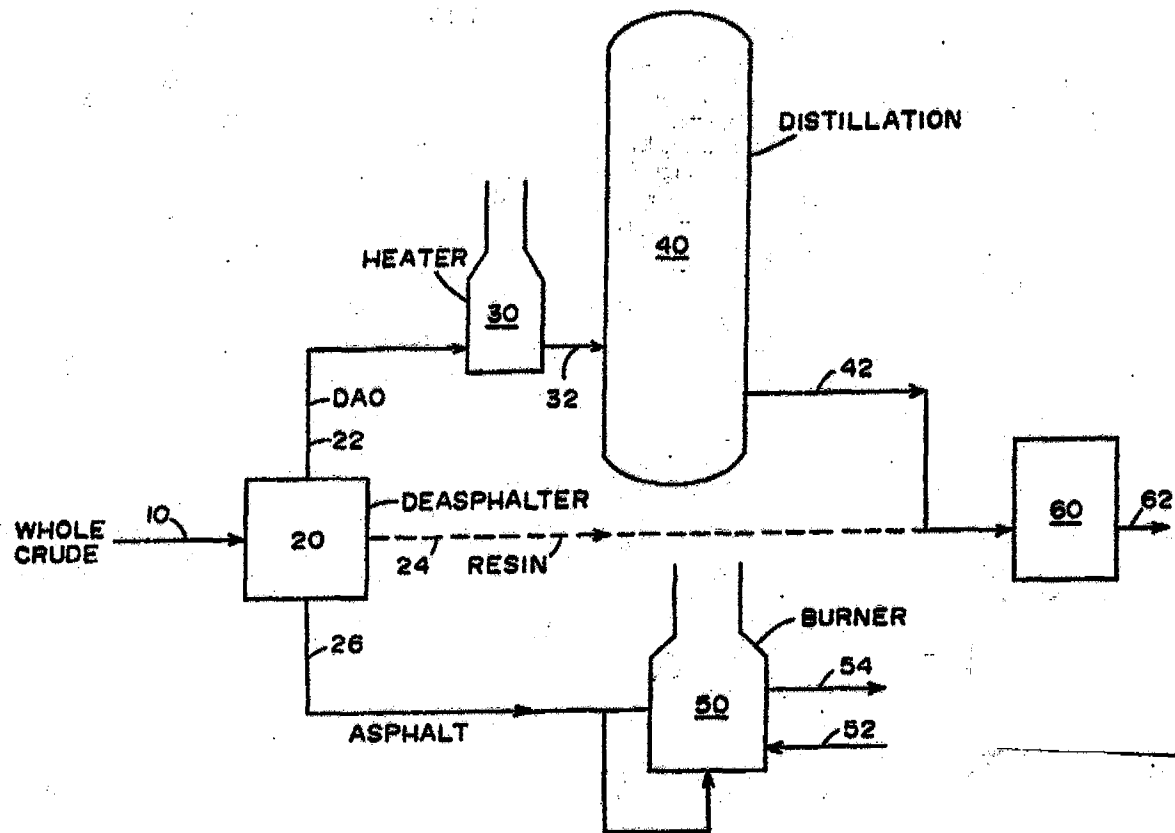
"Degradation of Metalloporphyrins in Heavy Oils Before and During Processing", Lillian Rankel, 1987, American Chemical Society, pp. 257-264.

*Primary Examiner*—Theodore Morris  
*Assistant Examiner*—P. L. Hailey  
*Attorney, Agent, or Firm*—Alexander J. McKillop; Malcolm D. Keen; Richard D. Stone

[57] **ABSTRACT**

Deasphalting heavy, asphaltic crudes before significant thermal treatment, even mild treatment which is inherent in, e.g., vacuum distillation, produces deasphalted whole crude with a reduced soluble metal content. This process is especially effective for preparing feedstocks for catalytic cracking units from heavy crudes containing large amounts of Ni and V which are porphyrin coordinated, and which are thermally unstable.

11 Claims, 1 Drawing Sheet



# INTEGRATED PROCESS FOR WHOLE CRUDE DEASPHALTING AND ASPHALTENE UPGRADING

## BACKGROUND OF THE INVENTION

1. Field of the Invention  
This invention is concerned with upgrading heavy crude oil. It is particularly concerned with desasphalting whole crude, before any high temperature thermal processing, to produce a desasphalted crude with a reduced metal content.

2. Description of the Prior Art  
The world's supply of light sweet crudes has greatly diminished in recent years. Refiners have been forced to deal with ever heavier crudes, containing significantly more metals, while still producing a full spectrum of products. Much of the problem of upgrading these heavier stocks is due to the presence of so much metal, usually nickel and vanadium. The presence of large amounts of these metals presents a formidable upgrading challenge. Some of the worst of these materials are "heavy crudes" while almost as bad are somewhat lighter crudes which contain less asphalt, but even more metal. Each type of resource will be briefly reviewed.

## HEAVY CRUDES

Extensive reserves of petroleum in the form of so-called "heavy crudes" exist in a number of countries, including Western Canada, Venezuela, Russia, the United States and elsewhere. Many of these reserves are located in relatively inaccessible geographic regions. The United Nations Institute For Training And Research (UNITAR) has defined heavy crudes as those having an API gravity of less than 20, suggesting a high content of polynuclear compounds and a relatively low hydrogen to carbon ratio. The term "heavy crude" whenever used in this specification, means a crude having an API gravity of less than 20. In addition to a high specific gravity, heavy crudes in general have other properties in common, including a high content of metals, nitrogen, sulfur and oxygen, and a high Conradson Carbon Residue (CCR). The heavy crudes generally are not fluid at ambient temperatures and do not meet local specifications for pipelineability. It has been proposed that such crudes resulted from microbial action which consumed alkanes, leaving behind the heavier, more complex structures which are now present.

A typical heavy crude oil is that recovered from the tar sands deposits in the Cold Lake region of Alberta in northwestern Canada. The composition and boiling range properties of a Cold Lake crude (as given by V.N. Venkatesan and W.R. Shaw, J. Canad. Pet. Tech., page 66, July-August 1966) is shown in Table A.

## HIGH METAL CONTENT CRUDES

Although considerably lighter than the "heavy crudes" the high metal content crudes, such as the Mayan, present similar processing hurdles. The high metal crudes are those which are difficult to process by conventional catalytic methods, such that at least the highest boiling portions of these crudes are thermally upgraded by coking or visbreaking. Generally the heaviest fractions, which contain most of the metal, are separated from the lighter fractions by fractionation or vacuum fractionation, to recover a gas oil or vacuum

gas oil and lighter fractions which, with difficulty, can be upgraded catalytically.

Unfortunately, the lighter fractions obtained from high metal crudes still contains large amounts of metals. Although the gas oil and vacuum gas oil fractions can be upgraded in, e.g., an FCC, the metals content of such gas oils is so high that some form of metals precipitation, or hydrotreating of the feed to remove metals, is usually necessary.

The process of the present invention is directed at upgrading these difficult to treat resources. The most unifying concept of the heavy feeds contemplated for use herein is the asphaltic nature of the crudes, and the fact that they contain such large amounts of materials which are difficult to fractionate without resort to vacuum fractionation. In general, a majority of the whole crude will boil above 950 F, and frequently a majority by weight will boil above 950 F, 1800 F, 1050 F or even higher temperatures.

The metals rich crudes contemplated for use herein will usually contain more than 5 wt % Conradson Carbon Residue (CCR), and frequently will contain more than 10 wt % CCR, and even in excess of 15 wt % CCR, on a whole crude basis.

These heavy oils contain fairly large amounts of metal, typically more than 5 wt ppm Ni, and many times more than 7.5 ppm Ni, and even in excess of 10 ppm Ni, on a whole crude basis. Vanadium is also usually present in large amounts, typically in excess of 25 wt ppm, and with many having more than 40 wt ppm V, and some in excess of 50 wt ppm V, on a whole crude basis. Many crudes usually contain more than 10 wt % CCR, and in excess of 50 ppm Ni and more than 250 ppm V. Cold Lake crudes contain similar amounts of CCR, and even more Ni, though somewhat less V, typically around 150-200 ppm V.

Much of the metals content of the crude is associated with the asphaltic fraction. Asphaltenes are difficult to characterize because they are not defined by a discrete set of compounds, but rather by the behavior of these compounds in various solvents.

We studied these materials extensively, and realized that not only were these complex materials hard to characterize, they were unstable. Metalloporphyrins and petroporphyrins can react at high temperatures with H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub>. Extensive experiments were done with heavy metalloporphyrins and porphyrin model compounds at high temperatures in the presence of H<sub>2</sub> and/or H<sub>2</sub>S in laboratory experiments conducted over periods ranging from 1-7 days, and based on some fixed bed experiments at LHSV's ranging from 0.5 to 0.500. See reactions of metalloporphyrins and petroporphyrins with H<sub>2</sub>S and H<sub>2</sub> L.A. Rashed preprint, *Pet. Dis. Am. Chem. Soc.*, Vol. 26, 689-698, August 1981.

Although the complexity and thermal reactivity of metalloporphyrins are generally known, but no one has used this knowledge to devise a better way to process these heavy, metals rich crudes. The magnitude of the problem can be best appreciated by considering some representative high metal crudes. A heavy oil (a Cold Lake crude, Lower Grand Rapids) and a topped Mexican heavy crude (Mayan 650 F + Primary Production) are shown below. The similarities are evident.

| TABLE A<br>PROPERTIES OF 650 F. FRACTIONS |       |           |
|-------------------------------------------|-------|-----------|
|                                           | Mayan | Cold Lake |
| % C                                       | 84.0  | 83.8      |

TABLE A-continued

| PROPERTIES OF 650 F. FRACTIONS |       |           |
|--------------------------------|-------|-----------|
|                                | Mayan | Cold Lake |
| H                              | 10.4  | 10.3      |
| N                              | 0.66  | 0.44      |
| O                              | 0.97  | 0.81      |
| S                              | 4.7   | 4.68      |
| CCR                            | 13.3  | 12.1      |
| % C <sub>1</sub> -asphaltene   | 15.5  | 15.0      |
| % C <sub>2</sub> -asphaltene   | 18    | 17        |
| V                              | 372   | 175       |
| Boiling Range:                 |       |           |
| 75-400 F.                      | 0.62  | 1.3       |
| 400-500 F.                     | 21.7  | 13.2      |
| 500-650 F.                     | 19.0  | 23.7      |
| 650-1000 F.                    | 58.71 | 53.8      |
| 1000 F. +                      |       |           |

Cold Lake crude does not meet local (Canadian) pipeline specifications. This crude is a solid at 38°C (100°F). It is difficult to upgrade locally at the production site, because of the high metals and CCR values.

The progressive depletion and rising cost of high quality crudes has created a need for a way to reconvert heavy crudes to pipelineable syndicates, preferably in a way that will not make downstream processing steps more difficult. Such technology would augment the supply of available crude, and would make it possible for refiners to blend such syndicate with more conventional feed for catalytic cracking and hydrocracking.

A number of methods have been proposed for decreasing the viscosity of a heavy crude oil to improve its pumpability. These include diluting with a light hydrocarbon stream, transport by heated pipeline, and using various processing options including fractionation, visbreaking, coking and asphaltizing. With most heavy crudes, conventional visbreaking or conventional desasphalting alone cannot give sufficient viscosity reduction. Fractionation, to concentrate the lighter portions of the whole crude are somewhat effective, but the fractionation itself changes the crude, causing metals to migrate into lighter fractions of the crude. The gas oil or vacuum gas oil fractions obtained by fractionation are believed to be more contaminated with metal than not the cases. The problem is most noticeable when attempts are made to catalytically desasphalt gas oils or vacuum gas oils derived from heavy crudes.

We have now discovered a way to improve the demetalation efficiency of desasphalting processes. We can significantly decrease the metal content of gas oil and vacuum gas oil fractions, and consequently improve the efficiency of downstream catalytic processes which upgrade these fractions by reversing some of the conventional processing step for these heavy, metals containing crudes.

We discovered that reversing conventional processing steps, and desasphalting before fractionation or any severe thermal treatment of the crude, produced lower metal gas oil and vacuum gas oil product fractions than the reverse processing sequence.

## BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

Accordingly, the present invention provides a process for recovering desulfurized hydrocarbon product from an asphaltic crude comprising at least 40 volume % nondistillable residue at conventional distillation conditions including a temperature and a residence time and containing thermally unstable, high boiling, metal containing compounds having a boiling range or solubility such that at least a majority of said unstable metal containing compounds are present in said non-distillable residue and wherein the temperature and residence time of conventional distillation are sufficient to thermally convert said unstable metal compounds to stable metal containing compounds having a lower boiling range or increased solubility in distilled hydrocarbons, characterized by desasphalting the asphaltic crude in a desasphalting means to produce a desasphalted oil with a reduced asphalt content relative to the feed and heating the desasphalted crude to temperature in excess of 500°F. In a downstream refinery process.

In another embodiment, the present invention provides a process for preparing, by distillation from an asphaltic whole crude, in a conventional crude distillation means operating at conventional crude oil distillation conditions including a distillation temperature and distillation residence time to produce a Phisolized Cyclic Cracking (FCC) unit feed comprising gas oil and vacuum gas oil fractions, said crude containing at least 50 volume % nondistillable residue at conventional distillation conditions and having more than 20 ppm nickel and 20 ppm vanadium present in the form of thermally unstable, high boiling, Ni and V containing compounds having a boiling range or solubility such that at least a majority of said unstable Ni and V containing compounds are present in said non-distillable residue fraction and wherein said temperature and residence time of conventional distillation are sufficient to thermally convert said unstable Ni and V compounds to stable Ni and V containing compounds having a lower boiling range or an increased solubility in distilled hydrocarbons, characterized by desasphalting the asphaltic crude in a desasphalting means to produce a desasphalted crude having a reduced asphalt content and less than 50% of the thermally unstable Ni and V compounds, and distilling the desasphalted crude to produce at least one hydrocarbon fraction selected from the group of gas oil and vacuum gas oil boiling range hydrocarbons to produce a feed for an FCC unit.

In a more limited embodiment the present invention provides in a process for preparing a desasphalted oil for a catalytic cracking unit by distilling an asphaltic crude to produce a residuum fraction with an increased asphalt content, desasphalting the residuum fraction to produce a desasphalted residuum fraction, the improvement comprising desasphalting the asphaltic crude prior to distillation to produce a desasphalted whole crude having gas oil and a vacuum gas oil boiling range fractions and fractionating said desasphalted oil charge to produce a gas oil or vacuum gas oil boiling range fraction for use as feed to a catalytic cracking unit.

In practice, the whole crude is subjected to one, and usually several stages of distillation at increasingly higher temperatures to recover lighter components. In theory, the metals in the feed should remain in the bottoms or residual fractions with the overhead fractions having much reduced metals content. In practice, this is not the case. The problem is most noticeable when attempts are made to catalytically desasphalt gas oils or vacuum gas oils derived from heavy crudes.

We have now discovered a way to improve the demetalation efficiency of desasphalting processes. We can significantly decrease the metal content of gas oil and vacuum gas oil fractions, and consequently improve the efficiency of downstream catalytic processes which upgrade these fractions by reversing some of the conventional processing step for these heavy, metals containing crudes.

# **BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING** The Figure is a simplified process flowchart of a preferred embodiment.

## **DETAILED DESCRIPTION**

The present invention requires an unusual crude charge, one severely contaminated with metals and which contains large amounts of asphaltic and/or non-distillable. The heavy crude is despatched to a refinery rather than after any thermal processing step which would break down metalloporphyrins and make them more soluble in the lighter fractions of the crude. Even conventional distillation of these heavy crude materials can be too much thermal treatment. The crude feedstocks, despatching, thermal treatments to be avoided, and product properties will each be reviewed in greater detail after an overview of the process presented in conjunction with a review of the Figure.

The Figure is a simplified flow diagram, and most of the conventional equipment such as pumps and valves is not shown.

A whole crude is charged via line 18 to despatching means 20. Solvent circulation is conventional, and not shown, but will be mentioned briefly. A light, generally aliphatic solvent is added in atmospheric and at conditions sufficient to respect precipitate most of the asphalt and much or little of the resins. Solvent is recovered, either by flashing means, or solvent recovery columns within the despatching means 20, or may be recovered from various liquid fractions, e.g., some or all of the solvent can be left with the despatched oil and eventually recovered from a downstream fractionation means and recycled.

The despatching means must produce an asphalt residue, which is removed via line 26, after a despatched oil fraction (DAO) which is recovered via line 22. A separate resin fraction may be recovered via line 24, or conditions within the despatching means 20 may be adjusted so that most of the resin is removed with the DAO in line 22.

DAO is charged via line 22 to heater 34, which may be a conventional crude column furnace, or may be operated at somewhat higher severity and perform some visbreaking. The DAO in line 22 is free of thermally unstable metal rich compounds, which were separated with the asphalt. The DAO may be heated directly without causing migration of metals into the distillable fractions recovered therefrom. The heated DAO is then charged via line 32 to distillation column 40 for recovery of conventional product fractions. The business fraction is withdrawn via line 42 and may be mixed with one or more relatively produced or imported solvent fractions and sent as a syn-crude via pipeline to a remote refinery. In the embodiment shown, the despatched fraction from the column 40 is recovered via line 42, and mixed with a resin fraction 24 and charged to an upgrading means 60 to produce a catalytically or thermally upgraded product via line 62. The upgrading may be catalytic, e.g., catalytic cracking or hydrocracking or hydrotreating, or thermal, e.g., visbreaking. Usually thermal processing such as visbreaking or coking will be preferred at remote sites.

The asphalt fraction produced via line 26, preferably after solvent recovery, will usually be burned in heater 50 to make steam. Boiler feed water is added via line 52 and heated to produce steam which is removed via line 54 usually for injection into the ground to produce more

heavy oil, or to drive turbines. Some of the asphalt may also be burned as fuel in heater 34 or other heaters not shown.

The units can be relatively small size, sold mounted units with capacities perhaps as low as 10 barrels a day of whole crude at a remote site. Production from multiple wells can be gathered and treated in a larger central processing plant, having much higher capacity, usually in excess of 100 barrels per day.

## **FEEDSTOCKS**

The feedstocks contemplated for use herein are whole crudes which contain a high proportion of residual oil, and preferably those heavy crudes which contain at least 50 wt % atmospheric resid. By this is meant that in a distillation operation conducted at atmospheric pressure, more than 50% of the feed to the distillation column would normally be recovered as residual fraction, i.e., remain a liquid at atmospheric pressure at the column bottom temperature. Attempts to operate the distillation column at higher temperature would cause thermal cracking.

In conceptual terms, for purposes of understanding the present invention, the crude may be considered a complex mixture of hydrocarbons, most of which are thermally stable and some of which are not. Many discrete compounds that contain carbon, hydrogen and heteroatoms such as nitrogen, oxygen and sulfur upon heating do not undergo structural changes. In contrast, the asphaltenes undergo structural changes upon heating to temperatures encountered in many distillation columns. Thus most of the crude is thermally stable, while fractions of it, these fractions which contain the most metal, are not. The crude may be considered as containing three components:

1. Light soluble components
2. Asphaltenes
3. Asphaltenees

The soluble components include all of the light components of the crude, and the heavier components which are readily soluble in aliphatic solvents. Asphaltenes are generally insoluble in aliphatic solvents. The asphaltene fraction from a whole heavy crude will contain almost all of the metals, while the asphaltene fraction is removed from the asphaltenees. The asphaltenees are generally soluble in aliphatic solvents, depending on despatching conditions.

The heavy crudes contemplated for use herein have very little light components boiling below 650 F, and an abundance of 650 F + material and asphaltenes.

In general terms, the whole crudes contemplated for use herein will have a 50 wt % boiling point, at atmospheric pressure, in excess of 1000 F. Frequently, the 40%, or even at 30 volume % boiling point of such crudes will exceed 1000 F, i.e., be considered non-distillable.

The whole crudes contemplated for use herein must be asphaltic in nature. Most heavy crudes are asphaltic in nature and few are not. By asphaltic is meant we mean a low API gravity of less than 50 for the whole crude and less than 20 API gravity for the 650 F + fraction. Asphaltic means a high proportion of asphaltic and aromatic components with low paraffin content.

These whole crudes would have a CCR content in excess of 10 wt %, a pentane insoluble asphaltene content of at least 10 wt % (using 101 pentamethyl). Many of the heavy crudes have a specific gravity above 0.9. The 650 F + fraction of some heavy crudes is so heavy

that the specific gravity is above 1.0 (has an API gravity of less than 10) and would sink, rather than float, in water. More than 25% of the crude will have a boiling range above 1000 F.

The whole crudes contemplated for use in the present invention will contain large amounts of metals such as nickel and vanadium, much, and usually most of which, are coordinated by porphyrin or "porphyrin like" structures. These porphyrins, or "porphyrin like" structures, coordinate Ni and V, in complex aromatic structures, that are asphaltic in nature. These porphyrins undergo degradation reactions which disrupt the aromaticity of the porphyrin rings and transfer metal-coordinated porphyrin or metalloporphyrins into metal-coordinated polycyclic species. More details on such heavy crudes, and porphyrin degradation reactions, are provided in Degradation of Metalloporphyrins in Heavy Oils Before and During Processing, L. A. Banks, Foster, ACS Symposium Series No. 244, Chapter 16, (ACS, 1981) ed. K. H. Pyle and J. F. Brannover, which is incorporated herein by reference.

As an example of the reactivity of the porphyrin, when an Arab Heavy crude is distilled to produce a vacuum resid, 90% of the metalloporphyrins are degraded. It is believed that denaturation occurs through sequential hydrogenation of the peripheral double bonds, then by fragmentation of the ring and metal removal. H<sub>2</sub>S can also add to double bonds and may aid in ring saturation. FIG. 4 of the Ref. paper on Degradation of Metalloporphyrins presents some routes for porphyrin ring degradation by H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>S. These degraded porphyrin species are more soluble in light hydrocarbons than the original porphyrin.

The net effect is that metals in the asphaltic fraction (Ni and V which are porphyrin coordinated), after thermal treatment change and are more soluble in lighter fractions, such as the gas oil and vacuum gas oil fractions. It is believed that the porphyrin, in the whole crude, are aromatic and like to stack, thereby increasing apparent molecular weight. See Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Scientific Publishing Co., E. Y. 1973, E. M. Smith editor, which is incorporated herein by reference. Once the porphyrin is thermally degraded, and the aromatic structure of the porphyrin disrupted by thermal treatment, stacking is no longer favored and increased solubility, and reduced apparent molecular weight occurs. Although we are confident that our conceptual model of metals rich heavy crudes is correct, it is not very helpful to a crude buyer or refinery designer, because standardized test methods have not yet been developed to measure porphyrin degradation during distillation. While visible spectra, copy can be used as an expert, in practice most crude assays, which only indirectly address porphyrin disruption, all buyers and refiners will rely on conventional crude assays. The following guidelines can be given.

Typical levels of (Ni + V) in the whole crudes contemplated for use herein will exceed 50 wt ppm (total Ni + V), and frequently will exceed 100 or even 150 wt ppm (Ni + V).

There is no physical upper limit on metals concentrations contemplated for use herein. The present invention is most beneficial when exceedingly high metals levels are encountered in the whole crude, and when most or all of these metals are porphyrin coordinated, or coordinated by other polar molecules.

The heavy crudes usually contain relatively large amounts of sulfur and nitrogen. These are also concentrated in the heavier fractions of the crude, and are problems for downstream processing steps. However, the process of the present invention does not change sulfur and nitrogen partitioning, so sulfur and nitrogen concentrations are not an important consideration in applying the process of the present invention.

## **ATMOSPHERIC AND VACUUM DISTILLATION**

All refineries use distillation to produce product fractions having a desired boiling range, either for use as products or for use as charge stocks to some other process. Typically whole crude is fractionated in an atmospheric tower to produce a gas oil (GO) fraction and a residual fraction which is not normally distillable at atmospheric pressure. This residual fraction is frequently charged to a vacuum distillation tower, to recover a vacuum gas oil (VGO) fraction and a vacuum resid.

In the past, refineries generated vacuum gas oils in the 850 - 1000 F range. Modern vacuum towers are capable of high vacuum and/or operate with lower pressure drop through the tower and use more efficient column packing materials and produce vacuum gas oils with considerably more heavy material. Typical VGO cuts now include 850-1100 F boiling range material. This deeper cutting, or more rigorous fractionation produces larger yields of VGO - e.g., the 850-1100 F fraction of heavy crude is 180 wt %, while the 850-1000 F fraction is only 112 wt % of the whole crude. The 850-1100 F fraction contains large amounts of Ni + V while the lighter, 850-1000 F fraction contains almost no metals. The calculated yields and properties of these heavy gas oil fractions of heavy crude is presented in the following table:

TABLE A1  
CALCULATED YIELDS AND PROPERTIES OF HEAVY GAS OILS

| TEMP RANGE, F              | 750-850     | 850-1000    | 850-1100    |
|----------------------------|-------------|-------------|-------------|
| YIELD, PCT WT              | 399-454     | 494-518     | 454-593     |
| YIELD, PCT VOL             | 7.12        | 11.21       | 18.00       |
| CRUDE, PCT VOL             | 7.69        | 10.85       | 17.00       |
| POSITION IN CRUDE, PCT WT  | 41.85-49.35 | 49.12-60.73 | 60.35-67.52 |
| POSITION IN CRUDE, PCT VOL | 46.23-55.95 | 55.95-66.82 | 55.95-74.18 |
| MD PCT VOL                 | 52.13       | 61.40       | 64.58       |
| MD PCT VOL                 | 52.13       | 61.40       | 64.58       |
| GRAVITY, API               | 31.1        | 17.1        | 15.1        |
| GRAVITY, API               | 31.1        | 17.1        | 15.1        |
| SULFUR, PCT WT             | 0.0294      | 0.0353      | 0.0609      |
| SULFUR, PCT VOL            | 2.67        | 3.10        | 3.56        |
| NITROGEN, TOTAL, PPM       | 1512        |             |             |
| BROMINE NUMBER             | 4.4         |             |             |
| REACTIVE INDEX, PPM        | 1487        |             |             |
| NOTE: NO. 70704L           | 0.13        |             |             |
| CCR, PCT WT                | 0.06        | 0.24        | 3.5         |
| NICKEL, PPM                | 60          | 84          | 59          |
| VANADIUM, PPM              | 0.0         | 3.0         | 50.7        |

When the 650 F + fraction contains lower levels of metals (40-1 V), vacuum gas oil fractions such as 850-1100 F contain low metals levels. When a 650 F + fraction is low in metals, less Ni + V is carried over into the 850-1100 P VGO. These metals in the VGO can be

oil and vacuum gas oil fractions. Other adverse, thermally induced reactions are also believed to occur. Even mild thermal treatment can produce some visbreaking. This visbreaking decreases the maltene viscosity and increases the solvent power of maltenes. This promotes dissolution of asphaltene and other maltenes containing species in lighter fractions and makes it easier for metal compounds to dissolve in fractions such as the gas oil and vacuum gas oil fractions.

Maltene also cracks, polymerizes and condense to produce asphaltene during mild thermal treatment. Maltene can be catalytically upgraded, if they are separated from the asphaltene fraction prior to thermal treatment. This reduced conversion of maltene to asphalt is an important benefit, but not as easy to see as reduced metals content of gas oil and VGO fractions. It is hard to analyze and material balance the asphaltic fractions, while comparatively easy to run a metals analysis. Thus reduced conversion of maltene to asphalt is believed to be real, and a significant benefit, but hard to document in a laboratory.

PRODUCTION OF NAPHTHENE OILS

Naphthene oils are highly regarded for lubricants, but are becoming increasingly difficult to find. We discovered that one of the worst crudes from a lake stock standpoint, provides a maltene fraction which can readily be upgraded to a high grade naphthene lubricant.

Several upgrading routes are possible. When a relatively asphaltene free maltene fraction is available (e.g., a two stage solvent desasphalting process like that in U.S. Pat. No. 4,454,023 is used to produce an asphaltene free "resin") conventional hydrogenation technology is easy to use. Such resin fractions are relatively free of metals and asphaltene, and conventional hydrogenating (or hydrocracking) catalysts, preferably operated at relatively high hydrogen partial pressures, in excess of 900 psi, can be used to produce a "synthetic" naphthene crude. This crude can be processed using conventional tube processing technology to make naphthene tube stocks.

When a mixture of maltene and asphaltene, or just an asphaltene fraction is to be upgraded, similar, but more robust, hydrogenation technology can be used to hydrogenate the material into a synthetic naphthene crude. The presence of the asphaltene, and the high metals content, means that considerably more expensive upgrading technology must be used. Expanded bed hydroprocessing ("LC-Fining") or use of various proprietary hydrotreating and/or hydrocracking catalysts which are metals tolerant can be used to add hydrogen to asphaltene containing mixtures and produced demetallized products from which asphaltene lubricant stocks can be extracted. As an example, asphaltene may be dissolved in an aromatic solvent, then hydrodesulfurized over a Co-Mo alumina catalyst to give a hydrogenated, heavy distillate with a low metals content.

Because of the remoteness of most of the sources of heavy oil, and the difficulty of transporting such materials, it will usually be preferred to simply burn the asphalt fraction to make steam to produce more heavy oil, or use the low quality asphalt to make roads. The asphaltics could also be coked, or sulfonated and used in tertiary oil recovery.

From a heavier fraction is a conventional distillation process. Severe thermal treatment prior to desasphalting should be avoided. Even after desasphalting, the asphalt fraction should be processed gently, so that lighter fractions recovered from the asphalt are not contaminated with metals produced during thermal treatment associated with solvent or light ends recovery.

A useful concept for measuring the severity of any thermal process is ERT seconds or equivalent reaction time at 800° F. It was a concept originally developed for early thermal processes such as visbreaking or thermal cracking to permit comparing the severity of one unit operating at a relatively high temperature for a relatively short time to another unit operating at a lower temperature for a longer time. The ERT concept is well known in the industry, and in text books and discussed at greater length by T. Y. Yen, "Petroleum Division, ACS Preprint, Vol 52, #2, p. 490, April 1987, which is incorporated herein by reference.

The following section shows the threshold severity of the thermal treatment to cause a breakdown of metalloporphyrins in many heavy crudes to more soluble, lower boiling species, is about 10 ERT, with more significant breakdown occurring at 20 ERT seconds. Most metalloporphyrin type compounds breakdown when subjected to thermal processing in excess of 30 to 40 ERT seconds, and few survive treatments in excess of 50 ERT seconds.

The thermal exposure, or ERT, experienced by the asphaltic fraction of a heavy crude in going through a conventional main distillation column is typically 2 to 40 ERT seconds, and in a vacuum distillation column is about 10 to 80 ERT seconds. Almost always the thermal treatments are additive, i.e., the crude goes first through the main column, and then the residual fraction, from that column is charged to the vacuum column, so that a typical VGO will experience, e.g., 15 ERT seconds (main column) plus another 30 ERT seconds (vacuum column), for a total thermal processing of 45 ERT seconds.

In general, the heavier the crude the more severe the thermal treatment, i.e., the whole crude will first be topped, then fractionated in a main column to produce a residual fraction, and this residual fraction given further distillation in a vacuum tower to produce a vacuum resid bottom fraction.

We prefer to avoid all distillation of whole crude, but can tolerate some fractionation (thermal processing) provided that ERT is minimized. Thus a modest amount of topping, or removal of naphtha and lighter material can usually be tolerated without too much adverse effect. It may even be possible to achieve some measure of conventional fractionation, in a tower designed to operate with short residence time for liquid fractions, or designed to operate at much lower pressures than normal so that temperatures in the tower can be reduced.

Although we do not wish to be bound by any theory, we believe that thermal processing is bad because it produces some asphaltene and some maltene conversion, which is discussed at greater length hereafter.

ASPHALTENE/MALTENE CONVERSION

The most significant thermally induced reaction is degradation of metalloporphyrins. These metals rich species suffer an apparent reduction in molecular weight (due to their reduced stacking tendency after thermal treatment), so that they are recovered with gas

Process for Upgrading a Heavy Viscous Hydrocarbon, which is incorporated herein by reference. Lutz used visbreaking, then distillation, then desasphalting to precipitate a resin fraction (roughly equivalent to our maltene fraction) and an asphaltene fraction. A separate resin fraction, which would be severely contaminated with metal, was recovered for recycle to the visbreaking zone.

The desasphalting conditions and equipment used in the U.S. Pat. No. 4,454,023 are similar to those suitable for use herein. The process of the present invention will actually have a slightly more difficult job desasphalting than that shown in U.S. Pat. No. 4,454,023. In 1923 the severe thermal treatment additional thermal treatment (in the distillation column) may make it easier to desasphalt, because thermal treatment tends to make asphaltene more aromatic because alkyl chains are cracked from these asphaltene molecules (the are visbreaking to the point of sediment formation). The more aromatic asphaltene molecules remaining are thus somewhat easier to reject by solvent extraction.

Regardless of whether desasphalting proceeds directly, by adding an aliphatic solvent to the whole crude, or indirectly, by dissolving the crude in an aromatic solvent then adding an aliphatic solvent, the net result will be similar, namely that an asphaltene fraction (which will contain the asphaltene and the coordinated metals) will be precipitated and separated from a maltene rich fraction. The maltene rich fraction may remain with, or be wholly or partially totally returned to, the raffinate from desasphalting, to form a desasphalted whole crude (DWC). Although the maltene fraction may be isolated and separately upgraded, as discussed in a later portion of this specification, it is usually will be preferred to keep together, or mix back together, the raffinate and maltene to form desasphalted whole crude (DWC).

The desasphalted whole crude (DWC) may contain some of the desasphalting solvent, and will have a much reduced asphaltene and metals content. The DWC may safely be subjected to conventional thermal processing and/or solvent recovery steps, e.g., one or more stages of flash vaporization, distillation to recover solvent (for reuse in the desasphalting process) and to separate the DWC into various hydrocarbon fractions. The DWC will be substantially free of metal-coordinated porphyrins or metalloporphyrins.

The asphalt fraction may be subjected to conventional stages of flash vaporization, distillation, etc., to recover solvents for reuse in desasphalting. The asphalt phase may be used as is (for making roads), mixed with water or other effluents, or made a low grade fuel oil, or coked to make more distillable product.

If these asphalt fractions are thermally treated and then distilled, or merely distilled at high temperature for solvent recovery, then the lighter products obtained therefrom may be severely contaminated with degraded porphyrin species, generated from the metalloporphyrins during distillation. This phenomenon will be discussed in more detail under Thermal Treatment.

THERMAL TREATMENT

Thermal treatment, as used herein, refers to the amount of heating that a whole crude oil, or a fraction thereof, receives in conventional refinery processing. Surprisingly, thermal treatment can be conventional distillation to recover either a gas oil or a vacuum oil

a problem in downstream FCC processing and are probably porphyrin-type coordinated Ni and V metals. Results for Arab Light crude oil are presented below:

| TABLE A2             |           |             |              |     |
|----------------------|-----------|-------------|--------------|-----|
| Arab Light Crude Oil |           |             |              |     |
| Fraction             | 600° F. + | 750-850° F. | 850-1100° F. |     |
| wt % of crude        | 56.5      | 7.3         | 0            | 6.3 |
| ppm Ni               | 6.7       | 0           | 0            | 1.4 |

It appears that about 5 to 10 % of the metals have been carried over in the vacuum distillation for Maya and Arab Light atmospheric residue.

DEASPHALTING PROCESS

Desasphalting is now used in many refinery asphaltene and metals from fractionated or thermally treated FCC feeds. Such conventional desasphalting will remove a large percentage of the Ni and V from the desasphalted oil (DAO). Such desasphalting is beneficial, but too late to achieve maximum removal of metals from GO and VGO fractions, because the thermal treatment, even mild thermal treatment associated with fractionation, converts some of the metal containing species into compounds which boil in, or dissolve in, the GO and VGO fractions.

In the process of the present invention, desasphalting is performed first, i.e., before any severe thermal treatment of the whole crude. Although desasphalting is essential for the practice of the present invention, the practice apparatus and operating conditions are not, per se, part of the present invention.

Any conventional desasphalting equipment and process can be used. Subcritical extraction, with hydrocarbon solvents mixed with one or more alcohols, etc. may be used.

Most desasphalting processes use light aliphatic hydrocarbons such as propane, butane, pentane, etc. to precipitate asphaltene components from the feed. The "ROSE" or residual oil supercritical extraction process may be modified for use herein, although those modifications necessary to accommodate use of a whole crude as feed, rather than a resid fraction as feed, must be made.

Another approach to desasphalting is first to dissolve the whole crude in an aromatic solvent, then add an excess of aliphatic solvent to precipitate the asphaltene.

It may be beneficial to desasphalt to precipitate not only the asphaltene (containing the metal coordinated porphyrins) but also the maltene. The precipitated fraction can then be given further treatment to resolve the maltene from the asphaltene. This approach, precipitating everything, or at least large amounts of maltene and essentially all of the asphaltene has some benefits. The initial yields of DAO will have a very low metal content, but will be lower in volume because much of the maltene remains in the precipitated fraction. The precipitated material can be further treated, by another stage of solvent extraction, centrifugation, or any other equivalent means to recover maltene. This should be done, however, without subjecting the maltene-asphaltene to severe thermal treatment.

Such an approach (over precipitation, to remove both maltene and asphaltene) is conventional in heavy oil upgrading processes involving visbreaking of heavy grades upstream of desasphalting. Further results of this approach are shown in U.S. Pat. No. 4,454,023; Lutz,

5,192,421

13

EXAMPLE I

This example shows that even the mild thermal process described to recover lighter products from an atmospheric residue (650° F. + boiling material) causes metals to be collected, migrate up from the asphaltene fraction, and enter other parts of the experiment involved pentane extraction of the residue. 14.2% asphaltene were recovered to produce a desphaltered oil containing 9.1 ppm nickel and 45.6 ppm vanadium. It is believed that this metal in the feed is in the 100° F. + fraction of the residue. 650° F. + fraction.

The metal concentration calculations are reported in Table I, but the important thing to note is that based on these assumptions, the 650° F. + Mayan acid would be expected to contain, after desphalting, 90.4 ppm Cu (Ni+V).

As can be seen in Table I, the 650° F. + resid actually contains a C<sub>5</sub> soluble fraction metals content of 99.7 ppm Cu (Ni+V), about 10% more metal than expected.

| DESALPHALTING MAYA CRUDE AND MAYA   |            |           |  |
|-------------------------------------|------------|-----------|--|
| ATMOSPHERIC RESID                   |            |           |  |
|                                     | Maya Crude | 650° F. + |  |
| C wt %                              | 82.1       |           |  |
| H wt %                              | 10.7       |           |  |
| N wt %                              | 3.4        | 4.4       |  |
| S wt %                              | 3.5        |           |  |
| Ni ppm                              | 32         | 413       |  |
| V ppm                               | 16.5       |           |  |
| MBP-420 F.                          | 17.0       |           |  |
| 420-480 F.                          | 7.5        |           |  |
| 480-520 F.                          | 61.0       |           |  |
| 520 F. +                            | 35.7%      | 99%       |  |
| C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> wt % | 1.62       | 15.3      |  |
| % C <sub>5</sub> Insoluble          | 14.2       | 33.2      |  |
| C <sub>5</sub> Soluble              |            |           |  |
| Ni ppm                              | 8.1        | 23.0      |  |
| V ppm                               | 4.5        | 13.5      |  |
| Cu (Ni+V)                           | 54.7       | 99.7      |  |

| Arabic Heavy Crude |      |  |  |
|--------------------|------|--|--|
| % C                | 83.3 |  |  |
| % H                | 11.8 |  |  |
| % N                | 0.16 |  |  |
| % S                | <0.1 |  |  |
| Ni ppm             | 2.89 |  |  |
| V ppm              | 17   |  |  |
| % Cu (Ni+V)        | 7.3  |  |  |
| B.E. Distribution  |      |  |  |
| 100-120° F.        | 16.8 |  |  |
| 120-160° F.        | 14.3 |  |  |
| 160-200° F.        | 16.6 |  |  |
| 200-240° F.        | 47.3 |  |  |

is thermally treated in a tubular reactor and the amount of petroporphyrins measured before and after treatment. The feed contained 400 µg P/g oil, where P=petroporphyrins.

Thermal Treatment of Arabian Heavy Crude

Ruo in 1 in tubular reactor (15 cc/vol):

| Run Number          | Feed                | 1    |
|---------------------|---------------------|------|
| Reaction temp., °F. | 332                 |      |
| LABY (Run -)        | 2 (450 ER7) or less |      |
| Reactor packing     | Yucca               |      |
| Oil used, g         | 46                  |      |
| Oil P/g oil         | 400                 |      |
| % Oxygen in oil     | >0.1                | 0.84 |

Here we see that about 90% of the petroporphyrins are degraded by a heat treatment similar to a distillation unit in a refinery.

Commercial Significance

The process of the present invention provides a way to reduce the metals content of distillable products obtained from heavy crudes by simply reversing conventional processing steps. There is very little penalty associated with desphalting these whole crudes first, then distilling, and the benefit of reduced metals contamination of lighter products is significant. With hydrocracking, the present invention can produce naphthenic crudes and lubricating stocks from very poor quality crudes.

5,192,421

15

We claim:  
1. A process for recovering distilled hydrocarbon product from a whole asphaltic crude comprising at least 40 volume % non-distillable residue at distillation conditions and thermally unstable, high boiling, metal containing compounds present in said non-distillable residue comprising:  
(a) desphalting the asphaltic crude in a desphalting means to produce a desphaltered oil with a reduced asphalt content relative to the feed and wherein the whole crude is desphaltered by contact with an aromatic solvent, then contacted with an asphaltic solvent to precipitate asphalt components, to produce a desphaltered crude having a reduced asphaltic content and less than 30% of the thermally unstable Ni and V compounds and

(b) heating the desphaltered crude to a temperature in excess of 500° F. in a downstream refinery process.  
2. The process of claim 1 wherein the desphaltered crude is distilled to produce hydrocarbon fractions comprising at least one of gas oil and vacuum gas oil boiling range streams.

3. The process of claim 1 wherein the desphalting means produces separate naphthenic and asphaltene fractions.  
4. The process of claim 1 wherein the unstable metal containing compounds comprise Ni and V compounds.  
5. The process of claim 1 wherein from 10 to 100% of the unstable metal containing compounds are coordinated organometallic species which are soluble in the whole crude and in polar solvents.

6. The process of claim 5 wherein at least a majority of the unstable metal compounds are porphyrin coordinated.  
7. A process for preparing an FCC feed from an asphaltic whole crude comprising gas oil and/or vacuum oil fractions, and at least 50 volume % non-distillable residue at distillation conditions including a temperature above 500° F. and having more than 20 ppm nickel and 20 ppm vanadium in the form of thermally unstable, high boiling Ni and V containing compounds in said residue fraction, comprising:  
desphalting the asphaltic whole crude in a desphalting means by contact with an aromatic solvent, then contact with an asphaltic solvent to precipitate asphalt components, to produce a desphaltered crude having a reduced asphaltic content and less than 30% of the thermally unstable Ni and V compounds and

distilling the desphaltered whole crude to produce at least one hydrocarbon fraction boiling in the gas oil or vacuum gas oil range as said FCC feed.  
8. The process of claim 7 wherein the desphalting means produces separate naphthenic and asphaltene fractions and the naphthenic fraction is added to feed to the catalytic cracking unit.  
9. The process of claim 7 wherein from 50 to 100% of the unstable Ni and V compounds are coordinated organometallic species which are soluble in whole crude and polar solvents.  
10. The process of claim 9 wherein at least a majority of the Ni and V compounds are porphyrin coordinated.  
11. The process of claim 9 wherein at least a majority of the Ni and V compounds are in a porphyrin-type coordination.

5,192,421

16

(11) MX PA03008994 A

(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: 12/02/2004 (51) Int. Cl. 7: C10G 01/04, C10G 49/04, C10G 67/04  
(22) Fecha de presentación: 02/10/2003  
(21) Número de solicitud: PA03008994 (88) Número de solicitud PCT: JP 0203298  
(87) Número de publicación PCT: WO 02/081594 (17/10/2002)

(30) Prioridad(es): 05/04/2004 JP 2001-107530

(71) Solicitante:  
JGC CORPORATION  
2-1, Otomachi 2-chome Chiyoda-ku Tokyo JP

(72) Inventor(es):  
MAKOTO INOMATA  
c/o JGC Corporation 3-1, Minatomirai 2-chome,  
Nishi-ku Yokohama-shi, Kanagawa-ken JP

(74) Representante:  
JUDITH GUERRERO  
Ultima Cerrada de la Luz  
12 Cuernavaca Morelos 62450 MX

(54) Título: METODO DE REFINADO PARA PETROLEO PESADO.

(54) Title: HEAVY OIL REFINING METHOD.

(57) Resumen

Se obtiene un petróleo refinado al utilizar un petróleo pesado con un contenido de hidrógeno de 12% en peso o menos como material de alimentación, y después de llevar a cabo un proceso de extracción con solvente tal que el contenido de hidrógeno se incrementa en 0.2% en peso sobre el material de alimentación, se lleva a cabo un proceso de hidro-refinado tal que el contenido de hidrógeno se incrementa en 0.5% sobre el petróleo extraído. De esta manera un petróleo pesado económico puede emplearse como material de alimentación, y utilizando un método simple y confiable puede producirse petróleo refinado.

(57) Abstract

Heavy oil containing not greater than 12 wt% of hydrogen as a raw material oil is subjected to solvent extraction, so that the hydrogen content increases by 0.2 wt% or more with respect to the raw material oil. After this, hydrotreating is performed so that the hydrogen content increases by 0.5 wt% or more with respect to the extraction oil, thereby obtaining refined oil. Thus, it is possible to obtain refined oil by using cheap heavy oil as a raw material and by using a simple and reliable method.

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年10月17日 (17.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/081594 A1

(51) 国際特許分類: C10G 1/04, 49/04, 67/04  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03398 Y  
(22) 国際公開日: 2002年4月2日 (02.04.2002)  
(25) 国際出願の言語: 日本語  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ:  
特許2001-107530 2001年4月5日 (05.04.2001) JP  
(71) 出願人 (米国外を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]: 〒100-0004 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).  
(72) 発明者: および  
(73) 発明者/出願人 (米国外を除く全ての指定国について): 日揮株式会社 (JGC CORPORATION) [JP/JP]: 〒220-6001 神奈川県横浜市中区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 岡田 剛 (OKADA, Toshiyuki) [JP/JP]: 〒220-6001 神奈川県横浜市中区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 東 晃 (HIGASHI, Akira) [JP/JP]: 〒220-6001 神奈川県横浜市中区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 佐々木 基 (SASAKI, Hajime) [JP/JP]: 〒220-6001 神奈川県横浜市中区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP). 笠原 浩 (KASAHARA, Susumu) [JP/JP]: 〒220-6001 神奈川県横浜市中区みなとみらい二丁目3番1号 日揮株式会社内 Kanagawa (JP).  
(74) 代理人: 高橋 正武, 外 (SHIGA, Masataka et al): 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目2番3号 ORビル Tokyo (JP).  
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.  
(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ特許 (AM, AZ, BY, BG, CZ, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BI, CE, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の修正の期限前の公開であり、修正書受領の際には再公開される。  
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAVY OIL REFINING METHOD

(54) 発明の名称: 重質油の精製方法

(57) Abstract: Heavy oil containing not greater than 12 wt% of hydrogen as a raw material oil is subjected to solvent extraction, so that the hydrogen content increases by 0.2 wt% or more with respect to the raw material oil. After this, hydrotreating is performed so that the hydrogen content increases by 0.5 wt% or more with respect to the extraction oil, thereby obtaining refined oil. Thus, it is possible to obtain refined oil by using cheap heavy oil as a raw material and by using a simple and reliable method.

(57) 要約:

水素含有量が12wt%以下の重質油を原料油として、水素含有量が原料油に対して0.2wt%以上増加するように溶剤抽出処理した後、水素含有量が抽出油に対して0.5wt%以上増加するように水素化精製処理して精製油を得る。これにより、安価な重質油を原料とし、簡単に確実な方法で、精製油が製造できる。

WO 02/081594 A1

pasado pueden retirarse eficientemente, para obtener un petróleo refinado de alta calidad que tiene impurezas retiradas en un alto grado, al utilizar como material de alimentación un petróleo pesado que tiene un contenido de hidrógeno de 12% en peso o menos, procesar el petróleo pesado de manera tal que el contenido de hidrógeno se incrementa por una cierta cantidad o mayor, al utilizar una extracción con solvente, y luego procesar el aceite desasfaltado obtenido, de manera tal que el contenido de hidrógeno se incrementa por una cierta cantidad o mayor al utilizar un proceso de hidro-refinado.

En el método de refinado para un aceite combustible o petróleo pesado de la presente invención, un aceite refinado se obtiene al procesar que incluye un proceso de extracción con solvente que obtiene un aceite combustible o petróleo extraído, al someter un petróleo de alimentación a un proceso de extracción con solvente y un proceso de hidro-refinado que obtiene un petróleo refinado al someter el petróleo extraído obtenido a un proceso de hidrogenación en la presencia de hidrógeno y un catalizador. Este petróleo de alimentación es un petróleo pesado que tiene un contenido de hidrógeno de 12% o menos.

En el proceso de extracción con solvente, se obtiene un petróleo extraído al someter un petróleo de alimentación a un proceso de extracción con solvente tal que el contenido de hidrógeno se incrementa en .2% en peso o mayor frente al del petróleo de alimentación. En el proceso de hidro-refinado, un petróleo de refinado se obtiene al hidro-refinar el petróleo desasfaltado, de manera tal que el contenido de hidrógeno se incrementa en 0.5% en peso o mayor frente a aquel del petróleo desasfaltado.

De esta manera, un petróleo refinado de alta calidad, puede obtenerse confiablemente, que tiene impurezas reducidas en un alto grado, que no puede anticiparse al utilizar cualquiera de los procesos de refinado solos, debido a que las impurezas que son difíciles de retirar por hidro-refinado corriente abajo, se procesan con anticipación bajo condiciones en donde el contenido de hidrógeno se incrementa en una cierta cantidad o mayor, al utilizar una extracción con solvente y subsecuentemente se procesan bajo condiciones en donde el contenido de hidrógeno se incrementa en una cierta cantidad o mayor al utilizar un proceso de hidro-refinado.

Al enfocarse en el hecho de que las impurezas no pueden retirarse confiablemente al llevar a cabo simplemente solo un proceso de extracción con solvente o un proceso de hidro-refinado, los inventores descubrieron que al utilizar el contenido de hidrógeno del petróleo pesado a procesarse como un índice y al llevar a cabo el procesamiento para incrementar el contenido de hidrógeno por una cantidad predeterminada utilizando un proceso de extracción con solvente seguido al utilizar un proceso de hidro-refinado, puede obtenerse un petróleo refinado que tiene impurezas retiradas en forma confiable y eficiente en un alto grado. De esta manera, el petróleo de refinado puede obtenerse bajo condiciones económicas en donde se mantiene una carga balanceada sin requerir que las condiciones de proceso de extracción con solvente o el proceso de hidro-refinado se hagan condiciones severas.

De preferencia, el contenido de hidrógeno del petróleo refinado obtenido es 11.5% en peso o mayor, y más preferiblemente 12.0% en peso o mayor. En este caso, se vuelve posible una operación comercial en donde la generación de coquización e incrustación pueden reprimirse incluso durante una

La presente invención se refiere a un proceso de extracción con solvente, como un primer proceso utilizando petróleo pesado que tiene un contenido de hidrógeno de 1.2% en peso o menos como petróleo de alimentación y recupera un petróleo desasfaltado, que es un petróleo extraído que tiene el contenido de hidrógeno incrementado en 0.2% en peso o mayor. En este proceso de extracción con solvente, el componente asfáltico que tiene bajo contenido de hidrógeno, se refina selectivamente.

Este componente asfáltico tiene una estructura de núcleos que comprenden compuestos con un bajo contenido de hidrógeno tal como aromáticos policíclicos condensados y anillos de cicloparafina, y se conoce que entre ellos, se incorporan compuestos de porfirina metálicos y de carbón residual tales como V y Ni, y de esta manera se concentran las impurezas. Se conoce que el componente asfáltico inhibe severamente la reacción de hidro-refinado y promueve degradación del catalizador. De esta manera, en la presente invención, el proceso de extracción con solvente se lleva a cabo bajo condiciones en donde el contenido de hidrógeno se incrementa en 0.2% en peso o mayor y como resultado se refina selectivamente una cantidad predeterminada de asfalto.

En el proceso de extracción con solvente, un proceso de refinado con solvente conocido convencionalmente, puede aplicarse, y al llevar el petróleo pesado en contacto a contra corriente con los solventes C3 a C5 en una torre de extracción con solvente, el petróleo desasfaltado y el asfalto, en donde el primero tiene un alto contenido de hidrógeno y metales diluidos y carbón residual, el segundo tiene un bajo contenido de hidrógeno y metales concentrados y carbón residual, se refina. Al seleccionar apropiadamente los tipos de solvente a emplear, la cantidad de solvente para el petróleo pesado y las condiciones de temperatura de

extracción, las condiciones de procesamiento de extracción se controlan de manera tal que se incrementa el contenido de hidrógeno en 0.2% en peso o mayor, y el petróleo extraído de la presente invención puede obtenerse.

Como solventes C3 a C5, de preferencia se emplea al menos uno seleccionable de propano, butano o pentano.

El petróleo desasfaltado se recupera como un líquido extraído junto con el solvente de la parte superior de la torre de extracción y puede obtenerse al someter el solvente en el líquido extraído a separación y remoción bajo condiciones super-críticas. El asfalto se recupera como un refinado junto con una porción del solvente del fondo de la torre, y el solvente en el refinado se recupera por evaporación.

En la presente invención, el contenido de hidrógeno del petróleo desasfaltado obtenido por este tipo de proceso de extracción con solvente, se incrementa en 0.2% en peso o mayor que el contenido de hidrógeno del petróleo pesado como material de alimentación. Además, es preferible un incremento de 0.2 a 1.5% en peso, y se prefiere más un incremento de 0.2 a 1.2% en peso.

De preferencia, la cantidad incrementada del contenido de hidrógeno en el proceso de extracción con solvente cambia, dependiendo del valor del contenido de hidrógeno en el material de alimentación del petróleo pesado. Esto es, en el caso en que el contenido de hidrógeno del petróleo de alimentación es 1.1% en peso o mayor, en el proceso de extracción con solvente, las condiciones de proceso de extracción se controlan de manera tal que el incremento en el contenido de hidrógeno de preferencia es 0.2 a 1.0% en peso o más preferible 0.2 a 0.5% en peso del petróleo de alimentación. El contenido de hidrógeno es menor que 11.0%.

en peso, una cantidad de incremento de preferencia está en el rango de 0.5 a 1.5% en peso y más preferible 0.8 a 1.3% en peso.

Cuando el incremento en el contenido de hidrógeno durante el proceso de extracción con solvente es 0.2% en peso o menos, la eliminación de asfalto, que es una impureza, es insuficiente y bajo estas condiciones, incluso si se trata por un proceso de hidro-refinado corriente abajo, las impurezas no pueden retirarse lo suficiente. En términos del grado de refinamiento, entre mayor sea el límite superior de la cantidad de incremento mejor, pero en el caso que el incremento es 1.5% en peso o mayor, la velocidad de recuperación del petróleo desasfaltado disminuye y de esta manera no es comercial.

En la presente invención, el petróleo desasfaltado sometido a un proceso de extracción con solvente tal que el contenido de hidrógeno aumenta en 0.2% en peso o mayor en el proceso de extracción con solvente descrito anteriormente, a continuación se somete a un proceso de hidro-refinado como un segundo proceso.

En el proceso de hidrorefinado de la presente invención, el procesamiento se lleva a cabo bajo la condición de que el contenido de hidrógeno se incrementa en 0.5% en peso o mayor. El presente hidro-refinado es un proceso de refinado representativo en donde se procesan hidrocarburos a alta temperatura y alta presión en la presencia de hidrógeno y un catalizador, y pueden incluir todas las reacciones tales como hidro-desintegración o hidropirólisis catalítica, hidro-desulfuración, hidro-desmetalización e hidro-desnitrógenación. Esto es, incluye hidro-fisuración que obtiene un petróleo refinado de bajo peso molecular a partir de petróleo pesado como material de alimentación; hidro-desulfurado, que reacciona los compuestos de azufre en los hidrocarburos con

hidrógeno, para producir y separar sulfuro de hidrógeno, y obtiene un petróleo refinado con baja concentración de azufre de un petróleo de alimentación; hidro-desmetalización, en donde un compuesto metálico en el hidrocarburo se hidroliza a alta temperatura y alta presión en la presencia de hidrógeno, se constituye en metales elementales y precipita en el catalizador para obtener un petróleo refinado que tiene baja concentración de metales; e hidro-desnitrógenación, en donde los compuestos de nitrógeno en los hidrocarburos, se reaccionan con hidrógeno a alta temperatura y alta presión en la presencia de hidrógeno para producir y separar amoníaco y obtener un petróleo refinado que tiene baja concentración de nitrógeno del petróleo de alimentación.

Las impurezas en el petróleo pesado incluye un componente de azufre, metales y semejantes pero debido a que a la remoción de estas impurezas con anticipación utilizando solo un proceso de hidro-refinado en un proceso de extracción con solvente corriente arriba, es para retirar impurezas problemáticas, las impurezas pueden reducirse eficientemente a una muy baja concentración sin condiciones severas.

En el proceso de hidro-refinado de la presente invención, de preferencia al menos dos tipos de catalizador se emplean en una combinación seleccionada de un catalizador de hidro-desmetalización, un catalizador de hidro-desulfuración, un catalizador de hidro-desulfuración e hidro-desmetalización, o un catalizador de hidro-desintegración. De preferencia, el catalizador empleado en hidro-refinación es Co/Mo, Ni/Co/Mo o Ni/Mo.

Las condiciones para la reacción de hidro-refinado no se limitan particularmente, pero de preferencia los rangos de las condiciones de reacción de hidro-refinado son aquéllos que se emplean en general. Específicamente, de

Cuando el contenido de hidrógeno en el proceso de hidro-refinado se incrementa menos de 0.5% en peso, la eliminación de impurezas en el petróleo desasfaltado es insuficiente en el caso en que la cantidad se incrementa en 1.5% en peso o mayor, las condiciones de proceso de la reacción de hidro-refinado tales como la presión parcial de hidrógeno, la temperatura de reacción, la cantidad de relleno de catalizador, y semejantes, deben hacerse severas y de esta manera no económicas.

Esto significa que descrito en términos de las condiciones de reacción de hidro-refinado, [REDACTED] que es una impureza difícil de retirar por un proceso de hidro-refinado, en el siguiente proceso de hidro-refinado, la presión parcial de hidrógeno y la temperatura de reacción no se hacen extremadamente altas y las impurezas pueden reducirse eficientemente a bajas concentraciones, sin incrementar enormemente la cantidad de catalizador o aumentar el tiempo de reacción.

Como resultado, los componentes de metal y residuos de carbón Conradson tales como Ni y V, que están presentes en el asfalto en un estado que es concentrado y difícil de retirar, pueden retirarse selectivamente por extracción con solvente y luego en un proceso de hidro-refinado, las impurezas tales como azufre y metales tales como Ni y V, que están presentes en un estado fácilmente removible, puedan retirarse completamente.

Aún cuando el petróleo refinado que se ha sometido al proceso de refinamiento de acuerdo con la presente invención descrito anteriormente se utiliza un petróleo de alimentación para producción de olefinas ligeras y se somete a desintegración de temperatura, las impurezas que se vuelven los agentes

causativos de coquización e incrustación, se reducen de manera confiable y eficiente y de esta manera el rendimiento de olefinas ligeras y la operabilidad continua son altos, que es favorable para producción comercial. Esto es debido a que los petróleos pesados tales como residuos y petróleos ultra-pesados que no se consideran convencionalmente apropiados como material de alimentación de olefinas ligeras, se utilizan como un material de partida, y un petróleo refinado de alta calidad puede obtenerse por simple refinado.

En la presente invención, un petróleo refinado que se procesa para satisfacer las condiciones anteriormente descritas, será efectivo como un petróleo refinado en la presente invención, y en particular, en el caso que se utiliza como un material de alimentación para producción de olefina ligera, el contenido de hidrógeno debe ser 11.5% en peso o mayor, y de preferencia 12.0% en peso o mayor.

En la presente invención, el contenido de hidrógeno del petróleo refinado que se obtiene por el refinado en dos etapas de extracción con solvente e hidro-refinado de petróleo pesado, debe incrementarse en 0.7% en peso o mayor que el petróleo pesado de material de alimentación, y de preferencia por 0.8 a 2.7% en peso y más preferiblemente 1.0 a 2.2% en peso. En el caso que se utiliza como material de alimentación para producción de olefina ligera, el contenido de hidrógeno del petróleo refinado final de preferencia es 11.5% en peso o mayor, y más preferiblemente 12.0 a 13.5% en peso.

Al llevar a cabo un proceso de extracción con solvente y un proceso de hidro-refinado de manera tal que el contenido de hidrógeno del aceite combustible refinado es 11.5% en peso o mayor y se incrementa por 0.7% en peso o mayor que el petróleo pesado de material de alimentación, las propiedades en

más a 1 wtppm o menos por hidro-refinado, puede reducirse severamente la coquización, el petróleo refinado puede obtenerse con alto rendimiento y este petróleo refinado puede utilizarse como un material de alimentación de desintegración térmica para producción de olefinas ligeras.

En el método industrial para producir olefinas ligeras, incluyendo etileno y propileno, por una reacción de desintegración térmica, la capacidad de mantenimiento de coquización e inorustación debido a los sub-productos de petróleo pesado y el rendimiento de olefinas determina su economía, y en particular el objetivo del rendimiento de las olefinas ligeras es 25% o más. Además, viendo en detalle a las olefinas ligeras, los objetivos son un rendimiento de etileno de 15% o mayor y un rendimiento de propileno de 10% o mayor.

En particular, en relación a petróleo pesado sub-producto, cuando los productos de desintegración de alta temperatura fisurados en un recipiente de desintegración se neutralizan por un termo-intercambiador corriente abajo a fin de evitar severa desintegración, el termo-intercambiador y los tubos se taponan u obturan cuando es grande la cantidad de petróleo pesado generada, y se hace imposible una operación continua a largo plazo.

En la presente invención, en el caso de partir de un petróleo pesado, la cantidad de petróleo pesado sub-producto en la reacción de desintegración térmica permite dirigir a una operación comercial.

El petróleo refinado que se obtiene por la presente invención somete a un proceso de refinado un petróleo pesado que tiene un contenido de hidrógeno

de 12% en peso o menos, que no se emplea convencionalmente como un material de alimentación para producción de olefinas ligeras, y en el caso que se proporcione como un material de alimentación para producción de olefinas ligeras, el rendimiento de olefina durante la desintegración térmica y las propiedades de coquización son favorables y es posible la producción industrial.

En la presente invención, en el caso en que es bajo el contenido de impurezas en el petróleo destilado que se obtiene en la destilación de fraccionamiento simple del material de alimentación, y en el caso en que el contenido de impurezas puede reducirse por refinado simple, el material de alimentación se separa en petróleo destilado y residuo que servirá como un material de alimentación de partida, el residuo destilado atmosférico y residuo destilado de vacío, que son residuos, se someten a extracción con solvente y un proceso de hidro-refinado como se describió anteriormente, para producir un petróleo refinado, y en el petróleo refinado, al menos una parte de ese petróleo destilado hidro-refinado se mezcla con este petróleo refinado para generar un petróleo refinado.

En este caso, si el proceso de extracción con solvente y el proceso de hidro-refinado satisfacen los criterios para incrementar el contenido de hidrógeno de la presente invención, al mezclar el petróleo refinado con petróleo destilado que tiene un pequeño contenido de impurezas, la concentración de impurezas total disminuirá, y además, la cantidad del suministro de petróleo refinado puede incrementarse.

En el caso de que el petróleo refinado se suministra como el material de alimentación para producción de olefinas ligeras, la coquización e inorustación en la reacción de desintegración térmica ocurren con más dificultad y de esta manera se vuelve posible una producción comercial.

## EJEMPLOS

La presente invención se explicará con más detalle utilizando los siguientes ejemplos experimentales, pero la presente invención no se limita por los siguientes ejemplos experimentales.

## Ejemplo Experimental 1

Un petróleo pesado que es un residuo que tiene una gravedad API de 14.3 (un contenido de hidrógeno de 11.25% en peso; un contenido de metal Ni + V de 75 wtppm; un residuo de carbón Conradson (a continuación abreviado "CCR") de 11.1% en peso y un contenido de S de peso 3.95% en peso) se carga en la unidad de proceso de extracción con solvente como un petróleo de alimentación, y utilizando un solvente pentano normal (una proporción de solvente/petróleo de 8/1), un petróleo desasfaltado (a continuación abreviado "DAO") se obtiene por extracción y separación, de manera tal que la velocidad de extracción es 81% en peso, subsecuentemente este DAO se somete a un proceso de refinado bajo las siguientes condiciones de hidro-refinado, y de esta manera el petróleo refinado 1 de la presente invención se obtiene.

Condiciones de hidro-refinado: catalizador Ni/Mo + Ni/Co/Mo (una proporción en volumen específica de 1/9) una presión parcial de hidrógeno de 90 atm; una proporción de H<sub>2</sub>/petróleo de 600 Nm<sup>3</sup>/kt; una temperatura de 380°C y 1 LHSV de 0.5 (1/hora).

El rendimiento del DAO obtenido y el petróleo refinado con respecto al petróleo de alimentación, el contenido de hidrógeno, la cantidad de incremento en el contenido de hidrógeno en cada proceso, el contenido de V/Ni, el CCR y la concentración de azufre se ilustran en la Tabla 1. El contenido de hidrógeno se mide por análisis elemental CHN.

## Ejemplo Experimental 2

El petróleo de alimentación empleado en el Ejemplo Experimental 1, se carga en la unidad de proceso de extracción con solvente, utilizando un solvente pentano normal (una proporción de solvente/petróleo de 8/1), el DAO se obtiene por extracción y separación para alcanzar una velocidad de extracción de 84% en peso, y subsecuentemente el DAO se somete a hidro-refinado bajo condiciones idénticas a aquéllas del Ejemplo Experimental 1 para obtener el petróleo refinado 2 de la presente invención.

El rendimiento del DAO obtenido y el petróleo refinado 2 con respecto al petróleo de alimentación, el contenido de hidrógeno, la cantidad de incremento en el contenido de hidrógeno en cada proceso, el contenido de V + Ni, el CCR y el contenido de azufre se ilustran en la Tabla 1.

## Ejemplo Experimental 3

El petróleo de alimentación empleado en el Ejemplo Experimental 1 se carga en la unidad de proceso de extracción con solvente, utilizando un solvente pentano normal (una proporción de solvente/petróleo de 8/1), el DAO se obtiene por extracción y separación, para alcanzar una velocidad de extracción de 84% en peso, y subsecuentemente, el DAO se somete a un proceso de refinado bajo las siguientes condiciones de hidro-refinado para obtener el petróleo refinado 3 de la presente invención.

Condiciones de hidro-refinado: catalizador Ni/Mo + Ni/Co/Mo (una proporción en volumen específica de 1/9) una presión parcial de hidrógeno de 85 atm; una proporción de H<sub>2</sub>/petróleo de 600 Nm<sup>3</sup>/kt; una temperatura de 360°C y 1 LHSV de 0.5 (1/hora).

## Capítulo 7

# Craqueo catalítico

El craqueo catalítico es el proceso de la refinería más importante y más ampliamente utilizado para la conversión de aceites pesados en gasolina más valiosa y productos más ligeros, con casi 1 millón de toneladas de aceite procesado por día en los Estados Unidos [10]. Originalmente el craqueo se realizaba térmicamente, pero los procesos catalíticos han reemplazado casi completamente al craqueo térmico, debido a que se produce más gasolina con un mayor octanaje y menos aceites pesados y gases no saturados [8].

Todos los procesos de craqueo catalítico que se utilizan hoy en día se pueden clasificar en unidades de lecho móvil o de lecho fluidizado. Existen varias modificaciones bajo cada una de estas clases dependiendo del diseñador o constructor, pero dentro de una misma clase la operación básica es muy similar. El proceso de craqueo catalítico Thermofor (CCT) es representativo de las unidades de lecho móvil y el craqueo catalítico fluidizado (CCF) del de las unidades de lecho fluidizado.

Los catalizadores utilizados en ambos procesos son químicamente similares y difieren sólo en su configuración física. La unidad de lecho móvil utiliza bolitas de catalizador o cilindros de un diámetro aproximado de 1/8 a 1/4 de pulgada y el catalizador del lecho fluidizado tiene un tamaño medio de partícula de alrededor de 50 micrómetros (micrones).

El proceso de craqueo produce carbón (coque) que permanece sobre las partículas de catalizador rebajando su actividad. Para mantener la actividad del catalizador a un nivel útil, es necesario regenerar el catalizador eliminando por combustión con aire este coque. Como resultado el catalizador se traslada continuamente del reactor al regenerador y de nuevo al reactor. La reacción de craqueo es endotérmica y la de regeneración es una reacción exotérmica. Algunas unidades se diseñan para utilizar el calor de la regeneración para suministrar el necesario para la reacción y para calentar al alimento hasta la temperatura de reacción. Se conocen como unidades de "recuperación de calor".

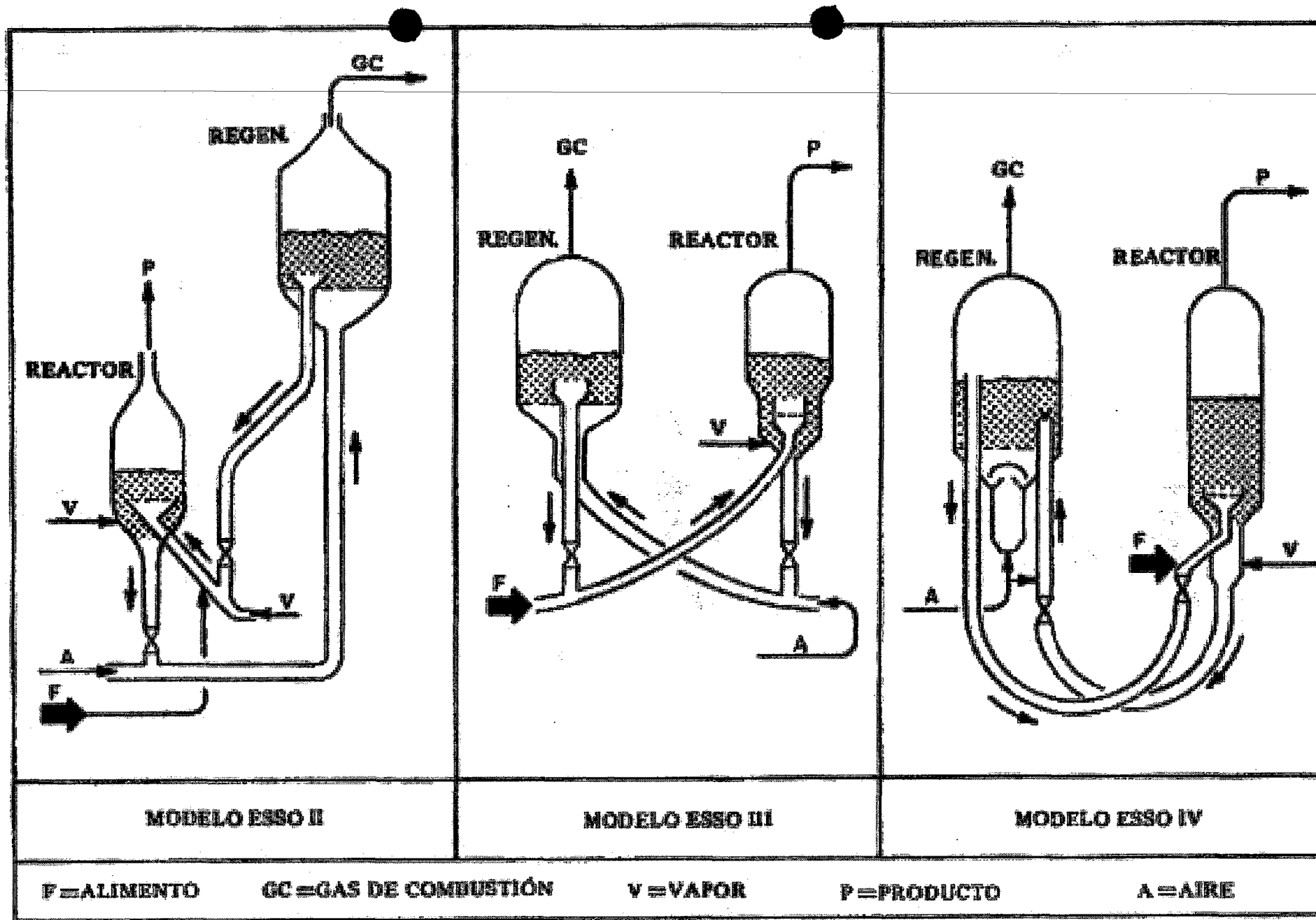


FIG. 7.1a. Configuración de las unidades de craqueo catalítico fluido (CCF)

Las zeolitas también pueden servir para formar moléculas de etano:



Sin embargo, no todos los catalizadores necesitan la superficie catiónica que ofrece una estructura porosa. Algunos son tan activos que no se justifica el esfuerzo necesario para crear un catalizador poroso. Para tales situaciones un tipo de catalizador es el monolítico. Los catalizadores monolíticos normalmente se encuentran en procesos en los que la caída de presión y la eliminación de calor son consideraciones importantes. Como ejemplos típicos podemos citar el reactor de malla de platino que se utiliza en la porción de oxidación del amoníaco de la fabricación de ácido nítrico, y los convertidores catalíticos que se usan para oxidar los contaminantes del escape de los automóviles. Estos catalizadores pueden ser porosos (de pared) o no porosos (malla de alambre). En la figura CD11-2 se muestra una fotografía de un convertidor catalítico para automóvil. El platino es un material catalítico primario de los catalizadores monolíticos.

En algunos casos, un catalizador consiste en diminutas partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa llamada soporte. El material activo suele ser un metal puro o una aleación. Estos catalizadores se denominan catalizadores soportados para distinguirlos de los catalizadores no soportados cuyos ingredientes activos son cantidades importantes de otras sustancias llamadas promotores, que incrementan la actividad. Como ejemplos de catalizadores soportados podemos citar los catalizadores de mofes o convertidores catalíticos de automóvil que mencionamos antes, el catalizador de platino sobre alúmina que se usa en la reformación del petróleo y el pentóxido de vanadio en sílice que se usa para oxidar el dióxido de azufre en la fabricación del ácido sulfúrico. En cambio, la malla de platino para la oxidación de amoníaco, el hierro promovido para la síntesis de amoníaco y el catalizador de sílice-alúmina para deshidrogenación que se usa en la producción de butadieno tipifican los catalizadores no soportados.

La mayoría de los catalizadores no logra mantener su actividad en los mismos niveles durante periodos indefinidos. Los catalizadores están sujetos a desactivación, es decir, a la disminución de la actividad del catalizador con el paso del tiempo. La desactivación podría ser causada por un fenómeno de envejecimiento, como un cambio gradual en la estructura superficial de los cristales, o por la deposición de un material ajeno sobre porciones activas de la superficie del catalizador. Este último proceso se llama envenenamiento o envenenamiento del catalizador. La desactivación podría ser muy rápida, como en la pirólisis catalítica de los naftas del petróleo, donde el depósito de material carbonoso (coqueificación) sobre el catalizador requiere quitar el catalizador después de pasar sólo un par de minutos en la zona de reacción. En otros procesos el envenenamiento podría ser muy lento, como en los catalizadores del escape de los automóviles, que gradualmente acumulan pequeñas cantidades de plomo aunque se use gasolina sin plomo debido al plomo residual en los tanques de almacenamiento de las gasolineras.

Por el momento, concentremos nuestra atención en las reacciones en fase gaseosa catalizadas por superficies sólidas. Para que ocurra una reacción catalítica, al menos uno y a menudo todos los reactivos deben unirse a la superficie. Esta unión se denomina adsorción y ocurre por dos procesos distintos: adsorción física y quimisorción. La adsorción física es similar a la condensación. El proceso es exotérmico y el calor de adsorción es relativamente pequeño, del orden de 1 a 15 kcal/g mol. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas y la superficie sólida son

- Desactivación por
- Envejecimiento
  - Envenenamiento
  - Coqueificación

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

2020  
Bogotá, D.C.,

Doctora  
**DILIA MARIA RODRIQUEZ**  
Abogada

|        |            |                 |
|--------|------------|-----------------|
| ASUNTO | Radicación | 06-123107       |
|        | Trámite    | 011             |
|        | Evento     | 378             |
|        | Actuación  | 430             |
|        | Oficio     |                 |
|        | Folios     | 08 <b>07235</b> |

|                                 |                                     |                               |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Patente de Invención            | <input checked="" type="checkbox"/> | Patente de Modelo de Utilidad |                                     |
| Vía PCT (fase nacional)         | <input checked="" type="checkbox"/> | Cap. I                        | <input type="checkbox"/>            |
|                                 |                                     | Cap. II                       | <input checked="" type="checkbox"/> |
| No. Sol. Internacional          | <u>PCT/US2005/013219</u>            |                               |                                     |
| Fecha de Presentación Internal. | <u>20 de abril de 2005</u>          |                               |                                     |

Como resultado del examen de fondo, realizado con fundamento en el artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

**1. Documentos estudiados**

|                   |                 |                             |
|-------------------|-----------------|-----------------------------|
| Descripción:      | Folios: 45 a 79 | como se radicó inicialmente |
| Reivindicaciones: | Folios: 80 a 48 | como se radicó inicialmente |
| Dibujos:          | Folios: 94 a 98 | como se radicó inicialmente |

**2. Objeto de la invención**

Titulo de la invención  
Aceite pesado y mejoramiento de asfalto (folio 1).

El problema planteado en esta solicitud es como transformar los crudos pesados en compuestos más ligeros con bajo contenido de metales.

Para solucionar este problema técnico se desarrollan procesos y aparatos para el mejoramiento y des metalización de aceites pesados y asfaltos.

Clasificación internacional (IPC) en C10G55/06, B01J18/18

**3. De la solicitud de Patente (según el caso)**Titulo

- Se debe corregir el titulo de acuerdo al de la solicitud internacional, ya que esta mal traducido.

Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

- Las reivindicaciones en algunas de las etapas del proceso o parte del aparato, las definen por el resultado a alcanzar, lo cual es inaceptable. Lo anterior se evidencia así, reivindicaciones 1, 5 y 26 "para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC", reivindicaciones 2, 5, 18 "para uso en la producción de aceite pesado o asfalto del reservorio para alimentación para desasfaltar el solvente", y reivindicaciones 15, 18 "para producir un efluente de hidrocarburo bajo en azufre". Las reivindicaciones deben caracterizar un proceso por las etapas y condiciones técnicas de estas. No se aceptan reivindicaciones que caractericen resultados, usos, ventajas o efectos.

Por lo anterior, el capítulo reivindicatorio no cumple con el requisito de claridad en la descripción de acuerdo al art. 30 de la Decisión 486.

**4. Determinación del Estado de la Técnica**

La fecha para determinar el estado de la técnica es el 30 de agosto de 2004, de acuerdo la fecha de prioridad invocada. Teniendo en cuenta la anterior fecha indicada, se realiza la búsqueda de las anterioridades de la presente solicitud, encontrándose los siguientes documentos relevantes:

| Nº | Documento     | Título                                                                   | Fecha de publicación |
|----|---------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| D1 | US5192421     | INTEGRATED PROCESS FOR WHOLE CRUDE DEASPHALTING AND ASPHALTENE UPGRADING | 1993-03-09           |
| D2 | MXPA03008994* | HEAVY OIL REFINING METHOD                                                | 2002-10-18           |

\*Equivalente a la misma familia de patentes de JP2002302680

**5. Análisis de patentabilidad (según requisito) (artículo 14 D486)**

Es importante mencionar que el siguiente análisis de patentabilidad se realizó teniendo en cuenta la objeción del numeral 3 de la presente comunicación.

Novedad (artículo 16 D486)

Respecto a la reivindicación 1

La reivindicación 1 dice "Un proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto caracterizado porque comprende.

- Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalteno y una fracción desfaltado (DAO), esencialmente libre de asfaltenos que tienen un contenido de metales reducido;
- Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; y
- Recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC".

Respecto al estado de la técnica:

D1 describe un aceite crudo mejorado. Específicamente se relaciona con el desasfaltado de crudo entero, antes de cualquier proceso térmico a alta temperatura para producir un crudo desasfaltado con contenido reducido de metales (Col líneas 9-13).

D2 describe un método para un aceite combustible o petróleo pesado que incluye el proceso de extracción con solvente que obtiene un aceite combustible o extraído, al someter un petróleo de alimentación a un procesos de extracción con solvente y un proceso de hidrorefinado que obtiene un petróleo refinado al someter un petróleo extraído a un proceso de hidrogenación en la presencia de hidrogeno y un catalizador (Pág. 4 líneas 9-15)

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

| Características Técnicas Esenciales                                                                                                                                                                                                                       | D1<br>US5192421                                                | D2<br>MX03008994                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalteno y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfáltenos que tienen un contenido de metales reducido                         | SI (Col 4 líneas 48-51, Col 5 líneas 10, 35-37, Fig. 1 (22))   | SI (Pág. 4, líneas 17-19. Pág. 7)                   |
| Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; | SI (Col 4 líneas 56-58, Col 5 líneas 58-61, Fig. 1 línea (42)) | SI (Pág. 9 líneas 11-15, 18-22, Pág. 10 líneas 3-6) |
| Recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC                                                                                                                                                 | SI (Fig. 1 línea 62)                                           | SI (Pág. 10 líneas 5-6)                             |

De acuerdo con el cuadro anterior donde se comparan las características técnicas de la reivindicación 1 con la anterioridades D1 y D2, se concluye que proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto descrito en la reivindicación 1, ya era conocido en el estado de la técnica como se evidencia con las anterioridades encontradas. Por lo tanto la reivindicación 1 y sus dependientes no pueden considerarse nuevas.

Respecto a la reivindicación 5 y 27

La reivindicación 5 dice "Un proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto caracterizado porque comprende.

- Convertir asfáltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en al producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;
- Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalteno y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfáltenos que tienen un contenido de metales reducido;
- Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; y
- Recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC;
- Remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC".

La reivindicación 27 dice "Un aparato para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto caracterizado porque

comprende:

- Medios para convertir asfáltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en al producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;
- Medios para desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfáltenos que tienen un contenido de metales reducido;
- Medios para suministrar la fracción de asfáltenos del desasfaltado del solvente, a la conversión de asfáltenos;
- Medios para suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; y
- Medios para recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC;
- Medios para remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC”.

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

| Características Técnicas Esenciales Reivindicación 5                                                                                                                                                                                                      | D1<br>US5192421                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Convertir asfáltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en al producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;                                                                                   | SI (Col 5 líneas 64-68, Col 6 líneas 1-3, fig. 1 (54))         |
| Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfáltenos que tienen un contenido de metales reducido;                          | SI (Col 4 líneas 48-51, Col 5 líneas 10, 35-37, Fig. 1 (22))   |
| Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; | SI (Col 4 líneas 56-58, Col 5 líneas 58-61, fig. 1 línea (42)) |
| Recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC;                                                                                                                                                | SI (Fig. 1 línea 62)                                           |
| Remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC                                                                                                                                                                                                    | NO                                                             |

| Características Técnicas Esenciales Reivindicación 27                                                                                                                                                                                                                 | D1<br>US5192421      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Medios para convertir asfáltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en al producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;                                                                                   | SI (Fig. 1 línea 50) |
| Medios para desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfáltenos que tienen un contenido de metales reducido;                          | SI (Fig. 1 línea 20) |
| Medios para suministrar la fracción de asfáltenos del desasfaltado del solvente, a la conversión de asfáltenos;                                                                                                                                                       | SI (Fig. 1 línea 26) |
| Medios para suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para depositar una porción de los metales a partir de la fracción DAO en el catalizador FCC; | SI (Fig. 1 línea 42) |
| Medios para recuperar un efluente de hidrocarburo que tiene un contenido de metal reducido, a partir de la unidad FCC;                                                                                                                                                | SI (Fig. 1 línea 62) |
| Medios para remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC”.                                                                                                                                                                                                  | NO                   |

De acuerdo con la reivindicación independiente 5 y 27 de la reivindicación en estudio el principio técnico de estas es un proceso y aparato para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto. No obstante, D1 muestra también un proceso y aparato para mejorar un aceite crudo pesado contaminado con una gran cantidad de metales que contiene gran cantidad de asfaltos o no destilables (Col 1 líneas 8-10, Col 5 líneas 7-10, Fig. 1).

El proceso y aparato de las reivindicaciones 5 y 27 se diferencia con el proceso de D1, por el paso de remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC y los medios para remover el catalizador FCC metalizado de la unidad FCC.

El problema técnico objetivo consiste en como mantener la velocidad de reacción de craqueo catalítico constante en las reacciones de desmetalización de petróleo crudo.

La solución a este problema técnico es ampliamente conocida y aplicada en el campo técnico de estas reivindicaciones que es el refinamiento de petróleo pesado por craqueo catalítico, es así que para mantener la actividad del catalizador a un nivel útil, es necesario regenerar el catalizador dependiendo de la causa de envejecimiento. Como resultado el catalizador se debe trasladar continuamente del reactor al regenerador y de nuevo al reactor. Así entonces, se observa que es necesario un medio para remover el catalizador (Ver. "Refino de petróleo". Gary, JH., Gandwerk, G.E. Editorial Reverte S.A. 1980, reimpresión 2003, junio, Pág. 95, 97, fig. 7.1 a; "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas". Fogler, Scott H. Tercera edición. 2001, Pág. 585)(Ver folios 155, 156 y 157).

Las reivindicaciones son obvias, porque el experto en la materia enfrentado al problema de lograr un proceso que mantenga la misma velocidad de reacción de craqueo catalítico durante las reacciones de desmetalización de petróleo crudo, incluiría la remoción del catalizador FCC metalizado de la unidad FCC de acuerdo a su conocimiento básico en este campo técnico, dentro del proceso descrito en D1.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un técnico medio en la materia.

Respecto a la reivindicación 18

La reivindicación 18 dice "Un proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto caracterizado porque comprende.

- Convertir asfaltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en la producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;
- Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfaleno y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfaltenos que tienen un contenido de metales reducido;
- Suministrar la fracción de asfaleno a partir del desasfaltado de solvente a la conversión de asfaltenos;
- Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para recuperar un efluente de hidrocarburo desmetalizado a partir de la unidad FCC a una conversión de 30 a 65 por ciento en volumen de la alimentación a la unidad FCC;
- Hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo de bajo en azufre.

## Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

| Características Técnicas Esenciales Reivindicación 18                                                                                                                                                                                                                                                                                 | D1<br>US5192421                                                | D2<br>MX03008994                                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Convertir asfaltenos a vapor, energía, gas combustible o una combinación de los mismos, para uso en la producción de aceite pesado o asfalto a partir de un reservorio;                                                                                                                                                               | SI (Col 5 líneas 64-68, Col 6 líneas 1-3, fig. 1 (54))         | NO                                                                         |
| Desasfaltar el solvente al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfaltenos que tienen un contenido de metales reducido;                                                                                                      | SI (Col 4 líneas 48-51, Col 5 líneas 10, 35-37, fig. 1 (22))   | (Pág. 4, líneas 17-19. Pág. 7)                                             |
| Suministrar la fracción de asfalto a partir del desasfaltado de solvente a la conversión de asfaltenos;                                                                                                                                                                                                                               | SI (Col 5 líneas 64-65, fig. 1 (54))                           | SI (Pág. 12 líneas 9-10)                                                   |
| Suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para recuperar un efluente de hidrocarburo desmetalizado a partir de la unidad FCC a una conversión de 30 a 65 por ciento en volumen de la alimentación a la unidad FCC; | SI (Col 4 líneas 56-58, Col 5 líneas 58-61, fig. 1 línea (42)) | SI (Pág. 9 líneas 11-15, 18-22, Pág. 10 líneas 3-6, tabla 2 (rendimiento)) |
| Hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo de bajo en azufre                                                                                                                                                                                                        | NO                                                             | SI (Pág. 9 líneas 11-15, 18-22, Pág. 10 líneas 3-6, 11-12)                 |

De acuerdo con la reivindicación independiente 18 de la reivindicación en estudio el principio técnico de esta es un proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto. No obstante, D1 muestra también un proceso para mejorar un aceite crudo pesado contaminado con una gran cantidad de metales que contiene gran cantidad de asfaltos o no destilables (Col 1 líneas 8-10, Col 5 líneas 7-10).

El proceso de esta reivindicación se diferencia con el proceso de D1, por el paso de hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo de bajo en azufre.

El problema técnico objetivo consiste en obtener un petróleo refinado con impurezas disminuidas entre ellas azufre.

D2 muestra la solución a este problema técnico por medio de un proceso de hidrorefinado haciendo que las impurezas tales como azufre y metales como Ni y V sean removidas completamente (Pág. 12, líneas 20-21)

La reivindicación es obvia, porque el experto en la materia enfrentado al problema obtener un petróleo refinado con impurezas disminuidas entre ellas azufre, incluiría la solución descrita en D2, dentro del proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto que descrito D1.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un técnico medio en la materia.

Respecto a la reivindicación 38

La reivindicación 38 dice "Un aparato para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto caracterizado porque comprende.

- Medios para inyectar vapor a través de uno o mas pozos de inyección completados en comunicación con el reservorio para movilizar el aceite pesado o asfalto;
- Medios para producir el aceite pesado movlizado o asfalto de al menos un

- pozo de producción completado en comunicación con el reservorio;
- Medios para desasfaltar el solvente en al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfaltenos que tienen un contenido de metales reducidos;
- Medios para generar vapor para los medio de inyección por combustión de asfaltenos recuperados en la fracción de asfaltenos de medios de desasfaltado de solvente;
- Medios para suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para recuperar un efluente de hidrocarburo desmetalizado a partir de la unidad FCC a una conversión de 30 a 65 por ciento en volumen de la alimentación ala unidad FCC;
- Medios para hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo de bajo en azufre.

Análisis de las diferencias con respecto al estado de la técnica:

| Características Técnicas Esenciales                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | D1<br>US5192421                                       | D2<br>MX03008994                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Medios para inyectar vapor a través de uno o mas pozos de inyección completados en comunicación con el reservorio para movilizar el aceite pesado o asfalto;                                                                                                                                                                                    | SI (Fig. 1 línea 54, Col 5 líneas 68)                 | NO                                                                         |
| Medios para producir el aceite pesado movilizado o asfalto de al menos un pozo de producción completado en comunicación con el reservorio;                                                                                                                                                                                                      | SI (Fig. 1 línea 10, col 1 líneas 51-55, Col 3 33-55) | NO                                                                         |
| Medios para desasfaltado de solvente en al menos, una porción del aceite pesado o asfalto, para formar una fracción de asfalto y una fracción desasfaltado (DAO), esencialmente libre de asfaltenos que tienen un contenido de metales reducidos;                                                                                               | SI (Fig. 1 línea 20)                                  | (Pág. 4, líneas 17-19. Pág. 7)                                             |
| Medios para generar vapor para los medio de inyección por combustión de asfaltenos recuperados en la fracción de asfaltenos de medios de desasfaltado de solvente;                                                                                                                                                                              | SI (Fig. 1 línea 50)                                  | NO                                                                         |
| Medios para suministrar una alimentación que comprende la fracción DAO, a una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico de fluido (FCC) con catalizadores FCC para recuperar un efluente de hidrocarburo desmetalizado a partir de a unidad FCC a una conversión de 30 a 65 por ciento en volumen de la alimentación ala unidad FCC; | SI (Fig. 1 línea 42, tabla 1 (rendimiento))           | SI (Pág. 9 líneas 11-15, 18-22, Pág. 10 líneas 3-6, tabla 2 (rendimiento)) |
| Medios para hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo de bajo en azufre.                                                                                                                                                                                                     | NO                                                    | SI (Pág. 9 líneas 11-15, 18-22, Pág. 10 líneas 3-6, , ejemplos 1 y 2))     |

De acuerdo con la reivindicación independiente 38 de la reivindicación en estudio el principio técnico de esta es un aparato para producir y mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto. No obstante, D1 muestra también un aparato para producir y mejorar un aceite crudo pesado contaminado con una gran cantidad de metales que contiene gran cantidad de asfaltos o no destilables (fig. 1, Col 5 líneas 6-68)).

El aparato de esta reivindicación se diferencia con el aparato de D1, por los medios para hidrotratar el efluente de hidrocarburo a partir de la unidad FCC, para producir un efluente de hidrocarburo bajo en azufre.

El problema técnico objetivo consiste en obtener un petróleo refinado con impurezas disminuidas entre ellas azufre.

D2 muestra la solución a este problema técnico por medio de un proceso de hidrorefinado haciendo que las impurezas tales como azufre y metales como Ni y V sean removidas completamente. En los ejemplos se describen las condiciones a las cuales funciona el reactor catalítico (Pág. 12, líneas 20-21).

La reivindicación es obvia, porque el experto en la materia enfrentado al problema obtener un petróleo refinado con impurezas disminuidas entre ellas azufre, incluiría la solución descrita en D2, dentro del proceso para mejorar aceite crudo a partir de un reservorio subterráneo de aceite pesado o asfalto que descrito D1.

En conclusión, esta reivindicación y sus dependientes se encuentran afectadas en su nivel inventivo ya que se derivan de manera evidente del estado de la técnica y pueden ser obvias para un técnico medio en la materia.

## 6. Conclusión

Los requisitos de patentabilidad de la presente solicitud se encuentran afectados así:

| Documento N° | Reivindicaciones afectadas | Requisito que afecta |
|--------------|----------------------------|----------------------|
| US5192421    | 1-4                        | Novedad              |
|              | 5-44                       | Nivel Inventivo      |
| MXPA03008994 | 5-44                       | Nivel Inventivo      |

En cumplimiento del artículo 45 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le indica que debe dar respuesta dentro del término de 60 días contados a partir de la fecha de notificación de la presente comunicación. En caso de no dar respuesta al presente requerimiento, o si a pesar de la respuesta subsistieran los impedimentos para la concesión, se denegará la patente.

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

**ALIX CARMENZA CÉSPEDES DE VERGEL**  
Directora de Nuevas Creaciones (C)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista, de fecha 04 JUN. 2010

|                                    |                                               |
|------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>CONCEPTO TÉCNICO</b><br>N° 1097 | <b>EXAMINADOR TÉCNICO</b><br>Código N° 202090 |
|------------------------------------|-----------------------------------------------|