

COMPOSICION DE COMBUSTIBLE MARINO PESADO

Antecedentes

[0001] Existen dos tipos de combustibles marinos, combustible marino a base de destilado, y combustible marino a base residual. El combustible marino a base de destilado, también conocido como Gasóleo Marino (MGO) o Aceite Diésel Marino (MDO) comprende fracciones de petróleo separados de crudo en una refinería por medio de un proceso de destilación. El gasóleo (también conocido como diésel medio) es un destilado de petróleo intermedio en rango de ebullición y viscosidad entre queroseno y aceite lubricante que contiene una mezcla de hidrocarburos C₁₀₋₁₉. El gasóleo es usado para calentar hogares y es usado para equipos pesados tales como grúas, buldócer, generadores, tractores y cosechadoras combinadas. Generalmente, la maximización de la recuperación de gasóleo de residuos es el uso más económico de los materiales por refinadores debido a que ellos pueden quebrar los gasóleos en gasolina valiosa y destilados. Los aceites de diésel son muy similares a los gasóleos con el diésel que contiene predominantemente una mezcla de hidrocarburos C₁₀₋₁₉, los cuales incluyen aproximadamente 64% de hidrocarburos alifáticos, 1-2% de hidrocarburos olefínicos, y 35% de hidrocarburos aromáticos. Los Diésel Marinos pueden contener hasta 15% de corrientes de proceso residual, y opcionalmente hasta no más de 5% en volumen de hidrocarburos aromáticos policíclicos (asfaltenos). Los combustibles de diésel son principalmente utilizados como un combustible de transporte terrestre y como componente de mezcla con queroseno para formar combustible de jet de aviación.

[0002] Los combustibles a base residual o Combustible Marino Pesado (HMFO) comprende una mezcla de residuos de proceso – las fracciones que no hierven o evaporan incluso bajo condiciones de vacío, y tienen un contenido de asfaleno entre 3 y 20 por ciento en peso (% en peso). Los asfaltenos son hidrocarburos policíclicos grandes y complejos propensos a formar precipitados

complejos y de cera. Una vez los asfaltenos se han precipitado, ellos son notoriamente difíciles de redissolver y se describen como lodo de tanque de combustible en la industria de envíos marítimos y la industria de combustible de bunker marino.

[0003] Los grandes barcos oceánicos han confiado en HMFO para dar potencia a dos motores diésel grandes por más de 50 años. HMFO es una mezcla de aromáticos, destilados, y residuos generados en el proceso de refinación de crudos. Las corrientes típicas incluidas en la formulación de HMFO incluyen: fondos de torre atmosférica (es decir, residuos atmosféricos), fondos de torre de vacío (es decir, residuos de vacío), residuos de reductor de viscosidad, Aceite de Ciclo Liviano FCC (LCO), Aceite de Ciclo Pesado FCC (HCO) también conocido como fondos de FCC, Aceite de Lodo FCC, gasóleos pesados y aceite quebrador retrasado (DCO), hidrocarburos aromáticos policíclicos, aceites de motor de transporte terrestre recuperado y porciones pequeñas (menos de 20% en volumen) de aceite de corte, queroseno o diésel para lograr una viscosidad deseada. HMFO tiene un contenido aromático mayor que los combustibles de destilado marinos indicados anteriormente. La composición HMFO es compleja y varía con la fuente de crudo y los procesos de refinación utilizados para extraer el mayor valor de un barril de crudo. La mezcla de componentes está generalmente caracterizada por ser viscosa, alta en azufre y contenido de metal, y alta en asfaltenos que hacen HMFO el proceso del proceso de refinado que tiene un valor por barril menor al crudo de materia prima como tal.

[0004] Las estadísticas de la industria indican que aproximadamente 90% del HMFO vendido contiene 3.5% en peso de azufre. Con un consumo mundial total estimado de HMFO de aproximadamente 300 millones de toneladas por año, la producción anual de dióxido de azufre por la industria de envíos se estima que es más de 21 millones de toneladas por año. Las emisiones de HMFO que se quema

en embarcaciones contribuye significativamente a la contaminación global del aire y los niveles de contaminación de aire locales.

[0005] MARPOL, la Convención Internacional para la Prevención de Contaminación de Barcos, administrada por la Organización Marítima Internacional (IMO) fue promulgada para prevenir la contaminación de los barcos. En 1997, se adicionó un nuevo anexo a MARPOL; las Regulaciones para la Prevención de Contaminación del Aire de Barcos – Anexo VI para minimizar las emisiones en el aire de barcos (SOx, NOx, ODS, VOC) y su contribución a la contaminación del aire. Un Anexo VI revisado con límites de emisiones ajustados fue adoptado en Octubre de 2008 el cual tiene efecto el 1 de julio de 2010 (en adelante referido como Anexo VI (revisado) o simplemente Anexo VI).

[0006] El Anexo VI de MARPOL (revisado) estableció un conjunto de límites de emisiones estricto para operaciones de embarcaciones en Áreas de Control de Emisión (ECA) designadas. Las ECA bajo el Anexo VI (revisado) de MARPOL son: i) área del Mar Báltico – como se define en el Anexo I de MARPOL – SOx únicamente; ii) área del Mar del Norte – como se define en el Anexo V de MARPOL – SOx únicamente; iii) América del Norte – como se define en el Apéndice VII del Anexo VI de MARPOL – SOx, NOx y PM; y, iv) área del Mar Caribe de Estados Unidos – como se define en el Apéndice VII del Anexo VI de MARPOL – SOx, NOx y PM.

[0007] El Anexo VI (revisado) fue codificado en los Estados Unidos por el Acta para Prevenir la Contaminación de Barcos (APPS). Bajo la autoridad de APPS, la Agencia de Protección Ambiental de EE.UU. (la EPA), en consulta con los Guarda Costas de Estados Unidos (USCG), promulgó regulaciones que incorporan por referencia el texto completo del Anexo VI (revisado) de MARPOL. Ver 40 C.F.R. Sección 1043.100(a)(1). El 1 de agosto de 2012, el contenido de azufre máximo de todos los combustibles marinos usados a bordo de barcos que operan en aguas de EE.UU. / ECA no puede superar 1.00% en peso (10.000 ppm) y el 1 de enero de

2015 el contenido máximo de azufre en todos los combustibles marinos usados en el ECA de América del Norte se redujo a 0.10% en peso (1000 ppm). Al momento de la implementación, el gobierno de los Estados Unidos indicó que los operadores de embarcaciones se deben preparar vigorosamente para el estándar de azufre de combustible marino US ECA de 0.10% en peso (1000 ppm). Para incentivar el cumplimiento, la EPA y USCG se reusaron a considerar el costo de cumplir con combustible de bajo azufre para ser una base válida al reclamar que el combustible de cumplimiento no estaba disponible para compra. Por los últimos cinco años ha habido un muy fuerte incentivo económico para cumplir con las demandas de la industria marina por HMFO de bajo azufre, sin embargo, las soluciones técnicamente viables no han sido realizadas. Hay una demanda constante y urgente por procesos y métodos para hacer un HMFO de azufre bajo que cumpla con los requerimientos de emisiones del Anexo VI de MARPOL.

[0008] Debido a los ECA, todos los barcos oceánicos que operan dentro y fuera de las ECA deben operar en combustibles marinos diferentes para cumplir con los respectivos límites y lograr la eficiencia económica máxima. En dichos casos, antes de la entrada en la ECA, se requiere que un barco cumpla con el cambio para usar el combustible marino que cumpla con ECA, y para tener procedimientos escritos implementos a bordo sobre cómo se deben comprometer. Similarmente, el cambio de usar el combustible que cumple con ECA de vuelta a HMFO es no comenzar hasta después de salir de la ECA. Con cada cambio se requiere que las cantidades de los combustibles que cumplen con la ECA a bordo sean registradas, con la fecha, hora y posición del barco cuando se complete el cambio antes de la entrada o comenzar a cambiar después de salir de dichas áreas. Estos registros se deben llevar en un diario de navegación como se prescribe por el Estado de la bandera del barco, ausente de cualquier requerimiento específico que se pueda realizar, por ejemplo, en el Libro de Navegación de Combustible del Anexo I del barco.

[0009] El Anexo VI (revisado) también define límites globales sobre emisiones de óxido de azufre y óxido de nitrógeno de los escapes del barco y el material particulado y prohíbe las emisiones deliberadas de sustancias que agotan ozono, tal como hidro-clorofluorocarbonos. Bajo el Anexo VI MARPOL revisado, el máximo de azufre global para HMFO se redujo a 3.50% en peso efectivo el 1 de enero de 2012; luego se redujo más a 0.50% en peso, efectivo el 1 de enero de 2020. Esta regulación ha sido el objeto de mucha discusión en la industria de envíos marítimos y la de bunker de combustible marino. Bajo el límite global, todos los barcos deben usar HMFO con un contenido de azufre de no más de 0.50% en peso. El IMO ha indicado repetidamente a la industria de envíos marítimos que a pesar de la disponibilidad de combustible que cumple o el precio de combustible que cumple, el cumplimiento con el límite de azufre de 0.50% en peso para HMFO ocurrirá el 1 de enero de 2020 y que el IMP espera que el mercado de combustible resuelva este requerimiento. Ha habido un incentivo económico muy fuerte para cumplir con las demandas de la industria marina internacional por HMFO de azufre bajo, sin embargo, no se han realizado soluciones técnicamente viables. Hay una demanda constante y urgente por procesos y métodos para hacer un HMFO de azufre bajo que cumpla con los requerimientos de emisiones del Anexo VI de MARPOL.

[0010] La Regulación 14 de MARPOL suministra los valores límite y los medios para cumplir. Estos se pueden dividir en métodos denominados primarios (en los cuales se evita la formación del contaminante) o secundarios (en los cuales se forma el contaminante pero se remueve antes de descargar la corriente de gas de escape a la atmósfera). No hay lineamientos con relación a ningún método primario (el cual puede abarcar, por ejemplo, mezclado a bordo de combustibles líquidos o uso de combustible dual (gas / líquido)). En métodos de control secundario, se han adoptado lineamientos (MEPC.184(59)) para sistemas de limpieza de gas de escape; en el uso de dichas disposiciones no habría ninguna restricción sobre el contenido de azufre de los combustibles como se repontan

diferente a la dada en la certificación del sistema. Por numerosas razones técnicas y económicas, los controles secundarios han sido rechazados por las principales compañías de envíos y no son ampliamente adoptados en la industria de envíos marítimos. El uso de controles secundarios no es visto como una solución práctica por parte de la industria de envíos marítimos.

[0011] **Soluciones de control primario:** Un foco para el cumplimiento con los requerimientos MARPOL ha sido en soluciones de control primario para reducir los niveles de azufre en componentes de combustible marino antes de la combustión con base en la sustitución de HMFO con combustibles alternos. Sin embargo, el cambio de HMFO a combustibles alternos plantea un rango de inconvenientes para los operadores de embarcaciones, varios de los cuales aún no son entendidos por la industria de envíos o la industria de refinación. Debido a los riesgos potenciales a los sistemas de propulsión de barcos (es decir, sistemas de combustible, motores, etc.) cuando un barco cambia el combustible, el proceso de conversión debe ser hecho de forma segura y efectiva para evitar cualquier inconveniente técnico. Sin embargo, cada combustible alternativo tiene dificultades económicas y técnicas que se adaptan a las décadas de infraestructura de los envíos y de los sistemas de bunker con base en el HMFO utilizado por la industria de envíos marítimos.

[0012] **LNG:** La solución de control primario más prevalente en la industria del envío es la adopción de LNG como un combustible primario o aditivo a HMFO. Un número en aumento de barcos están usando gas natural licuado (LNG) como combustible primario. El gas natural como combustible marino para turbinas de combustión y en motores diésel lleva a emisiones despreciables de óxido de azufre. Los beneficios del gas natural han sido reconocidos en el desarrollo por la IMO del Código internacional para Barcos que usan Gases y otros Combustibles de Punto de Inflamación Bajo (el Código IGF), el cual fue adoptado en 2015. LNG, sin embargo, presenta a la industria marítima con retos de operación incluyendo: el

almacenamiento a bordo de líquido criogénico en un ambiente marino requerirá renovación y reemplazo extensivo del almacenamiento de combustible y los sistemas de transferencia de combustible del barco; el suministro de LNG está lejos de ser omnipresente en los principales puertos del mundo; se requerirá calificaciones y entrenamiento actualizado de tripulación en la operación de motores LNG o de combustible dual antes de partir al mar.

[0013] **Biocombustibles Libres de Azufre:** Otra solución primaria propuesta para obtener el cumplimiento con los requerimientos de MARPOL es la sustitución de HMFO con biocombustibles libres de azufre. El biocombustible ha tenido un éxito limitado en desplazar el diésel derivado de petróleo, sin embargo, el suministro permanece restringido. El metanol ha sido usado en algunos servicios de mar corto en la ECA del Mar del Norte en transbordadores y otros barcos litorales. La adopción generalizada de biocombustible, tal como biodiésel o metanol, presenta varios retos para los propietarios de barcos y la industria de combustibles. Estos retos incluyen: se requerirá compatibilidad de sistema de combustible y adaptación de sistemas de combustible existentes; contaminación durante almacenamiento a largo plazo de metanol y biodiésel de agua y contaminación biológica; el contenido de calor de metanol y biodiésel en una base por tonelada es sustancialmente menor a HMFO; y el metanol tiene una alta presión de vapor y presenta serias preocupaciones de seguridad de incendios repentinos.

[0014] **Reemplazo de combustible pesado con gasóleo marino o diésel marino:** Una tercera solución primaria propuesta es simplemente reemplazar HMFO con gasóleo marino (MGO) o diésel marino (MDO). La primera gran dificultad es la restricción de suministro global de materiales destilados que hacen más del 90% de volumen de MGO y MDO. Se reporta que la capacidad de repuesto efectiva para producir MGO es menor a 100 millones de toneladas métricas por año que resulta en un déficit anual en combustible marino de más de 200 millones de toneladas métricas por año. Las refinerías no sólo carecen de la capacidad para

aumentar la producción de MGO, sino que ellas no tienen motivación económica porque se puede obtener mayor valor y mayores márgenes del combustible diésel de azufre ultrabajo para sistemas de transporte a base terrestre (es decir, camiones, trenes, sistemas de transporte masivo, equipo pesado para construcción, etc.).

[0015] **Mezclado:** Otra solución primaria es el mezclado de HMFO con combustibles que contienen menor azufre tal como diésel marino de azufre bajo (0.1% en peso de azufre) para lograr un Producto HMFO con un contenido de azufre de 0.5% en peso. En un enfoque de mezcla directa (basado en mezcla lineal) cada 1 tonelada de HSFO (3.5% de azufre) requiere 7.5 toneladas de material MGO o MDO con 0.1% en peso de S para lograr un nivel de azufre de 0.5% en peso de HMFO. Un experto en la materia del mezclado de combustibles inmediatamente entenderá que el mezclado daña las propiedades clave del HMFO, específicamente la viscosidad y la densidad se alteran sustancialmente. Además, un proceso de mezclado puede resultar en un combustible con viscosidad y densidad variables que pueden no cumplir más con los requerimientos para un HMFO.

[0016] Pueden surgir complicaciones adicionales cuando se introduce HMFO mezclado en la infraestructura de bunker y los sistemas de a bordo de otra forma diseñados para HMFO sin mezclar. Existe un riesgo real de incompatibilidad cuando se mezclan los dos combustibles. Mezclar un combustible destilado de tipo principalmente parafínico (MGO o MDO) con un HMFO que tiene un alto contenido aromático a menudo se correlaciona con solubilidad pobre de asfaltenos. Un combustible mezclado es más probable que resulte en la precipitación de asfaltenos y/o materiales altamente parafínicos del material destilado que forma un lodo de tanque de combustible intratable. Los lodos de tanque de combustible causan taponamiento de filtros y separadores, bombas de transferencia y líneas, elevación de lodo en tanques de almacenamiento, pegado de bombas de inyección de combustible (depósitos en émbolo y barril), e inyectores de combustible taponados.

Dicho riesgo al sistema de propulsión primario no es aceptable para un barco de carga en el océano abierto.

[0017] Finalmente, el mezclado de HMFO con productos destilados marinos (MGO o MDO) no es económicamente factible. Un mezclador tomará un producto de alto valor (0.1% de S de gasóleo marino (MGO) o diésel marino (MDO)) y mezclarlo con 7.5 a 1 con un HMFO con valor bajo de azufre alto para crear un HMFO que cumple con MARPOL e IMO final (es decir, Combustible Marino Pesado de Bajo Azufre – LSHMFO de 0.5% en peso de S). se espera que LSHMFO se venderá a un precio menor en una base por tonelada que el valor de las dos materias primas solas.

[0018] **Procesamiento de aceite residual.** Por las últimas varias décadas, el foco de los esfuerzos de investigación de la industria de refinación relacionados con el procesamiento de crudos pesados (crudos, aceites devaluados, o aceites residuales) ha sido en mejorar las propiedades de estos aceites de proceso de refinería de bajo valor para crear aceites más livianos con mayor valor. El reto ha sido que el crudo, el aceite devaluado y los residuos pueden ser inestables y contienen altos niveles de azufre, nitrógeno, fósforo, metales (especialmente vanadio y níquel) y asfaltenos. Mucho del níquel y vanadio es difícil de remover quelados con porfirinas. Las porfirinas de vanadio y níquel y otros compuestos orgánicos metálicos son responsables de los problemas de contaminación de catalizador y de corrosión en la refinería. El azufre, nitrógeno, y fósforo, son removidos porque ellos son venenos bien conocidos por los catalizadores de metal precioso (platino y paladio) utilizados en los procesos hacia debajo de las torres de destilación atmosférica y de vacío.

[0019] Las dificultades en el tratamiento de corrientes residuales atmosféricas y de vacío han sido conocidas por varios años y ha sido objeto de investigación considerable. Numerosos procesos de conversión de aceite-residuo han sido desarrollados en los cuales los objetivos son los mismos, 1) crear un producto

hidrocarburo de rango destilado, preferiblemente más valioso; y 2) concentrar los contaminantes tal como azufre, nitrógeno, fósforo, metales y asfaltenos en una forma (coque, residuo de coque pesado, aceite de lodo FCC) para remoción de la corriente de refinería. La práctica bien conocida y aceptada en la industria del refinado es aumentar la severidad de reacción (temperatura y presión elevadas) para producir productos de hidrocarburo que son más livianos y más purificados, aumenten los tiempos de vida del catalizador y remuevan azufre, nitrógeno, fósforo, metales y asfaltenos de la corriente de refinería.

[0020] También es bien conocido en estos procesos que la naturaleza de la materia prima tiene una influencia significativa en los productos producidos, la vida del catalizador, y finalmente la viabilidad económica del proceso. En un documento técnico representativo Cinética de Hidrotratamiento de Aceite Residual para Sistemas de Catalizador Graduado: Efectos de Materias Primas Originales y Tratadas, se establece que “Los resultados revelaron cambios significativos en actividad, dependiendo de la materia prima usada para las pruebas. El estudio demuestra la importancia de la selección adecuada de las materias primas usadas en la evaluación de desempeño y el filtrado del catalizador candidato para sistemas de catalizadores graduados para hidrotratamiento de aceite residual”. A partir de esto, un experto en la materia entendería que las condiciones requeridas para el hidroprocesamiento exitoso de residuo atmosférico no son aplicables para el hidroprocesamiento exitoso de residuo de vacío las cuales no son aplicables para el hidroprocesamiento exitoso de un residuo reductor de viscosidad, y así sucesivamente. Las condiciones de reacción exitosa dependen de la materia prima. Por esta razón, las refinerías modernas complejas tienen múltiples unidades de hidroprocesamiento, cada unidad está enfocada en corriente de hidrocarburo específica con un foco en crear hidrocarburos livianos deseables y valiosos y suministrar un producto aceptable para el siguiente proceso hacia abajo.

[0021] Una dificultad adicional en el procesamiento de residuos de aceites pesados y otros hidrocarburos pesados es la inestabilidad inherente de cada corriente de refinería intermedia. Un experto en la materia entiende que hay varias razones prácticas por las que cada corriente de refinería se maneja en aislamiento. Una de dichas razones es la naturaleza impredecible de los asfaltenos contenidos en cada corriente. Los asfaltenos son hidrocarburos grandes y complejos propensos a precipitarse fuera de las corrientes de hidrocarburo de refinería. Un experto en la materia sabe que incluso pequeños cambios en los componentes o condiciones físicas (temperatura, presión) pueden precipitar asfaltenos que de otra forma se disolverían en solución. Una vez precipitados de la solución, los asfaltenos pueden bloquear rápidamente líneas vitales, válvulas de control, dispositivos sensores críticos de recubrimiento (es decir, sensores de temperatura y presión) y generalmente resulta en la ruptura severa y muy costosa y el apagado de una unidad o de toda la refinería. Por esta razón, ha sido una práctica muy antigua dentro de las refinerías no mezclar corrientes de producto intermedio (tal como residuo atmosférico, residuo de vacío, aceite de lodo FCC, etc.) y procesar cada corriente en reactores separados.

[0022] En resumen, desde el anuncio de los estándares MARPOL que reducen los niveles globales de azufre en HMFO, las refinerías de crudo no han emprendido los esfuerzos técnicos para crear un sustituto bajo en azufre para HMFO. A pesar de los fuertes incentivos gubernamentales y económicos y las necesidades de la industria de envíos marítimos internacionales, las refinerías tienen pocas razones económicas para abordar la remoción de contaminantes ambientales de HFMO. Por el contrario, la industria de refinado global se ha enfocado en generar mayor valor de cada barril de petróleo al crear hidrocarburos livianos (es decir, diésel y gasolina) y concentrar los contaminantes ambientales en corrientes de menor valor en aumento (es decir, residuos) y productos (coque de petróleo, HMFO). Las compañías de envíos se han enfocado en soluciones de corto plazo,

tal como la instalación de unidades de depuración, o adoptar el uso limitado de diésel marino y gasóleos marinos de bajo azufre más costosos como un sustituto para HMFO. En los mares abiertos, la mayoría si no todas las principales compañías de envíos continúan utilizando el combustible más económicamente viable, es decir HMFO. Aún permanece una necesidad antigua y sin cumplir por procesos y dispositivos que remuevan los contaminantes ambientales (es decir, azufre, nitrógeno, fósforo, metales especialmente vanadio y níquel) de HMFO sin alterar las cualidades y propiedades que hacen del HMFO el medio más económico y práctico para energizar embarcaciones oceánicas. Además, aún permanece una necesidad antigua y sin cumplir por HMFO de azufre bajo (es decir, 0.5% en peso de azufre) o ultrabajo (0.10% en peso de azufre) que cumpla con IMPO que también cumpla con las propiedades de volumen requeridas para un HMFO ISO 8217 comerciable.

Resumen

[0023] Es un objetivo general reducir los contaminantes ambientales de un Combustible Marino Pesado (HMFO) en un proceso que minimiza los cambios en las propiedades deseables del HMFO y minimiza la producción innecesaria de hidrocarburos de subproducto (es decir, hidrocarburos livianos (C_1 - C_8) y nafta salvaje (C_5 - C_{20})).

[0024] Un primer aspecto y modalidad ilustrativa abarca un proceso para reducir los contaminantes ambientales en un Combustible Marino Pesado de Materia Prima, el proceso involucra: mezclar una cantidad de Combustible Marino Pesado de Materia Prima con una cantidad de mezcla de Gas de Activación para obtener una Mezcla de Materia Prima; poner en contacto la Mezcla de Materia Prima con uno o más catalizadores para formar una Mezcla de Proceso a partir de la Mezcla de Materia Prima; recibir dicha Mezcla de Proceso y separar un componente líquido del Combustible Marino Pesado de Producto de la Mezcla de Proceso de los

componentes gaseosos y componentes de hidrocarburo de subproducto de la Mezcla de Proceso y, descargar el Combustible Marino Pesado de Producto.

[0025] Un segundo aspecto y modalidad ilustrativa abarca una composición de combustible de hidrocarburo, referido acá como una Composición de Combustible Marino Pesado, que consiste esencialmente de por lo menos una mayoría en volumen, preferiblemente 85% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen y más preferiblemente por lo menos 95% en volumen del Combustible Marino Pesado de Producto que resulta del proceso divulgado para reducir los contaminantes ambientales en un Combustible Marino Pesado de Materia Prima u opcionalmente producido por dispositivos que realizan dicho proceso. El balance del volumen en la Composición de Combustible Marino Pesado puede ser Materiales Diluyentes con el Producto HMFO pero no resulta en una mezcla que falla en cumplir con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de a granel de combustibles marinos residuales y logra un contenido de azufre menor al del estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754).

[0026] Un tercer aspecto y modalidad ilustrativa abarca un dispositivo para reducir contaminantes ambientales en un HMFO de Materia Prima y producir un Producto HMFO. El dispositivo ilustrativo comprende un primer recipiente, un segundo recipiente en comunicación fluida con el primer recipiente y un tercer recipiente en comunicación fluida con el segundo recipiente y una línea de descarga desde el tercer recipiente para descargar el Producto HMFO. El primer recipiente recibe una cantidad del HMFO de Materia Prima mezclado con una cantidad de una mezcla de Gas de Activación y pone en contacto la mezcla resultante con uno o más catalizadores bajo ciertas condiciones de proceso para formar una Mezcla de Proceso. El segundo recipiente recibe la Mezcla de proceso del primer recipiente, separa los componentes líquidos de los componentes gaseosos dentro de la Mezcla de Proceso. Los componentes gaseosos son enviados para procesamiento

posterior. Los componentes líquidos son enviados al tercer recipiente que separa cualquier componente gaseoso residual y cualquier componente de hidrocarburo de subproducto (principalmente livianos y nafta salvaje) del Producto HMFO procesado el cual es posteriormente descargado.

Descripción de las Figuras

[0027] La Figura 1 es un diagrama de flujo de proceso de un proceso para producir Producto HMFO.

[0028] La Figura 2 es un diagrama esquemático básico de una planta para producir Producto HMFO.

Descripción Detallada

[0029] Los conceptos inventivos como son descritos acá utilizan términos que deben ser bien conocidos para el experto en la materia, sin embargo, ciertos términos que son utilizados tienen un significado destinado específico y estos términos se definen a continuación:

Combustible Marino Pesado (HMFO) es un producto combustible de petróleo que cumple con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales excepto para los niveles de concentración de los Contaminantes Ambientales.

Contaminantes Ambientales son componentes orgánicos e inorgánicos de HMFO que resultan en la formación de SO_x, NO_x y materiales particulados con la combustión.

HMFO de Materia Prima es un producto combustible de petróleo que cumple con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales excepto para la concentración de Contaminantes Ambientales, preferiblemente el HMFO de Materia Prima tiene un contenido de azufre mayor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre, y

preferiblemente tiene un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) entre el rango de 5.0% en peso a 1.0% en peso.

Composición de Combustible Marino Pesado es una composición de combustible de hidrocarburo que consiste esencialmente de por lo menos 85% en volumen del Producto HMFO y no más de 15% en volumen de Materiales Diluyentes y cumple con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales y un contenido de azufre menor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754).

Materiales Diluyentes son materiales de hidrocarburo o no hidrocarburo mezclados o combinados o adicionados y sólidos suspendidos en el Producto HMFO, cuya presencia no resulta en una mezcla que falle en cumplir con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales y resulta en un contenido de azufre mayor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754).

Producto HMFO es un producto de combustible de petróleo que cumple con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales y logra un contenido de azufre menor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754), y preferiblemente un contenido máximo de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) entre el rango de 0.05% en peso a 1.0% en peso.

Gas de Activación: es una mezcla de gases utilizada en el proceso combinado con el catalizador para remover los contaminantes ambientales del HMFO de Materia Prima.

Comunicación fluida: es la capacidad de transferir fluidos (bien sea líquido, gas o combinaciones de los mismos, los cuales pueden tener sólidos suspendidos) de un primer recipiente o ubicación a un segundo recipiente o ubicación, esto puede abarcar conexiones hechas por tuberías (también denominadas una línea), carrete,

válvulas, tanques de retención intermedios o tanques de compensación (también denominados un tambor).

Calidad comerciable: es un nivel de calidad para un combustible marino residual de modo que el combustible se ajusta para el propósito ordinario al que pretende servir (es decir, sirve como una fuente de combustible residual para una embarcación marítima) y puede ser vendido comercialmente y es fungible con combustible de más volumen marino pesado o residual.

Bbl o bbl: es una medida volumétrica estándar para aceite; 1 bbl = 0.1589873 m³; o 1 bbl = 158.9873 litros; o 1 bbl = 42.00 galones líquidos de EE.UU.

Bpd: es una abreviación para Bbl por día.

SCF: es una abreviación para pie cúbico estándar de un gas; un pie cúbico estándar (a 14.73 psi y 60°F) es igual a 0.0283058557 metros cúbicos estándar (a 101.325 kPa y 15°C).

[0030] Los conceptos inventivos se ilustran en mayor detalle en esta descripción que se refiere a las figuras, en las cuales la Figura 1 muestra los flujos de proceso de bloque generalizado para reducir los contaminantes ambientales en un HMFO de Materia Prima y que produce un Producto HMFO de acuerdo con una primera modalidad ilustrativa. Un volumen predeterminado de HMFO de Materia Prima (2) se mezcla con una cantidad predeterminada de Gas de Activación (4) para obtener una Mezcla de Materia Prima. El HMFO de Materia Prima utilizado generalmente cumple con las propiedades físicas de volumen y ciertas químicas clave para un combustible marino residual de otra forma que cumple con ISO 8217:2017 exclusivo para Contaminantes Ambientales. Más particularmente, cuando el Contaminante Ambiental es azufre, la concentración de azufre en el HMFO de Materia Prima puede estar entre el rango de 5.0% en peso a 1.0% en peso. El HMFO de Materia Prima debe tener propiedades físicas de volumen que son requeridas de un HMFO que cumple con ISO 8217:2017 de: una viscosidad cinemática máxima a 50°C (ISO 3104) entre el rango de 180 mm²/s a 700 mm²/s y

una densidad máxima a 15°C (ISO 3675) en el rango de 991.0 kg/m³ a 1010.0 kg/m³ y un CCAI es 780 a 870 y un punto de inflamación (ISO 2719) no menor a 60.0°C. Otras propiedades del HMFO de Materia Prima conectado a la formación de material particulado (PM) incluyen: un sedimento total máximo – añejado (ISO 10307-2) de 0.10% en peso y un residuo de carbono máximo – micro método (ISO 10370) entre el rango de 18.00% en peso y 20.00% en peso, y un contenido de silicio más aluminio máximo (ISO 10478) de 60 mg/kg. Los Contaminantes Ambientales Potenciales diferentes a azufre que pueden estar presentes en el HMFO de Materia Prima sobre los requerimientos ISO pueden incluir vanadio, níquel, hierro, aluminio y silicio sustancialmente reducido por el proceso de la presente invención. Sin embargo, un experto en la materia apreciará que el contenido de vanadio sirve como un indicador general de estos otros Contaminantes Ambientales. En una modalidad preferida, el contenido de vanadio cumple con ISO de modo que el HMFO de Materia Prima tiene un contenido de vanadio máximo (ISO 14597) entre el rango de 350 mg/kg a 450 ppm mg/kg.

[0031] Con relación a las propiedades del Gas de Activación, el Gas de Activación se debe seleccionar a partir de mezclas de nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, agua gaseosa, y metano. La mezcla de gases dentro del Gas de Activación debe tener una presión parcial de gas ideal de hidrógeno (p_{H_2}) mayor a 80% de la presión total de la mezcla de Gas de Activación (P) y más preferiblemente en donde el Gas de Activación tiene una presión parcial de gas ideal de hidrógeno (p_{H_2}) mayor a 95% de la presión total de la mezcla de Gas de Activación (P). Se apreciará por un experto en la materia que el contenido molar del Gas de Activación es otro criterio que el Gas de Activación debe tener una fracción de mol de hidrógeno en el rango entre 80% y 100% de las moles totales de mezcla de Gas de Activación, más preferiblemente en donde el Gas de Activación tiene una fracción de mol de hidrógeno entre 80% y 99% de las moles totales de la mezcla de Gas de Activación.

[0032] La Mezcla de Materia Prima (es decir, mezcla de HMFO de Materia Prima y Gas de Activación) es llevado a las condiciones de proceso de temperatura y presión y se introduce en un primer recipiente, preferiblemente un recipiente reactor, de modo que la Mezcla de Materia Prima luego se pone en contacto con uno o más catalizadores (8) para formar una Mezcla de Proceso a partir de la Mezcla de Materia Prima.

[0033] Las condiciones de proceso se seleccionan de modo que la relación de la cantidad del Gas de Activación a la cantidad de HMFO de Materia Prima es 250 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima a 10000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima; y preferiblemente entre 2000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima; 1 a 5000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima, más preferiblemente entre 2500 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima a 4500 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima. Las condiciones de proceso se seleccionan de modo que la presión total en el primer recipiente está entre 250 psig y 3000 psig; preferiblemente entre 1000 psig y 2500 psig, y más preferiblemente entre 1500 psig y 2200 psig. Las condiciones de proceso se seleccionan de modo que la temperatura indicada dentro del primer recipiente está entre 500°F y 900°F, preferiblemente entre 650°F y 850°F y más preferiblemente entre 680°F y 800°F. Las condiciones de proceso se seleccionan de modo que la velocidad de espacio por hora líquida dentro del primer recipiente está entre 0.05 aceite/hora/m³ catalizador y 1.0 aceite/hora/m³ catalizador; preferiblemente entre 0.08 aceite/hora/m³ catalizador y 0.5 aceite/hora/m³ catalizador; y más preferiblemente entre 0.1 aceite/hora/m³ catalizador y 0.3 aceite/hora/m³ catalizador para lograr la desulfuración con niveles de azufre de producto por debajo de 0.5% en peso.

[0034] Un experto en la materia apreciará que las condiciones de proceso son determinadas para considerar la capacidad hidráulica de la unidad. La capacidad hidráulica ejemplar para la unidad de tratamiento puede estar entre 100 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 100000 bbl de HMFO de Materia Prima/ día,

preferiblemente entre 1000 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 60000 bbl de HMFO de Materia Prima/día, más preferiblemente entre 5000 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 45000 bbl de HMFO de Materia Prima/día, e incluso más preferiblemente entre 10000 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 30000 bbl de HMFO de Materia Prima/día.

[0035] El proceso puede utilizar uno o más sistemas catalizadores seleccionados del grupo que consiste de: un catalizador heterogéneo de metal de transición soportado en lecho exaltado, un catalizador heterogéneo de metal de transición soportado en lecho fijo, y una combinación de catalizadores heterogéneos de metal de transición soportados en lecho exaltado y catalizadores heterogéneos de metal de transición soportados en lecho fijo. Un experto en la materia apreciará que un catalizador heterogéneo de metal de transición soportado en lecho fijo será el más fácil técnicamente para implementar y es preferido. El catalizador heterogéneo de metal de transición comprende un portador de catalizador de óxido inorgánico poroso y un catalizador de metal de transición. El portador de catalizador de óxido inorgánico poroso es por lo menos un portador seleccionado del grupo que consiste de alúmina, portador de alúmina/boro, un portador que contiene aluminosilicato que contiene metal, portador alúmina/fósforo, portador de componente metal de alúmina/alcalinotérreo, portador de alúmina/titanio y portador de alúmina/zirconio. El componente de metal de transición del catalizador es uno o más metales seleccionados del grupo que consiste del grupo 6, 8, 9 y 10 de la tabla Periódica. En una modalidad preferida e ilustrativa, el catalizador heterogéneo de metal de transición es un portador de catalizador de óxido inorgánico poroso y un catalizador de metal de transición, en el cual el portador de catalizador de óxido inorgánico poroso preferido es alúmina y el catalizador de metal de transición preferido es Ni--Mo, Co--Mo, Ni--W o Ni -Co –Mo

[0036] La Mezcla de Proceso (10) se remueve del primer recipiente (8) y de estar en contacto con el uno o más catalizadores y es enviado por medio de

comunicación fluida con un segundo recipiente (12), preferiblemente un separador gas-líquido y separadores calientes y separadores fríos, para separar los componentes líquidos (14) de la Mezcla de Proceso de los componentes gaseosos (16) de la Mezcla de Proceso. Los componentes gaseosos (16) son tratados más allá de los límites de batería del proceso intermedio. Dichos componentes gaseosos pueden incluir una mezcla de componentes de Gas de Activación e hidrocarburos más livianos (principalmente metano, etano y propano pero algún nafta salvaje) que se pueden haber formado de forma inevitable como parte de los hidrocarburos de subproducto del proceso.

[0037] Los Componentes Líquidos (16) son enviados por medio de comunicación fluida con un tercer recipiente (18), preferiblemente un sistema separador de producto combustible, para separar cualquier componente gaseoso residual (20) y componente de hidrocarburo de subproducto (22) del Producto HMFO (24). Los componentes gaseosos residuales (20) pueden ser una mezcla de gases seleccionados del grupo que consiste de: nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua gaseosa, hidrocarburos livianos C_1 - C_5 . Este gas residual es tratado fuera de los límites de batería del proceso intermedio, combinado con otros componentes gaseosos (16) removidos de la Mezcla de Proceso (10) en el segundo recipiente (12). El componente de hidrocarburo de subproducto líquido, los cuales son hidrocarburos condensables formados de forma inevitable en el proceso (22) puede ser una mezcla seleccionada del grupo que consiste de hidrocarburos C_5 - C_{20} (nafta salvaje) (nafta – diésel) y otros hidrocarburos C_4 - C_8 líquidos livianos condensables que pueden ser utilizados como parte del recipiente mezclador de combustible de motor o vendido como componentes de mezcla de gasolina y diésel en el mercado abierto.

[0038] Como una nota al margen, el componente gaseoso residual es una mezcla de gases seleccionados del grupo que consiste de: nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua gaseosa, hidrocarburos livianos. Un

depurador de amina removerá efectivamente el contenido de sulfuro de hidrógeno el cual luego puede ser procesado usando tecnologías y procesos bien conocidos por un experto en la materia. En una modalidad ilustrativa preferible, el sulfuro de hidrógeno es convertido en azufre elemental que usa el proceso de Claus bien conocido. Una modalidad alterna utiliza un proceso propietario para conversión del sulfuro de hidrógeno en ácido hidro sulfúrico. De cualquier forma, el azufre es removido de ingresar el ambiente antes de hacer combustión del HMFO en un motor del barco. El gas limpio puede ser ventilado, acampanado o más preferiblemente reciclado de regreso para uso como Gas de Activación.

[0039] Los componentes de hidrocarburo de subproducto son una mezcla de hidrocarburos C₅-C₂₀ (nafta salvaje) (nafta – diésel) los cuales se pueden dirigir al recipiente de mezclado de combustible de motor o vendidos sobre la cerca a una refinería adjunta o incluso utilizados para encender los calentadores y turbinas de combustión para suministrar calor y potencia al proceso. Estos hidrocarburos de subproducto los cuales son el resultado de reacciones de hidrocrackeo deben ser menores a 10% en peso, preferiblemente menor a 5% en peso, y más preferiblemente menor a 2% en peso del balance de masa de proceso general.

[0040] El Producto HMFO (24) es descargado por medio de comunicación fluida en tanques de almacenamiento más allá de los límites de batería del proceso inmediato.

[0041] **Producto HMFO.** El Producto HMFO resultante del proceso ilustrativo divulgado es de calidad comerciable para venta y uso como un combustible marino pesado (también conocido como un combustible marino residual o combustible de volumen pesado) y presenta las propiedades físicas de volumen requeridas para el Producto HMFO para ser un combustible marino residual que cumple con ISO (es decir, ISO 8217:2017) que presenta las propiedades de volumen de: una viscosidad cinemática máxima a 50°C (ISO 3104) entre el rango de 180 mm²/s a 700 mm²/s; una densidad máxima a 15°C (ISO 3675) entre el rango de 991.0 kg/m³ a 1010.0

kg/m³; un CCAI en el rango de 780 a 870; un punto de inflamación (ISO 2719) no menor a 60.0°C; un sedimento total máximo – añejado (ISO 10307-2) de 0.10% en peso; un residuo de carbono máximo – micro método (ISO 10370) entre el rango de 18.00% en peso y 20.00% en peso, y un contenido de aluminio más silicio máximo (ISO 10478) de 60 mg/kg.

[0042] El Producto HMFO tiene un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) menor a 0.5% en peso y preferiblemente menor a 0.1% en peso y más preferiblemente menor a 0.05% en peso y cumple completamente con los requerimientos del Anexo VI (revisado) de IMO para un azufre bajo y preferiblemente HMFO de azufre ultrabajo. Esto es, el contenido de azufre del Producto HMFO ha sido reducido por aproximadamente 90% o mayor cuando se compara con el HMFO de Materia Prima. De forma similar, el contenido de vanadio (ISO 14597) del Combustible Marino Pesado de Producto es menor a 10% y más preferiblemente menor a 1% del contenido de vanadio máximo del Combustible Marino Pesado de Materia Prima. Un experto en la materia apreciará que una reducción sustancial en contenido de azufre y vanadio del HMFO de Materia Prima indica un proceso que ha logrado una reducción sustancial en los Contaminantes Ambientales del HMFO de Materia Prima; de igual importancia es que esto ha sido logrado mientras se mantienen las propiedades deseables de un HMFO que cumple con ISO8217:2017.

[0043] El Producto HMFO no sólo cumple con ISO8217:2017 (y es comerciable como un combustible marino residual o combustible bunker), el Producto HMFO tiene un contenido de azufre máximo (ISO 14596 o ISO 8754) entre el rango de 0.05% en peso a 1.0% en peso, preferiblemente un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) en el rango entre 0.05% en peso ppm y 0.5% en peso, y más preferiblemente un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) entre el rango de 0.1% en peso y 0.05% en peso. El contenido de vanadio del Producto HMFO está bien dentro del contenido de vanadio máximo (ISO 14597) requerido para un

combustible marino residual ISO8217:2017 que presenta un contenido de vanadio menor a 450 ppm mg/kg, preferiblemente un contenido de vanadio (ISO 14597) menor a 300 mg/kg y más preferiblemente un contenido de vanadio (ISO 14597) entre el rango de 50 mg/kg y 100 mg/kg.

[0044] Un experto en la materia de mezclado de combustible marino, formulaciones de combustible bunker y los requerimientos logísticos de combustible para combustibles de envíos marítimos apreciarán fácilmente que sin cambios o mezclas composicionales adicionales, el Producto HMFO puede ser vendido y usado como un combustible marino pesado (residual) que cumple con el Anexo VI de MARPOL de bajo azufre que es un sustituto directo para el combustible marino pesado (residual) de alto azufre o combustible bunker pesado actualmente en uso. Una modalidad ilustrativa es un combustible marino pesado de bajo azufre que cumple con ISO8217:2017 que comprende (y preferiblemente que consiste esencialmente de) un 100% de combustible marino pesado de alto azufre hidroprocesado que cumple con ISO8217:2017, en donde los niveles de azufre del combustible marino pesado de alto azufre hidroprocesado que cumple con ISO8217:2017 es mayor a 0.5% en peso y en donde los niveles de azufre del combustible marino pesado de bajo azufre que cumple con ISO8217:2017 es menor a 0.5% en peso. Otra modalidad ilustrativa es un combustible marino pesado de azufre ultrabajo que cumple con ISO8217:2017 que comprende (y preferiblemente que consiste esencialmente de) un combustible marino pesado de alto azufre hidroprocesador que cumple con ISO8217:2017, en donde los niveles de azufre del combustible marino pesado de alto azufre hidroprocesado que cumple con ISO8217:2017 es mayor a 0.5% en peso y en donde los niveles de azufre del combustible marino pesado de bajo azufre que cumple con ISO8217:2017 es menor a 0.1% en peso.

[0045] Como resultado de la presente invención, se pueden lograr múltiples beneficios económicos y logísticos a las industrias de envíos marítimos y de

abastecimiento de combustible. Más específicamente, los beneficios incluyen cambios mínimos en la infraestructura de abastecimiento de combustible marino pesado existente (sistemas de almacenamiento y transferencia); cambios mínimos en sistemas a bordo son necesarios para cumplir con los requerimientos de emisiones del Anexo VI (revisado) de MARPOL; no se necesitará entrenamiento o certificaciones adicionales para miembros de la tripulación, entre los beneficios realizables. Las refinerías también realizarán múltiples beneficios económicos y logísticos, incluyendo: no hay necesidad de alterar o rebalancear las operaciones y las líneas de producto de la refinería para cumplir con la nueva demanda del mercado por HMFO de azufre bajo o azufre ultrabajo; no se necesitan unidades adicionales en la refinería junto con capacidad adicional de hidrógeno o azufre porque el proceso ilustrativo puede ser llevado a cabo como una unidad independiente; las operaciones de refinería pueden permanecer enfocadas en aquellos productos que crear el mayor valor del crudo recibido (es decir, producción de petroquímicos, gasolina y destilado (diésel); las refinerías pueden continuar usando las pizarras existentes de crudos sin tener que cambiar a crudos más dulces o más livianos para cumplir con los requerimientos ambientales por productos HMFO; por nombrar unos pocos.

[0046] **Composición de Combustible Marino Pesado.** Un aspecto del presente concepto inventivo es una composición de combustible que comprende, pero que preferiblemente consiste esencialmente de, el Producto HMFO que resulta de los procesos divulgados, y puede opcionalmente incluir Materiales Diluyentes. Como se indicó anteriormente, las propiedades de volumen del Producto HMFO como tal cumplen con ISO8217:2017 y cumple con los requerimientos globales del Anexo VI IMO para cantidad de azufre máximo (ISO 14596 o ISO 8754). En la medida en que se deseen niveles ultrabajos de azufre, el proceso de la presente invención logra esto y un experto en la materia de mezclado de combustible marino apreciará que se puede utilizar un Producto HMFO de azufre bajo o azufre ultrabajo

como una materia prima de mezclado primaria para formar una Composición de Combustible Marino Pesado con azufre bajo que cumpla con el Anexo VI IMO. Dicha Composición de Combustible Marino Pesado comprenderá (y preferiblemente consiste esencialmente de): a) el Producto HMFO y b) Materiales Diluyentes. En una modalidad, la mayoría del volumen de la Composición de Combustible Marino Pesado es el Producto HMFO con el balance de materiales que son Materiales Diluyentes. Preferiblemente, la Composición de Combustible Marino Pesado es por lo menos 75% en volumen, preferiblemente al menos 80% en volumen, más preferiblemente al menos 90% en volumen, y más preferiblemente al menos 95% en volumen de Producto HMFO con el balance siendo Materiales Diluyentes.

[0047] Los Materiales Diluyentes pueden ser materiales a base de hidrocarburos o no hidrocarburos que se mezclan o se combinan o se adicionan a, o materiales particulados sólidos que se suspenden en el Producto HMFO. Los Materiales Diluyentes pueden intencionalmente o no intencionalmente alterar la composición del Producto HMFO pero no en una forma que la mezcla resultante falle en cumplir con los estándares ISO 8217: 2017 para las propiedades de volumen de combustibles marinos residuales o falle en tener un contenido de azufre menor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754). Ejemplos de materiales Diluyentes que son considerados para ser materiales a base de hidrocarburo incluyen: HMFO de Materia Prima (es decir, HMFO de alto azufre); combustibles a base de destilado tal como diésel de camino, gasóleo, MGO o MDO; aceite de corte (el cual es actualmente utilizado en formulación de combustibles marinos residuales); aceites renovables y combustibles tales como biodiésel, metanol, etanol, y similares; hidrocarburos sintéticos y aceites a base de gas para tecnología líquida tal como aceites derivados de Fischer-Tropsch, aceites completamente sintéticos tal como aquellos a base de polietileno, polipropileno, dinero, trimero y poli butileno y similares; residuos de refinería y otros aceites de hidrocarburo tal como residuo atmosférico, residuo de vacío, aceite de suspensión

de craqueo catalítico fluido (FCC), aceite de ciclo FCC, gasóleo de pirolisis, gasóleo liviano craqueado (CLGO), gasóleo pesado craqueado (CHGO), aceite de ciclo liviano (LCO), aceite de ciclo pesado (HCO), residuo térmicamente craqueado, destilado pesado de coque, bitumen, aceite pesado desasfaltado, residuo reductor de viscosidad, aceites de desecho, aceites de asfaleno; aceites de motor usados o reciclados; extractos aromáticos de aceite lubricante y aceites crudos tal como crudo pesado, crudos afligidos y materiales similares que pueden de otra forma ser enviados a un hidrocraqueador o desviados en el recipiente de mezclado para un combustible marino pesado (residual) de alto azufre del arte previo. Ejemplos de Materiales Diluyentes que son considerados para ser materiales a base de no hidrocarburo incluyen: agua residual (es decir, agua que es absorbida de la humedad en el aire o agua que es miscible o solubilizada, en algunos casos como microemulsiones, en los hidrocarburos del Producto HMFO), aditivos de combustible los cuales pueden incluir, pero no se limitan a detergentes, modificadores de viscosidad, depresivos de punto de vertido, modificadores de lubricación, desempañadores (por ejemplo, polímeros de formaldehído de fenol alcoxilado), agentes antiespumantes (por ejemplo, polisiloxanos modificados de poliéter); mejoradores de ignición; agentes antioxidantes (por ejemplo, derivados de éster de ácido succínico); inhibidores de corrosión; aditivos antidesgaste, antioxidantes (por ejemplo, compuestos fenólicos y derivados), agentes de recubrimiento y modificadores de superficie, desactivadores de metal, agentes disipadores estáticos, tensoactivos iónicos y no iónicos, estabilizadores colorantes cosméticos y odorantes y mezclas de estos. Un tercer grupo de Materiales Diluyentes pueden incluir sólidos suspendidos o materiales particulados finos que están presentes como resultado del manejo, almacenamiento y transporte del Producto HMFO o la Composición de Combustible Marino Pesado, incluyendo pero no limitado a: sólidos de carbono o hidrocarburo (por ejemplo, coque, sólidos grafiticos, o asfaltenos microaglomerados), óxido de hierro y otros sólidos de

corrosión oxidativa, partículas metálicas en volumen fino, partículas de recubrimiento superficial o pintura, plástico o polimérico o elastómero o partículas de caucho (por ejemplo, que resultan de la degradación de empaques, partes de válvulas, etc.), finos de catalizador, partículas cerámicas o minerales, arena, arcilla, y otras partículas de barro, bacterias y otros sólidos biológicamente generados, y mezclas de estos que pueden estar presentes como partículas suspendidas, pero que de otra forma no se desvirtúan de la calidad comerciable de la Composición de Combustible Marino Pesado como un combustible marino pesado (residual) que cumple con ISO 8217: 2017.

[0048] La mezcla de Producto HMFO y Materiales Diluyentes debe ser de una calidad comerciable como un combustible marino pesado (residual) de azufre bajo. Esto es, la mezcla debe ser adecuada para el uso destinado como combustible marino pesado y generalmente será fungible como un combustible para barcos oceánicos. Preferiblemente, la Composición de Combustible Marino Pesado debe retener las propiedades físicas de volumen que son requeridas para un combustible marino que cumple con ISO 8217: 2017 y un contenido de azufre menor al estándar MARPOL global de 0.5% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) de modo que el material califica como Combustible Marino Pesado de Bajo Azufre del Anexo VI MARPOL (LS-HMFO). Como se indicó anteriormente, el contenido de azufre del Producto HMFO puede ser significativamente menor a 0.5% en peso (es decir, menor a 0.1% en peso de azufre (ISO 14596 o ISO 8754)) para calificar como un Combustible Marino Pesado de Azufre Ultrabajo de Anexo VO (revisado) de MARPOL (ULS-HMFO) y de la misma forma, se puede formular una Composición de Combustible Marino Pesado para calificar como un ULS-HMFO que cumple con Anexo VI MARPOL adecuado para uso como combustible marino en las zonas ECA. Para calificar como un combustible calificado ISO 8217: 2017, la Composición de Combustible Marino Pesado de la presente invención debe cumplir con los estándares internacionalmente aceptados incluyendo: una viscosidad cinemática

máxima a 50°C (ISO 3104) en el rango entre 180 mm²/s a 700 mm²/s; una densidad máxima a 15°C (ISO 3675) entre el rango de 991.0 kg/m³ a 1010.0 kg/m³; un CCAI en el rango de 780 a 870; un punto de inflamación (ISO 2719) no menor a 60.0°C; un sedimento total máximo – añejado (ISO 10307-2) de 0.10% en peso; un residuo de carbono máximo – micro método (ISO 10370) entre el rango de 18.00% en peso y 20.00% en peso, y un contenido máximo de aluminio más silicio (ISO 10478) de 60 mg/kg.

[0049] **Descripción de Planta de Producción:** Pasando ahora a una modalidad ilustrativa más detallada de una planta de producción, la Figura 2 muestra un esquemático para una planta de producción que implementa el proceso descrito anteriormente para reducir los contaminantes ambientales en un HMFO de Materia Prima para producir un Producto HMFO de acuerdo con la segunda modalidad ilustrativa. Una modalidad alterna para la planta de producción en la cual se utilizan múltiples reactores está dentro del alcance de la presente invención y se describe en una divulgación co-pendiente.

[0050] En la Figura 2, el HMFO de Materia Prima (1) es alimentado desde el exterior de los límites de batería (OSBL) al Tambor de Aumento de Alimentación de Aceite (1) que recibe la entrada desde el exterior de los límites de batería (OSBL) y suministra volumen de aumento adecuado para asegurar una operación suave de la unidad. El agua arrastrada en la alimentación es removida del HMFO con el agua que es descargada una corriente (1c) para OSBL de tratamiento.

[0051] El HMFO de Materia Prima (A) se retira del Tambor de Aumento de Alimentación de Aceite (1) por medio de la línea (1b) por la Bomba de Alimentación de Aceite (3) y es presurizado a una presión requerida para el proceso. El HMFO presurizado (A') luego pasa a través de la línea (3a) al Intercambiador de Calor de Producto/Alimentación de Aceite (5) donde la entrada de HMFO presurizado (A') es parcialmente calentado por el Producto HMFO (B). el Producto HMFO (B) es una corriente de hidrocarburo con contenido de azufre menor a 5000 ppmw y

preferiblemente menor a 1000 ppmw. Los hidrocarburos en el HMFO de Materia Prima y el Producto HMFO están en el rango entre C₁₂ y C₇₀₊ y el rango de ebullición está entre 350°F y 1110+°F. El HMFO de Materia Prima presurizado (A') que pasa a través de la línea (5a) es además calentado contra el efluente del Sistema Reactor (E) en el Intercambiador de Calor de Efluente/Alimentación de Reactor (7).

[0052] El HMFO de Materia Prima calentado y presurizado (A'') en la línea (7a) luego es mezclado con el Gas de Activación (C) provisto por medio de la línea (23c) en el Punto de Mezclado (X) para formar una Mezcla de Materia Prima (D). El punto de mezclado (X) puede ser cualquier sistema de mezclado gas/líquido conocido o mecanismo de arrastre bien conocido para el experto en la materia.

[0053] La Mezcla de Materia Prima (D) pasa a través de la línea (9a) al horno de Alimentación de Reactor (9) donde la Mezcla de Materia Prima (D) es calentada a la temperatura de proceso especificada. El Horno de Alimentación de Reactor (9) puede ser un horno calentador encendido o cualquier otro tipo de calentador como es conocido por un experto en la materia, si éste eleva la temperatura de la mezcla de materia prima a la temperatura deseada para las condiciones de proceso.

[0054] La Mezcla de Materia Prima calentada completamente (D') sale del Horno de Alimentación de Reactor (9) por medio de la línea 9b y es alimentada al Sistema Reactor (11). La Mezcla de Materia Prima completamente calentada (D') ingresa el Sistema Reactor (11) donde los contaminantes ambientales, tales como azufre, nitrógeno, y metales son preferencialmente removidos del componente de HMFO de Materia Prima de la Mezcla de Materia Prima completamente calentada. El Sistema Reactor contiene un catalizador que preferencialmente remueve los componentes de azufre en el componente de HMFO de Materia Prima al hacerlos reaccionar con hidrógeno en el Gas de Activación para formar sulfuro de hidrógeno. El Sistema Reactor también logrará la desmetalización, desnitrogenación, y una cierta cantidad de hidrogenación de abertura de anillo de los aromáticos complejos y asfaltenos, sin embargo, se debe llevar a cabo un hidrocrqueo mínimo de

hidrocarburos. Las condiciones de proceso de la presión parcial de hidrógeno, presión de reacción, temperatura y tiempo de residencia como es medido por la velocidad espacial de tiempo son optimizados para lograr la calidad de producto final deseada. Una discusión más detallada del Sistema Reactor, el catalizador, las condiciones de proceso, y otros aspectos del proceso están contenidos más adelante en la “Descripción del Sistema Reactor”.

[0055] El Efluente de Sistema Reactor (E) sale del Sistema Reactor (11) por medio de la línea (11a) e intercambia calor contra el presurizado y parcialmente calienta el HMFO de Materia Prima (A') en el Intercambiador de Alimentación/Efluente de Reactor (7). El Efluente de Sistema de Reactor parcialmente enfriado (E') luego fluye por medio de la línea (11c) al Separador Caliente (13).

[0056] El Separador Caliente (13) separa los componentes gaseosos del Efluente de Sistema Reactor (F) los cuales son dirigidos a la línea (13a) desde los componentes líquidos del efluente de Sistema Reactor (G) los cuales son dirigidos a la línea (13b). Los componentes gaseosos del efluente de Sistema Reactor en la línea (13a) son enfriados contra el aire en el Enfriador de Aire de Vapor Separador Caliente (15) y luego fluyen por medio de la línea (15a) al Separador Frío (17).

[0057] El Separador Frío (17) además separa cualquier componente gaseoso restante de los componentes líquidos en los componentes gaseosos enfriados del Efluente de Sistema Reactor (F'). Los componentes gaseosos del Separador Frío (F'') son dirigidos a la línea (17a) y alimentados sobre el Absorbedor de Amina (21). El Separador Frío (17) también separa cualquier líquido de hidrocarburo del Separador Frío (H) en la línea (17b) de cualquier agua líquida condensada del Separador Frío (I). El agua líquida condensada de Separador Frío (I) es enviada a OSBL por medio de la línea (17c) para tratamiento.

[0058] Los componentes líquidos de hidrocarburo del efluente de Sistema Reactor del Separador Caliente (G) en la línea (13b) y los líquidos de hidrocarburo

de Separador Frío (H) en la línea (17b) son combinados y son alimentados al Sistema Depurador de Producto de Aceite (19). El Sistema Depurador de Producto de Aceite (19) remueve cualquier hidrógeno residual y sulfuro de hidrógeno del Producto HMFO (B) el cual es descargado en la línea (19b) para almacenamiento OSBL. La corriente de ventilación (M) del Depurador de Producto de Aceite en la línea (19a) puede ser enviada al sistema de gas de combustible o al sistema de llamarada que están OSBL. Una discusión más detallada del Sistema Depurador de Producto de Aceite está contenida en la "Descripción del Sistema Depurador de Producto de Aceite".

[0059] Los componentes gaseosos del Separador Frío (F'') en la línea (17a) contienen una mezcla de hidrógeno, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos livianos (principalmente metano y etano). Esta corriente de vapor (17a) alimenta un Absorbedor de Amina (21) cuando es puesto en contacto contra Amina Magra (J) provista OSBL por medio de la línea (21a) al Absorbedor de Amina (21) para remover sulfuro de hidrógeno de los gases que componen la corriente de reciclaje de Gas de Activación (C'). la amina rica (K) la cual ha absorbido sulfuro de hidrógeno, sale del fondo del Absorbedor de Amina (21) y es enviada OSBL por medio de la línea (21b) para regeneración de amina y recuperación de azufre.

[0060] El vapor superior del Absorbedor de Amina en la línea (21c) es preferiblemente reciclado al proceso como un Gas de Activación de Reciclaje (C') por medio del Compresor de Reciclaje (23) y la línea (23a) donde es mezclado con el Gas de Activación de Formación (C'') provisto OSBL por la línea (23b). Esta mezcla de Gas de Activación de Reciclaje (C') y Gas de Activación de Formación (C'') para formar el Gas de Activación (C) es utilizado en el proceso por medio de la línea (23c) como se indicó anteriormente. Una corriente de Gas de Purga Depurado (H) es tomado de la línea de vapor superior del Absorbedor de Amina (21c) y es enviado por medio de la línea (21d) a OSBL para prevenir la acumulación de hidrocarburos livianos u otros no condensables.

[0061] **Descripción del Sistema Reactor:** El Sistema Reactor (11) ilustrado en la Figura 2 comprende un recipiente de reactor simple cargado con el catalizador de proceso y suficientes controles, válvulas y sensores como podrá apreciar fácilmente un experto en la materia.

[0062] Sistemas Reactores alternos en los cuales se puede utilizar más de un recipiente reactor en paralelo como se muestra en la Figura 3a o en una serie en cascada como se muestra en la Figura 3b, pueden ser fácilmente sustituidos por el Sistema Reactor (11) de recipiente de reactor simple ilustrado en la Figura 2. En dicha modalidad, cada uno de los múltiples recipientes reactores está en paralelo y es cargado de forma similar con el catalizador de proceso y puede estar provisto con la Mezcla de Alimentación calentada (D') por medio de una línea común. El efluente de cada uno de los tres reactores es recombinado en la línea común y forma un Efluente de Reactor combinado (E) para procesamiento posterior como se describió anteriormente. La disposición ilustrativa permitirá que los tres reactores lleven a cabo el proceso en paralelo efectivamente multiplicando la capacidad hidráulica del Sistema Reactor total. Válvulas de control y válvulas de aislamiento pueden ser dispuestas para prevenir que la alimentación ingrese en un recipiente de reactor pero no en otro recipiente de reactor. De esta forma, un reactor puede ser pasado por alto y ubicado fuera de línea para mantenimiento y recarga del catalizador mientras los reactores restantes continúan recibiendo la Mezcla de Materia Prima calentada (D'). Se apreciará por un experto en la materia que esta disposición de recipientes de reactor en paralelo no está limitada en número a tres, sino que se pueden adicionar múltiples recipientes reactores adicionales. La única limitación al número de recipientes de reactor en paralelo es el espaciado de la trama y la capacidad de suministrar Mezcla de Materia Prima calentada (D') a cada reactor activo.

[0063] En otra modalidad ilustrativa, los recipientes de reactor en cascada son cargados con el catalizador de proceso con las mismas o diferentes actividades

hacia metales, azufre u otros contaminantes ambientales a ser removidos. Por ejemplo, un reactor puede ser cargado con un catalizador desmetalizador altamente activo, un segundo reactor subsecuente o hacia abajo puede ser cargado con un catalizador balanceado desmetalizador/desulfuración, y un tercer reactor hacia abajo del segundo reactor puede ser cargado con un catalizador de desulfuración altamente activo. Esto permite mayor control y balance en condiciones de proceso (temperatura, presión, velocidad de flujo espacial, etc.) de modo que se adapta a cada catalizador. De esta forma, uno puede optimizar los parámetros en cara reactor dependiendo del material que es alimentado a esa combinación de reactor/catalizador específica y minimiza las reacciones de hidrocraqueo. Como con la modalidad ilustrativa anterior, múltiples series en cascada de reactores pueden ser usados en paralelo y de esta forma los beneficios de dicha dispositivos indicados anteriormente (es decir, permitir que una serie esté “en línea” mientras la otra serie esté “fuera de línea” para mantenimiento o permitir capacidad de planta aumentada).

[0064] Los reactores que forman el Sistema Reactor pueden ser de lecho fijo, lecho exaltado o de lecho de lodo o una combinación de estos tipos de reactores. Según lo previsto, los reactores de lecho fijo son preferidos ya que estos son más fáciles de operar y mantener.

[0065] El recipiente de reactor en el Sistema Reactor es cargado con uno o más catalizadores de proceso. El diseño exacto del sistema catalizador de proceso es una función de propiedades de materia prima, requerimientos de producto y restricciones de operación y la optimización del catalizador de proceso puede ser llevada a cabo por ensayo y error rutinario por un experto en la materia.

[0066] Los catalizadores de proceso comprenden por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste de los metales que cada uno pertenece a los grupos 6, 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica, y más preferiblemente un catalizador de metal de transición mezclado tal como Ni--Mo, Co--Mo, Ni--W o Ni – Co—Mo son

utilizados. El metal es preferiblemente soportado en un portador de catalizador de óxido inorgánico poroso. El portador de catalizador de óxido inorgánico poroso es por lo menos un portador seleccionado del grupo que consiste de alúmina, portador de alúmina/boria, un portador que contiene aluminosilicato que contiene metal, portador de alúmina/fósforo, portador de compuesto de alúmina/alcalinotérreo, portador de alúmina/Titania y portador de alúmina/zirconio. El portador de catalizador de óxido inorgánico poroso preferido es alúmina. El tamaño de poro y las cargas de metal en el portador pueden ser sistemáticamente variadas y probadas con la materia prima deseada y las condiciones de proceso para optimizar las propiedades del Producto HMFO. Dichas actividades son bien conocidas y de rutina para un experto en la materia. El catalizador en los reactores de lecho fijo pueden ser cargados densos o cargados medios.

[0067] La selección de catalizador utilizado dentro y para cargar el Sistema Reactor puede ser preferencial a desulfuración al diseñar un esquema de carga de catalizador que resulta en la mezcla de Materia Prima que primero pone en contacto un lecho de catalizador con un catalizador preferencial a desmetalización seguido hacia abajo por un lecho de catalizador con actividad mezclada para desmetalización y desulfuración seguida hacia abajo por un lecho de catalizador con actividad de desulfuración alta. En efecto, el primer lecho con actividad de desmetalización alta actúa como un lecho de resguardo para el lecho de desulfuración.

[0068] El objetivo del Sistema Reactor es tratar el HMFO de Materia Prima a la severidad requerida para cumplir con la especificación del Producto HMFO. Las reacciones de desmetalización, desnitrógenación e hidrogenación de hidrocarburo también pueden ocurrir en alguna medida cuando las condiciones de proceso se optimizan de modo que el desempeño del Sistema de Reactor logra el nivel de desulfuración requerido. El hidrocrackeo es preferiblemente minimizado para reducir el volumen de los hidrocarburos formados como hidrocarburos de

subproceso al proceso. El objetivo del proceso es remover selectivamente los contaminantes ambientales del HMFO de Materia Prima y minimizar la formación de hidrocarburos de subproducto innecesarios (hidrocarburos C₁-C₈).

[0069] Las condiciones de proceso en cada recipiente de reactor dependerán de la materia prima, el catalizador utilizado y las propiedades finales deseadas del Producto HMFO deseado. Se esperan variaciones en condiciones por parte de un experto en la materia y estas pueden ser determinadas por pruebas de planta piloto y optimización sistemática del proceso. Con esto en mente, se ha encontrado que la presión de operación, la temperatura de operación indicada, la relación del Gas de Activación al HMFO de Materia Prima, la presión parcial de hidrógeno en el Gas de Activación y la velocidad espacial todos son parámetros importantes a considerar. La presión de operación del Sistema Reactor debe estar en el rango de 250 psig y 3000 psig, preferiblemente entre 1000 psig y 2500 psig y más preferiblemente entre 1500 psig y 2200 psig. La temperatura de operación indicada del Sistema Reactor debe ser 500°F a 900°F, preferiblemente entre 650°F y 850°F, y más preferiblemente entre 680°F y 800°F. La relación de la cantidad del gas de Activación a la cantidad de HMFO de Materia Prima debe estar en el rango de 250 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima a 10000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima, preferiblemente entre 2000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima a 5000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima, y más preferiblemente entre 2500 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima a 4500 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima. El Gas de Activación debe ser seleccionado de mezclas de nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, agua gaseosa, y metano, de modo que el Gas de Activación tiene una presión parcial de gas ideal de hidrógeno (p_{H_2}) mayor a 80% de la presión total de la mezcla de Gas de Activación (P) y preferiblemente en donde el Gas de Activación tiene una presión parcial de gas ideal de hidrógeno (p_{H_2}) mayor a 95% de la presión total de la mezcla de Gas de Activación (P). El Gas de Activación puede tener una fracción de mol de hidrógeno en el rango entre 80% de las moles

totales de mezcla de Gas de Activación y más preferiblemente en donde el Gas de Activación tiene una fracción de mol de hidrógeno entre 80% y 99% de las moles totales de mezcla de Gas de Activación. La velocidad espacial cada hora líquida dentro del Sistema Reactor debe estar entre 0.05 aceite/hora/m³ de catalizador y 1.0 aceite/hora/m³ de catalizador; preferiblemente entre 0.08 aceite/hora/m³ de catalizador y 0.5 aceite/hora/m³ de catalizador y más preferiblemente entre 0.1 aceite/hora/m³ de catalizador y 0.3 aceite/hora/m³ de catalizador para lograr la desulfuración de los niveles de azufre del producto por debajo de 0.1% en peso.

[0070] La tasa de capacidad hidráulica del Sistema Reactor debe estar entre 100 bbl de HMFO de Materia prima/día y 100000 bbl de HMFO de Materia prima/día, preferiblemente entre 1000 bbl de HMFO de Materia prima/día y 60000 bbl de HMFO de Materia prima/día, más preferiblemente entre 5000 bbl de HMFO de Materia prima/día y 45000 bbl de HMFO de Materia prima/día, e incluso más preferiblemente entre 10000 bbl de HMFO de Materia prima/día y 30000 bbl de HMFO de Materia prima/día. La capacidad hidráulica deseada puede ser lograda en un Sistema de Reactor de recipiente de reactor simple o en un Sistema de Reactor con recipiente de reactor múltiple.

[0071] **Descripción de Sistema Depurador de Producto de Aceite:** El Sistema Depurador de Producto de Aceite (19) comprende una columna de depuración y equipo auxiliar y utilidades requeridas para remover hidrógeno, sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos livianos más livianos que el diésel del Producto HMFO. Dichos sistemas son bien conocidos por un experto en la materia, por lo que una descripción funcional generalizada se suministra acá. El líquido del Separador Caliente (13) y el Separador Frío (7) alimentan la Columna de Depuración de producto de Aceite (19). La depuración del hidrógeno y sulfuro de hidrógeno e hidrocarburos livianos más livianos que el diésel puede ser lograda por medio de una caldera, vapor vivo u otro medio de depuración. El Sistema de Depuración de Producto de Aceite (19) puede ser diseñado con un sistema superior que

comprende un condensador superior, tambor de reflujo y bomba de reflujo o puede ser diseñado sin un sistema superior. Las condiciones del Depurador de Producto de Aceite pueden ser optimizadas para controlar las propiedades de volumen del Producto HMFO, más específicamente la viscosidad y la densidad.

[0072] **Descripción del Sistema Absorbedor de Amina:** El Sistema Absorbedor de amina (21) comprende una columna de contacto de líquido gaseoso y equipo auxiliar y utilidades requeridas para remover gas agrio (es decir, sulfuro de hidrógeno) de la alimentación de vapor del Separador Frío de modo que el gas depurado resultante puede ser reciclado y usado como Gas de Activación. Dichos sistemas son bien conocidos para un experto en la materia, por lo que una descripción funcional generalizada se suministra acá. Los vapores del Separador Frío (17) alimentan la columna de contacto/sistema (19). La Amina magra (u otro gas amargo adecuado que depura fluidos o sistemas) provisto de OSBL es utilizado para depurar el vapor del Separador Frío de modo que se remueve efectivamente el sulfuro de hidrógeno. El Sistema Absorbedor de Amina (19) puede estar diseñado con un sistema de secado de gas para remover cualquier vapor de agua atrapado en el Gas de Activación de Reciclaje (C').

[0073] Los siguientes ejemplos suministrarán a un experto en la materia con una modalidad ilustrativa más específica para realizar el proceso divulgado acá:

EJEMPLO 1

[0074] **Visión General:** El propósito de una prueba piloto es demostrar que el HMFO de materia prima puede ser procesado a través de un reactor cargado con catalizadores disponibles comercialmente en condiciones especificadas para remover contaminantes ambientales, específicamente azufre y otros contaminantes del HMFO para producir un producto HMFO que cumple con MARPOL, es decir, producción de un Combustible Marino Pesado de Azufre Bajo (LS-HMFO) o Combustible Marino Pesado de Azufre Ultrabajo (USL-HMFO).

[0075] **Configuración de Unidad Piloto:** La unidad piloto será configurada con dos reactores de 434 cm³ dispuestos en serie para procesar el HMFO de materia prima. El reactor principal será cargado con una mezcla de un catalizador hidro-desmetalizador (HDM) comercialmente disponible y un catalizador de hidrotransición (HDT) comercialmente disponible. Un experto en la materia apreciará que la capa de catalizador HDT puede formarse y optimizarse usando una mezcla de catalizadores HDM y GDS combinados con un material inerte para lograr los niveles de actividad intermedia/de transición deseados. El segundo reactor será cargado con una mezcla del hidrotransición (HDT) comercialmente disponible y un hidrodesulfuración (HDS) comercialmente disponible. Alternativamente, uno puede cargar el segundo reactor simplemente con un catalizador de hidrodesulfuración (HDS) comercialmente disponible. Un experto en la materia apreciará que las propiedades de alimentación específicas del HMFO de Materia Prima pueden afectar la proporción de los catalizadores HDM, HDT y HDS en el sistema reactor. Un proceso sistemático de diferentes combinaciones de prueba con la misma alimentación producirá la combinación de catalizador optimizada para cualquier materia prima y condiciones de reacción. Para este ejemplo, el primer reactor será cargado con 2/3 de catalizador hidrodesmetalizador y 1/3 de catalizador de hidrotransición. El segundo reactor será cargado todo con catalizador de hidrodesulfuración. Los catalizadores en cada reactor serán mezclados con perlas de vidrio (aproximadamente 50% en volumen) para mejorar la distribución de líquido y controlar mejor la temperatura del reactor. Para esta prueba piloto, uno debe usar estos catalizadores comercialmente disponibles: HDM: Albemarle KFR serie 20 o equivalente; HDT: Albemarle KFR serie 30 o equivalente; HDS: Albemarle KFR 50 o KFR 70 o equivalente. Una vez se ha completado la configuración de la unidad piloto, el catalizador puede ser activado por sulfuración del catalizador usando dimetildisulfuro (DMDS) en una forma bien conocida por un experto en la materia.

[0076] **Operación de Unidad Piloto:** Al completar el paso de activación, la unidad piloto estará lista para recibir el HMFO de materia prima y la alimentación de Gas de Activación. Para el presente ejemplo, el Gas de Activación puede ser de grado técnico o gas de hidrógeno mejor. El HMFO de Materia Prima y Gas de Activación mezclados serán suministrados a la planta piloto a tasas y condiciones de operación como se especifica: Tasa de Alimentación de Aceite: 108.5 ml/h (velocidad espacial = 0.25/h); Relación Hidrógeno/Aceite: 570 Nm³/m³ (3200 scf/bbl); Temperatura del Reactor: 372°C (702°F); Presión de Salida del Reactor: 13.8 MPa(g) (2000 psig).

[0077] Un experto en la materia sabrá que las tasas y condiciones pueden ser ajustadas y optimizadas sistemáticamente dependiendo de las propiedades de alimentación para lograr los requerimientos de producto deseados. La unidad será traída a un estado estable para cada condición y se toman muestras completas de modo que se pueden completar las pruebas analíticas. El balance de material para cada condición se debe cerrar antes de mover a la siguiente condición.

[0078] Los impactos esperados en las propiedades de HMFO de Materia Prima son: Contenido de Azufre (% en peso): Reducido por al menos 80%; Contenido de Metales (% en peso): Reducido por al menos 80%; Contenido de MCR/Asfaltenos (% en peso): Reducido por al menos 30%; Contenido de Nitrógeno (% en peso): Reducido por al menos 20%; Rendimiento de C1-Nafta (% en peso): No más de 3.0% y preferiblemente no más de 1.0%.

[0079] Las condiciones de proceso en la Unidad Piloto pueden ser ajustadas sistemáticamente con relación a la Tabla 4 para evaluar el impacto de las condiciones de proceso y optimizar el desempeño del proceso para el catalizador específico y el HMFO de materia prima utilizado.

Tabla 4: Optimización de Condiciones de Proceso				
Caso	Tasa de Alimentación HC (ml/h),	Nm ³ H ₂ /m ³ aceite / scf H ₂ /bbl aceite	Temp. (°C/°F)	Presión (MPa(g)/psig)

	[LHSV(/h)]			
Línea base	108.5 [0.25]	570 / 3200	372 / 702	13.8 / 2000
T1	108.5 [0.25]	570 / 3200	362 / 684	13.8 / 2000
T2	108.5 [0.25]	570 / 3200	382 / 720	13.8 / 2000
L1	130.2 [0.30]	570 / 3200	372 / 702	13.8 / 2000
L2	86.8 [0.20]	570 / 3200	372 / 702	13.8 / 2000
H1	108.5 [0.25]	500 / 2810	372 / 702	13.8 / 2000
H2	108.5 [0.25]	640 / 3590	372 / 702	13.8 / 2000
S1	65.1 [0.15]	620 / 3480	385 / 725	15.2 / 2200

[0080] De esta forma, las condiciones de la unidad piloto se pueden optimizar para lograr menos de 0.5% en peso de azufre en producto HMFO y preferiblemente un 0.1% en peso de azufre en producto HMFO. Las condiciones para producir ULS-HMFO (es decir, producto HMFO con 0.1% en peso de azufre) serán: Tasa de Alimentación de HMFO de Materia Prima: 65.1 ml/h (velocidad espacial = 0.15/h); Relación Hidrógeno/Aceite: 620 Nm³/m³ (3480 scf/bbl); Temperatura de Reactor: 385°C (725°F); Presión de Salida del Reactor: 15 MPa(g) (2200 psig).

[0081] La Tabla 5 resume los impactos anticipados en las propiedades clave de HMFO.

Tabla 5 Impacto Esperado del Proceso en Propiedades Claves de HMFO			
Propiedad	Mínimo	Típico	Máximo
Conversión/Remoción de Azufre	80%	90%	98%
Conversión/Remoción de Metales	80%	90%	100%
Reducción de MCR	30%	50%	70%
Reducción de Asfalteno	30%	50%	70%
Conversión de Nitrógeno	10%	30%	70%
C1 a través de Rendimiento de Nafta	0.5%	1.0%	4.0%

Consumo de Hidrógeno (scf/bbl)	500	750	1500
-----------------------------------	-----	-----	------

[0082] La Tabla 6 muestra las pruebas analíticas a ser llevadas a cabo para la caracterización del HMFO de Materia Prima y el Producto HMFO. Las pruebas analíticas incluyen aquellas requeridas por ISO para el HMFO de Materia Prima y el Producto HMFO para calificar y comercializar en comercio como combustibles marinos residuales que cumplen con ISO. Los parámetros adicionales son provistos de modo que un experto en la materia será capaz de entender y apreciar la efectividad del proceso inventivo.

Tabla 6 Pruebas Analíticas y Procedimientos de Prueba	
Contenido de Azufre	ISO 8754 o ISO 14596 o ASTM D4294
Densidad a 15 °C	ISO 3675 o ISO 12185
Viscosidad cinemática a 50 °C	ISO 3104
Punto de Vertido, °C	ISO 3016
Punto de Inflamación, °C	ISO 2719
CCAI	ISO 8217, ANEXO B
Contenido de Ceniza	ISO 6245
Sedimento Total – Añejado	ISO 10307-2
Residuo de Micro Carbono, % masa	ISO 10370
H2S, mg/kg	IP 570
Número de Ácido	ASTM D664
Agua	ISO 3733
Contaminantes Específicos	IP 501 o IP 470 (a menos que se indique lo contrario)
Vanadio	o ISO 14597
Sodio	
Aluminio	o ISO 10478
Silicio	o ISO 10478
Calcio	o IP 500
Zinc	o IP 500
Fósforo	IP 500
Níquel	

Hierro	
Destilación	ASTM D7169
Relación C:H	ASTM D3178
Análisis SARA	ASTM D2007
Asfaltenos, % en peso	ASTM D6560
Nitrógeno Total	ASTM D5762
Análisis de Componentes de gas de Ventilación	Cromatografía de Gas FID o comparable

[0083] La Tabla 7 contiene los resultados de prueba analítica de HMFO de Materia Prima y los resultados de prueba analítica de Producto HMFO esperados del proceso inventivo que indican la producción como un LS HMFO. Se notará por un experto en la materia que, bajo las condiciones, los niveles de craqueo de hidrocarburo serán minimizadas a niveles sustancialmente menores a 10%, más preferiblemente menores a 5% e incluso más preferiblemente menores a 1% del balance de masa total.

Tabla 7 Resultados Analíticos		
	HMFO de Materia Prima	Producto HMFO
Contenido de Azufre, % masa	3.0	0.3
Densidad a 15 C, kg/m³	990	950 ⁽¹⁾
Viscosidad Cinemática a 50C, mm²/s	380	100 ⁽¹⁾
Punto de Vertido, C	20	10
Punto de Inflamación, C	110	100 ⁽¹⁾
CCAI	850	820
Contenido de Ceniza, % masa	0.1	0.0
Sedimento Total – Añejado, % masa	0.1	0.0
Residuo de Micro Carbono, % masa	13.0	6.5
H2S, mg/kg	0	0
Número de Ácido, mg KO/g	1	0.5
Agua, % vol.	0.5	0

Contaminantes Específicos, mg/kg		
Vanadio	180	20
Sodio	30	1
Aluminio	10	1
Silicio	30	3
Calcio	15	1
Zinc	7	1
Fósforo	2	0
Níquel	40	5
Hierro	20	2
Destilación, °C / °F		
IBP	160 / 320	120 / 248
5 % en peso	235 / 455	225 / 437
10 % en peso	290 / 554	270 / 518
30 % en peso	410 / 770	370 / 698
50 % en peso	540 / 1004	470 / 878
70 % en peso	650 / 1202	580 / 1076
90 % en peso	735 / 1355	660 / 1220
FBP	820 / 1508	730 / 1346
Relación C:H (ASTM D3178)	1.2	1.3
Análisis SARA		
Saturados	16	22
Aromáticos	50	50
Resinas	28	25
Asfaltenos	6	3
Asfaltenos, % en peso	6.0	2.5
Nitrógeno Total, mg/kg	4000	3000
Nota: (1) Se espera que la propiedad será ajustada a un valor mayor por un proceso posterior de remoción de material liviano por medio de destilación o depuración del Producto HMFO.		

[0084] El Producto HMFO producido por el proceso inventivo alcanzará los límites de ULS HMFO (es decir, 0.1% en peso de azufre de Producto HMFO) por variación sistemática de los parámetros de proceso, por ejemplo, por una velocidad espacial menor o al usar un HMFO de Materia Prima con un contenido de azufre inicial menor.

EJEMPLO 2: HMFO RMG-380

[0085] **Configuración de Unidad Piloto:** Una unidad piloto fue configurada como se indicó anteriormente en el Ejemplo 1 con los siguientes cambios: el primer reactor fue cargado con: como la primera capa (superior) es encontrada por la materia prima, 70% en volumen de catalizador de hidrodeshidrogenación Albemarle KFR serie 20 y 30% en volumen de catalizador de hidrotransición Albemarle KFR serie 30 como la segunda capa (inferior). El segundo reactor fue cargado con 20% de catalizador de hidrotransición Albemarle KFR serie 30 como la primera capa (superior) y 80% en volumen de catalizador de hidrosulfuración como la segunda capa (inferior). El catalizador fue activado por sulfuración del catalizador con dimetildisulfuro (DMDS) en una forma bien conocida para un experto en la materia.

[0086] **Operación de la Unidad Piloto:** Al completar el paso de activación, la unidad piloto estaba lista para recibir el HMFO de materia prima y la alimentación de Gas de Activación. El Gas de Activación era grado técnico o gas de hidrógeno mejor. El HMFO de Materia Prima fue un HMFO que cumple con ISO 8217: 2017 comercialmente disponible y comerciable, excepto por un alto contenido de azufre (2.9% en peso). El HMFO de Materia Prima y el Gas de Activación mezclados fueron suministrados a la planta piloto a tasas y condiciones como se especifica en la Tabla 8 más adelante. Las condiciones fueron variadas para optimizar el nivel de azufre en el material de producto HMFO.

Tabla 8: Condiciones de Proceso		Producto HMFO

Caso	Tasa de Alimentación HC (ml/h), [LHSV(/h)]	Nm ³ H ₂ /m ³ aceite / scf H ₂ /bbl aceite	Temp. (°C /°F)	Presión (MPa(g)/psig)	Azufre % en peso
Línea base	108.5 [0.25]	570 / 3200	371 / 700	13.8 / 2000	0.24
T1	108.5 [0.25]	570 / 3200	362 / 684	13.8 / 2000	0.53
T2	108.5 [0.25]	570 / 3200	382 / 720	13.8 / 2000	0.15
L1	130.2 [0.30]	570 / 3200	372 / 702	13.8 / 2000	0.53
S1	65.1 [0.15]	620 / 3480	385 / 725	15.2 / 2200	0.10
P1	108.5 [0.25]	570 / 3200	371 / 700	/ 1700	0.56
T2 / P1	108.5 [0.25]	570 / 3200	382 / 720	/ 1700	0.46

[0087] Los datos analíticos para una muestra representativa del HMFO de materia prima y muestras representativas del producto HMFO se suministran a continuación:

Tabla 7 Resultados Analíticos - HMFO (RMG-380)			
	Materia Prima	Producto	Producto
Contenido de Azufre, % masa	2.9	0.3	0.1
Densidad a 15 °C, kg/m³	988	932	927
Viscosidad Cinemática a 50 °C, mm²/s	382	74	47
Punto de Vertido, °C	-3	-12	-30
Punto de Inflamación, °C	116	96	90
CCAI	850	812	814
Contenido de Ceniza, % masa	0.05	0.0	0.0
Sedimento Total – Añejado, % masa	0.04	0.0	0.0
Residuo de Micro Carbono, % masa	11.5	3.3	4.1
H2S, mg/kg	0.6	0	0
Número de Ácido, mg KO/g	0.3	0.1	>0.05
Agua, % vol	0	0.0	0.0

Contaminantes Específicos, mg/kg			
Vanadio	138	15	< 1
Sodio	25	5	2
Aluminio	21	2	< 1
Silicio	16	3	1
Calcio	6	2	< 1
Zinc	5	< 1	< 1
Fósforo	<1	2	1
Níquel	33	23	2
Hierro	24	8	1
Destilación, °C / °F			
IBP	178 / 352	168 / 334	161 / 322
5 % en peso	258 / 496	235 / 455	230 / 446
10 % en peso	298 / 569	270 / 518	264 / 507
30 % en peso	395 / 743	360 / 680	351 / 664
50 % en peso	517 / 962	461 / 862	439 / 822
70 % en peso	633 / 1172	572 / 1062	552 / 1026
90 % en peso	>720 / >1328	694 / 1281	679 / 1254
FBP	>720 / >1328	>720 / >1328	>720 / >1328
Relación C:H (ASTM D3178)	1.2	1.3	1.3
Análisis SARA			
Saturados	25.2	28.4	29.4
Aromáticos	50.2	61.0	62.7
Resinas	18.6	6.0	5.8
Asfaltenos	6.0	4.6	2.1
Asfaltenos, % en peso	6.0	4.6	2.1
Nitrógeno Total, mg/kg	3300	1700	1600

[0088] Como se indica anteriormente en la Tabla 7, el HMFO de Materia Prima y el Producto HMFO exhibieron propiedades de volumen observadas consistentes con ISO 8217: 2017 para un combustible marino residual comerciable,

excepto que el contenido de azufre del producto HMFO se redujo significativamente como se indicó anteriormente cuando se compara con el HMFO de materia prima.

[0089] Un experto en la materia apreciará que el anterior producto HMFO producido por el proceso inventivo ha logrado no sólo un LS HMFO que cumple con ISO 8217: 2017 (es decir, 0.5% en peso de azufre) sino que también un producto con límites de ULS HMFO que cumple con ISO 8217:2017 (es decir, 0.1% en peso de azufre).

EJEMPLO 3: HMFO RMK-500

[0090] La materia prima al reactor piloto utilizado en el ejemplo 2 anterior fue cambiada a un HMFO comercial y disponible que cumple con RMK-500 ISO 8217:2017, excepto que tiene altos contaminantes ambientales (es decir azufre (3.3% en peso)). Otras características de volumen del HMFO de alto azufre de materia prima RMK-500 se suministran a continuación:

Tabla 8 Resultados Analíticos – HMFO de Materia Prima (RMK-500)	
Contenido de Azufre, % masa	3.3
Densidad a 15 °C, kg/m ³	1006
Viscosidad Cinemática a 50 °C, mm ² /s	500

[0091] La mezcla de HMFO de Materia Prima (RMK-500) mezclado y Gas de Activación fue provista a la planta piloto a tasa y condiciones y los niveles de azufre resultantes se lograron en la tabla a continuación

Tabla 9: Condiciones de Proceso					Producto (RMK-500)
Caso	Tasa de Alimentación HC (ml/h), [LHSV(/h)]	Nm ³ H ₂ /m ³ aceite / scf H ₂ /bbl aceite	Temp. (°C /°F)	Presión (MPa(g)/psig)	Azufre % en peso
A	108.5 [0.25]	640 / 3600	377 / 710	13.8 / 2000	0.57

B	95.5 [0.22]	640 / 3600	390 / 735	13.8 / 2000	0.41
C	95.5 [0.22]	640 / 3600	390 / 735	11.7 / 1700	0.44
D	95.5 [0.22]	640 / 3600	393 / 740	10.3 / 1500	0.61
E	95.5 [0.22]	640 / 3600	393 / 740	17.2 / 2500	0.37
F	95.5 [0.22]	640 / 3600	393 / 740	8.3 / 1200	0.70
G	95.5 [0.22]	640 / 3600	416 / 780	8.3 / 1200	0.37

[0092] El producto resultante HMFO (RMK-500) exhibió propiedades de volumen observadas consistentes con el HMFO de materia prima (RMK-500), excepto que el contenido de azufre se redujo significativamente como se indicó en la tabla anterior.

[0093] Un experto en la materia apreciará que el anterior producto HMFO producido por el proceso inventivo ha logrado un LS HMFO (es decir, 0.5% en peso de azufre) de producto HMFO que tiene características de volumen de un combustible residual RMK-500 que cumple con ISO 8217:2017. También se apreciará que el proceso puede ser exitosamente llevado a cabo bajo condiciones de no hidrocrqueo (es decir, temperatura y presión menores) que reducen sustancialmente el hidrocrqueo del material de materia prima. Se debe notar que cuando las condiciones se aumentaron a una presión mucho mayor (Ejemplo E) se logró un producto con un contenido de azufre menor, sin embargo, se observó que hubo un aumento en hidrocarburos livianos y producción de nafta salvaje.

[0094] Se apreciará por parte de los expertos en la materia que se pueden hacer cambios en las modalidades ilustrativas descritas anteriormente sin salirse de los conceptos inventivos amplios de la misma. Se entiende, por ejemplo, que los conceptos inventivos divulgados no están limitados a las modalidades ilustrativas o ejemplos divulgados, sino que se pretende cubrir las modificaciones dentro del alcance de los conceptos inventivos como se definen por medio de las reivindicaciones.