

P-2019/36320

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES

E. S. D.

Re: Expediente No. **NC2019/0009842**Solicitud de patente a nombre de **MAGEMA TECHNOLOGY, LLC**

Yo, CAROLINA DAZA MONTALVO identificada como aparece al pie de mi firma, domiciliada en la Carrera 11 No. 86-53, obrando como apoderada de la sociedad MAGEMA TECHNOLOGY, LLC, domiciliada en Houston, Texas, Estados Unidos de América, solicitante de la patente de la referencia, en respuesta al oficio No. **9565** notificado electrónicamente el 17 de junio de 2022, relacionado con concepto técnico de fondo, me permito manifestar:

1. Modificaciones al capítulo reivindicatorio y Claridad

Con fundamento en la facultad que confiere el artículo 34 de la Decisión 486 al solicitante para modificar la solicitud de patente en cualquier momento del trámite, presento junto con este memorial nuevo capítulo reivindicatorio, el cual consta de cinco (5) reivindicaciones y reemplaza completamente el capítulo presentado anteriormente. Específicamente, se realizaron las siguientes modificaciones:

1.1 Se ha modificado la reivindicación 1 para recitar: *"Una composición de combustible de hidrocarburo de azufre bajo para reducir los contaminantes ambientales en un Combustible Marino Pesado que consiste esencialmente de: (...) "*, con el fin de dar mayor claridad a la presente invención.

Adicionalmente, se eliminaron los términos *"una mayoría"* y *"una minoría"* de la reivindicación 1 con el fin de dar claridad a la invención y superar las objeciones del examinador.

Respecto a las objeciones indicadas por el examinador en el Oficio que se contesta, el solicitante desea manifestar respetuosamente su desacuerdo, ya que, como comentario inicial, el solicitante desearía que el examinador notara que el fuel oil marino residual es una mezcla altamente compleja de hidrocarburos, que no se puede definir o describir

de una manera química precisa basada en la estructura molecular de las moléculas de especies individuales. El fuel oil marino residual está hecho de una mezcla de residuos de hidrocarburos no destilados o no destilables producidos durante la refinación de un barril de petróleo crudo. Es decir, el combustible marino residual está compuesto por aquellas porciones de un barril de petróleo crudo que por razones científicas (es decir, hidrocarburos con un punto de ebullición superior a 565°C, o moléculas muy complejas como resinas o asfaltenos) o razones de ingeniería (es decir, ausencia de unidades de proceso de fondo de barril, como coquizadores, hidrocraqueadores de lecho fluidizado, etc.) dentro de una refinería, o razones económicas (el costo de procesar fracciones pesadas excede el valor de los productos producidos), o por una combinación de estos razones, una refinería no puede producir un producto útil. Si bien es posible clasificar ampliamente las especies moleculares presentes en los aceites combustibles marinos residuales (es decir, moléculas parafínicas/saturadas, moléculas aromáticas, moléculas de resina, moléculas de asfalto), estas clases se basan en la separación basada en la solubilidad y las propiedades cromatográficas, no en la identificación o la especiación de las moléculas componentes. Como tal, la especificación (es decir, definir la composición del material con base en los componentes moleculares y los porcentajes presentes) del fuel oil marino residual, según lo solicitado por el examinador, no es técnicamente posible. Por lo tanto, el solicitante necesariamente se ha esforzado por definir la invención reclamada usando el mejor lenguaje técnico posible disponible y comprensible para una persona experta en las artes aplicables (es decir, refinación de petróleo y producción de fuel oil residual para uso marítimo).

1.2 El examinador ha indicado "De la descripción se desprende que el proceso para reducir los contaminantes ambientales en un combustible marino pesado es esencial para la invención puesto que forma parte de la solución al problema a resolver, pero este no se es reclamado, de tal manera que las reivindicaciones no definen la materia que se desea proteger. Se sugiere reclamar dicho proceso, y posteriormente en las reivindicaciones de composición de combustible marino pesado, señalar que esta comprende el combustible marino pesado que resulta del proceso reclamado, junto con los materiales diluyentes". En este respecto, se informa al examinador que el "proceso para reducir los contaminantes ambientales en un combustible marino pesado" se encuentra reclamado en la solicitud **NC2019/0009832**, la cual se encuentra en trámite. Por lo tanto, no puede incluirse dicho proceso en la presente solicitud para evitar repetir materia en diferentes solicitudes y evitar objeciones por parte de su Despacho.

1.3 Respecto a la objeción de los términos imprecisos "*al menos*" y "*no más de*", el solicitante desea manifestar respetuosamente su desacuerdo ya que dichos términos están indicando claramente las cantidades mínimas o máximas de los compuestos dentro de la composición reclamada y que se encuentran descritos claramente en las reivindicaciones dependientes. Por tanto, es claro y entendible para una persona versada en la materia y de acuerdo con lo divulgado en la descripción las cantidades mencionadas en las reivindicaciones para llevar a cabo la invención. Por lo cual, se solicita amablemente mantenerlos dentro del capítulo reivindicatorio.

1.4 Respecto a la expresión referida como resultado a alcanzar, el solicitante desea reafirmarse respetuosamente en los argumentos presentados previamente, en donde se indica que dicha expresión indica que el producto debe cumplir con dichas especificaciones y se encuentra acompañando a las características esenciales de la presente invención. Adicionalmente y como se había expresado previamente, es una expresión importante para dar claridad y entender la invención reclamada.

Además, el solicitante desea manifestar respetuosamente que la composición inventiva de la presente solicitud es el producto de un proceso previamente no descrito y no reconocido por otros en las artes aplicables de refinación de petróleo y producción de fueloil residual marino. El proceso inventivo del solicitante para la producción de fueloil residual marino con bajo contenido de azufre que cumple con la norma ISO 8217 es el resultado de dos descubrimientos clave: 1) que los fueloil residuales marinos que cumplen con la norma ISO 8217 constituyen una materia prima ideal para el hidroprocesamiento; y 2) selección de condiciones de hidroprocesamiento (en particular, la selección de condiciones que minimicen el hidrocraqueo) que preserven las propiedades y características que hacen que el fueloil marino residual cumpla con la norma ISO 8217. Lo que fue inesperado y sorprendente es que después de llevar a cabo el proceso inventivo del solicitante, el fueloil marino residual que cumple con la norma ISO 8217 muestra propiedades de compatibilidad y estabilidad que no se han obtenido o descrito previamente en el estado de la técnica.

Por último, el solicitante observa que el cumplimiento de la norma ISO 8217: 2017 como fueloil marino residual (como lo requieren las presentes reivindicaciones) solo puede determinarse por referencia a la Tabla 2 de ISO 8217. Por lo tanto, la forma más concisa y precisa de describir esas características o propiedades físicas es por referencia a este estándar reconocido internacionalmente.

1.5 El examinador ha indicado "*La reivindicación 1 no es clara ya que reclama: Una composición de combustible de hidrocarburo de bajo azufre que consiste esencialmente*

de: una mayoría en volumen de un combustible marino residual de alto azufre 100% hidroprocesado (...) y en donde el combustible marino pesado de bajo azufre cumple con ISO 8217: 2017 (...). De forma que no es claro si lo que cumple con ISO 8217:2017 es la composición de combustible de hidrocarburo de bajo azufre. Por lo tanto, se sugiere unificar las definiciones, y de igual forma realizar la corrección en la reivindicación 5". En este respecto, se llama la atención al examinador en que la forma como está escrita la reivindicación es clara y entendible para una persona experta en la materia que comprende que tanto la composición de combustible de hidrocarburo de bajo azufre como el combustible marino pesado de bajo azufre deben cumplir con la norma mencionada. Adicionalmente, y de acuerdo con lo divulgado en el capítulo descriptivo, tanto la materia prima como el producto deben cumplir con esta norma. Por tanto, se solicita amablemente sea retirada dicha objeción.

En cuanto a estas modificaciones, me permito decir que las mismas no amplían de ninguna manera la materia objeto de la presente solicitud y se realizaron con el ánimo de superar las objeciones de claridad y patentabilidad planteadas por el examinador en su concepto técnico.

En consecuencia, nos permitimos indicar que el presente capítulo reivindicatorio, que incluye cinco (5) reivindicaciones, se ajusta a las disposiciones del artículo 30 de la Decisión 486/00.

2. Descripción

El examinador ha indicado *"La descripción emplea las unidades scf/bbl, °F, psig, bbl (Pág. 18, 19, 29, 35, 36, 41). Se sugiere hacer la conversión de unidades al Sistema Internacional"*.

En este respecto, se informa que se realizó la conversión de las unidades "scf/bbl" a m^3/m^3 ", "°F" a "°C", "psig" a "MPa" y "bbl" a " m^3 " de acuerdo con el Sistema Internacional y siguiendo las sugerencias del examinador. Por tanto, se solicita amablemente retirar dicha objeción y se adjunta a este memorial un nuevo capítulo descriptivo.

3. Pago de tasas

En relación con el número de reivindicaciones, atentamente nos permitimos decir que no se adjunta tasa por concepto de reivindicaciones adicionales, toda vez que el nuevo

capítulo reivindicatorio tiene igual número de reivindicaciones a las presentadas originalmente, y en esencia es el mismo objeto, pero definido con mayor claridad.

Por otra parte, me permito adjuntar recibo por concepto de pago de tasa de modificación a las reivindicaciones y descripción, según lo establecido en la **Resolución No. 59669 de 2020**.

4. Novedad

El señor examinador establece que las antiguas reivindicaciones 1 a 5 carecen de novedad a la luz de las enseñanzas descritas en el documento US2016160139 (D1).

A este respecto, me permito decir que el artículo 16 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina establece que la invención se considera nueva cuando no está comprendida en el estado de la técnica. Si de acuerdo con el espíritu de la norma legal indicada, la invención no se considera como nueva si está "*comprendida*" en el estado de la técnica, dicha norma se está refiriendo, naturalmente, a la totalidad del invento y no a alguno o a algunos de los componentes.

Aplicando lo anterior al caso concreto, para que las razones que aduce ese Despacho para desvirtuar la novedad fuesen ciertas, sería forzoso que se demostrara que la invención está comprendida en el estado de la técnica, específicamente en forma individual en el documento D1 de forma TOTAL, lo cual no sucede con la materia reclamada en el nuevo capítulo reivindicatorio.

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

- Que la invención en estudio esté contenida de forma TOTAL y ABSOLUTA en cada uno de los documentos que se mencionan como anterioridades; y
- Que la invención en cuestión puede partir de conocimientos conocidos, caso en el cual habrá que hacer la comparación no de lo conocido sino de lo inédito y novedoso, teniendo que analizarse el valor agregado que aporta la invención con sus nuevas características al campo técnico al cual pertenece la solicitud en estudio.

De acuerdo con lo anterior, la solicitante desea manifestar respetuosamente su desacuerdo ya que teniendo en cuenta las modificaciones presentadas en el nuevo capítulo reivindicatorio se superan las objeciones realizadas ya que **dichas características no se encuentran divulgadas en el documento citado por el examinador.**

En este respecto, el solicitante desea reafirmarse en los argumentos presentados previamente en donde se demuestra que la presente invención no se encuentra divulgada en el documento D1 citado por le examinador y cumple con los requisitos de novedad y nivel inventivo. Adicionalmente, para formular fueloils marinos con bajo contenido de azufre que cumplen con ISO 8217, el solicitante señala lo siguiente: La técnica se refiere a ejemplos de mezcla de componentes de hidrocarburo con bajo contenido de azufre conocidos, utilizando métodos y formulaciones de mezcla de hidrocarburos bien conocidos, para fabricar combustibles marinos residuales con bajo contenido de azufre que cumplan con la norma ISO 8217. Por lo tanto, es contradictorio con el estado de la técnica tomar un fueloil marino residual completamente terminado, disponible comercialmente, con alto contenido de azufre (es decir, azufre superior al 0,5% en peso) que cumple con ISO 8217 y someter ese material a hidroprocesamiento en condiciones que minimizan el hidrocraqueo. para producir un fueloil marino residual con bajo contenido de azufre (azufre inferior al 0,5 % en peso) que cumple con la norma ISO 8217.

Las partes de D1 citadas por el Examinador parecen enseñar el hidroprocesamiento de "una materia prima de residuos de vacío" para producir un producto que supuestamente es un fueloil marino que cumple con la norma ISO 8217. Sin embargo, tras una inspección minuciosa, se notará que el Ejemplo 1 es un ejemplo profético y, excepto por lo divulgado en la Tabla 4, no hay otros ejemplos del proceso descrito en D1 que produzcan un hidrocarburo que muestre las propiedades descritas en la Tabla 4. El Ejemplo 1 específicamente hace referencia a la Figura 1 como que muestra el proceso descrito en D1. Tras una revisión más cuidadosa de D1 y una comparación del texto de D1 citado por el Examinador y las enseñanzas de la Figura 1, existen conflictos internos en las enseñanzas del proceso D1, como se describe en la siguiente tabla.

Text of D1	Figure 1
"desde una materia prima de residuos de vacío" como la única materia prima de	Una mezcla de seis hidrocarburos (VAC RES (106 M3/HR); EXTRACTO (41 M3/HR); PV1 VGO (15 M3/HR); PV1 1SS

hidrocarburos al reactor de hidroprocesamiento (Ver resumen, párrafos 0010, 0013, 0022, 0082 y Ejemplo 1 párrafo 0129)	(5 M3/HR) PV3 4SS (50 M3/HR) Y PV1 O'FLASH (14 M3/HR)) como materia prima para el RESID (reactor de hidroprocesamiento)
La tabla 4 describe las propiedades limitadas de la "alimentación de residuos de vacío típica (ejemplar)"	No hay discusión en D1 sobre las propiedades o el carácter de los otros cinco componentes
"una alimentación de residuos de vacío" una tasa de 106 M3/HR (Ver Ejemplo 1 párrafo 0129)	"UNA ALIMENTACIÓN TOTAL" tasa de 230 M3/HR (Ver Figura 1)
volumen de "alimentación de residuos al vacío" de 106 M3/HR	Producción de hidrocarburo "RFS" (es decir, hidrocarburo de Tabla 4) a un volumen de 233 M3/HR
Producción de productos de hidrocarburo sin hidro craqueo sustancial basado en un volumen de "alimentación de residuos de vacío" de 106 M3/HR	Producción de: 4 M3/HR "Nafta" + 20 M3/HR "GO" + 233 M3/HR RFS = 257 M3/HR volumen total de hidrocarburo producido requiere 10%+ hinchamiento en volumen debido al hidro craqueo

Las contradicciones anteriores solo pueden resolverse concluyendo:

1. Que el "Vac Res"/"alimentación de residuos de vacío" enseñado por D1 en la Tabla 1 no puede ser la única materia prima de hidrocarburo en el proceso D1;
2. Que una materia prima de hidrocarburos mixtos solo se puede hacer combinando todos los valores aparentes de volumen para las presuntas alimentaciones de hidrocarburos en la unidad de proceso "RESID" en la FIGURA 1;
3. Que se debe utilizar en el Proceso de D1 una materia prima de hidrocarburos mixtos hecha mediante la combinación de todos los valores aparentes de volumen para las supuestas alimentaciones de hidrocarburos para lograr el equilibrio de volumen en todo el reactor en la Figura 1; y

4. El proceso de D1 tiene un aumento del volumen de hidrocrackeo de al menos un 10% en volumen consistente con el aumento del volumen de hidrocrackeo logrado por la técnica anterior.

El solicitante afirma que, por las razones expuestas anteriormente, un experto en la materia necesariamente debe incluir los otros presuntos materiales de alimentación de hidrocarburos en la "Alimentación total" utilizada en D1 y que "Vac Res"/"alimentación de residuos de vacío" enseñada por D1 en la Tabla 1 no puede ser la única materia prima de hidrocarburos en D1. Hacer lo contrario daría como resultado enseñanzas conflictivas e irresolubles por parte de D1 sobre el proceso y haría que D1 fuera técnicamente inoperable.

D1 no proporciona ninguna orientación técnica ni base para ninguna conclusión sobre el carácter y las propiedades de la mezcla de hidrocarburos que necesariamente constituyen los hidrocarburos de "alimentación total" utilizados en D1.

D1 no proporciona ninguna orientación técnica ni base para ninguna inferencia o propiedades inherentes sobre el carácter y las propiedades de la mezcla de hidrocarburos que necesariamente constituyen los hidrocarburos de "alimentación total" utilizados en D1.

El Solicitante afirma que es solo con el beneficio de las enseñanzas de la presente invención y en retrospectiva del proceso reclamado por la presente solicitud que se vuelve obvio para alguien que tiene una habilidad ordinaria en el arte modificar el "Vac Res"/"alimentación de vacío residual" enseñado por D1 en la Tabla 1 o modificar la "Alimentación total" de D1 de manera que se logre el "Combustible marino pesado de materia prima", en el que el Combustible marino pesado de materia prima es un fueloil marino residual que cumple con la norma ISO 8217: 2017".

Dada la falta de enseñanza sobre las características y propiedades de la materia prima de hidrocarburo de "Alimentación total" utilizada en D1, y la falta de enseñanza sobre las características y propiedades de la mayoría de los hidrocarburos en la materia prima de hidrocarburo de "Alimentación total" utilizada en D1, es imposible establecer una conexión o inferencia entre las características y propiedades del producto divulgadas en la Tabla 4 y las características y propiedades de la "Vac Res"/"alimentación de vacío residual" enseñado por D1 en la Tabla 1 o la "Alimentación Total". Una persona con experiencia ordinaria en la técnica no tiene una forma lógica de hacer ninguna conexión o correlación entre las propiedades descritas en la Tabla 4 con las de "Vac

Res"/"alimentación de vacío residual" enseñadas por D1 en la Tabla 1 o la "Alimentación total" porque hay otros cinco hidrocarburos desconocidos en la materia prima.

Por el contrario, las presentes reivindicaciones utilizan un fueloil marino pesado con alto contenido de azufre que cumple con la norma ISO 8217:2017 completamente formulado y estable como materia prima para producir un aceite ultrabajo (es decir, menos del 0,5 % en peso) fueloil marino pesado que cumple con la norma ISO 8217:2017. La evidencia comparativa de esta estabilidad y las propiedades únicas de la presente invención se ha proporcionado en la Declaración de Bertrand Klusmann en donde se demuestra la novedad y la actividad inventiva de la presente solicitud, la cual se adjunta a este memorial en su idioma original junto con su traducción al español. Por tanto, cualquier mezcla con materiales diluyentes se basa en las propiedades únicas del material producido por el proceso inventivo de los Solicitantes.

Una persona experta en la técnica simplemente no puede conciliar las enseñanzas contradictorias de D1, ni enseña o sugiere que enseñe el uso de un fueloil marino con alto contenido de azufre que cumpla con la ISO 8217 como materia prima para producir el producto reclamado.

En consecuencia, se solicita respetuosamente retirar el rechazo y la concesión de las reclamaciones pendientes.

De esta forma, teniendo en cuenta que el documento D1 **no menciona, describe o sugiere**, en forma individual o en combinación, todas las características técnicas reclamadas en el nuevo capítulo reivindicatorio presentado por el solicitante. En vista de lo anterior, **las nuevas reivindicaciones presentadas son novedosas, e inventivas sobre el estado del arte.**

En este sentido, y siguiendo el Manual Andino de Patentes, la presente invención tal y como se encuentra definida en las nuevas reivindicaciones 1 a 5, tiene diferencias con el estado del arte e implicó un nivel inventivo durante su desarrollo, por lo cual debe ser considerada como novedosa e inventiva según las disposiciones de los artículos 16 y 18 de la Decisión 486.

5. Conclusiones

Con las modificaciones introducidas y los argumentos presentados puede concluirse que:

- i) La presente solicitud es clara, concisa y está debidamente soportada en la descripción, cumpliendo con los requerimientos del Artículo 30 de la Decisión 486; y
- ii) Las reivindicaciones actuales son patentables sobre D1, cumpliendo así con los requerimientos del Artículo 16 de la Decisión 486.

Por tanto, atentamente me permito solicitar a ese Despacho otorgar el privilegio de patente solicitado a la solicitud en estudio, toda vez que cumple a cabalidad con los requerimientos de la Decisión 486/00.

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

6. Anexos

- Nuevo capítulo reivindicatorio conformado por 5 reivindicaciones.
- Nuevo capítulo descriptivo.
- Declaración del Sr. Bertrand Klussmann en su idioma original y su traducción al idioma español.
- Recibo de pago correspondiente a la Tasa de modificaciones a las reivindicaciones.

Señora Directora,



CAROLINA DAZA MONTALVO

C.C. 66.783.790 de Palmira Valle

TP-141563 CSJ

notificaciones@clarkemodet.com.co

REIVINDICACIONES MODIFICADAS

1. Una composición de combustible de hidrocarburo de azufre bajo para reducir los contaminantes ambientales en un Combustible Marino Pesado que consiste esencialmente de: un combustible marino residual de alto azufre 100% hidroprocesado y Materiales Diluyentes, en donde antes de hidroprocesar el combustible marino pesado de azufre alto cumple con ISO 8217: 2017 pero tiene un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) mayor a 0.5% en peso; y en donde el combustible marino pesado de azufre bajo cumple con ISO 8217: 2017 y tiene un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) menor a 0.5% en peso; y en donde los Materiales Diluyentes se seleccionan del grupo que consiste de: materiales de hidrocarburo; materiales no hidrocarburo; y, materiales sólidos y combinaciones de los mismos.
2. La composición de la reivindicación 1, en donde el combustible marino residual alto en azufre 100% hidroprocesado es al menos 75% en volumen de la composición y los Materiales Diluyentes son no más de 25% en volumen de la composición.
3. Las composiciones de la reivindicación 1, en donde el combustible marino residual alto en azufre 100% hidroprocesado es al menos 90% en volumen de la composición y los Materiales Diluyentes son no más de 10% en volumen de la composición.
4. La composición de la reivindicación 1, en donde los materiales de hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste de: combustible marino pesado con un contenido de azufre (ISO 14596 o ISO 8754) mayor a 0.5% en peso; combustibles a base de destilado; diésel; gasóleo; gasóleo marino; diésel marino; aceite de corte; biodiesel; metanol, etanol; hidrocarburos sintéticos y aceites a base de tecnología de gas a líquidos; aceites derivados de Fischer-Tropsch; aceites sintéticos a base de polietileno, polipropileno, dinero, trimero y poli butileno; residuo atmosférico; residuo de vacío; aceite de lodo 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 asfálticos; aceites de motor usados o reciclados; extractos aromáticos de aceite lubricante; aceite crudo; crudo pesado; crudo afligido; y combinaciones de los mismos; y en donde los materiales no hidrocarburo se seleccionan del grupo que consiste de: agua residual; detergentes; modificadores de viscosidad; depresores de punto de vertido; modificadores de lubricidad; desempeñadores; agentes antiespumante; mejoradores de ignición; agentes anti óxido; inhibidores de corrosión; aditivos anti desgaste, 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 combinaciones de los mismos; y, en donde los materiales sólidos se seleccionan del grupo que consiste de carbono o sólidos de hidrocarburo; coque; sólidos grafiticos; asfaltenos micro-aglomerados, óxido de hierro; sólidos de corrosión oxidativos; partículas de metal en volumen; partículas de pintura; partículas de recubrimiento superficial; partículas plásticas o partículas poliméricas o partículas de elastómero, partículas de caucho; catalizadores finos; partículas cerámicas; partículas minerales; arena; arcilla; partículas de tierra; bacteria; sólidos biológicamente generados; y combinaciones de los mismos.

5. La composición de la reivindicación 1, en donde el combustible marino pesado de bajo azufre tiene 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) en el rango entre 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) en el rango entre 18.00% en peso y 20.00% en peso; y un contenido máximo de aluminio más silicio (ISO 10478) de 60 mg/kg.

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 (SO_x, NO_x, 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 – SO_x únicamente; ii) área del Mar del Norte – como se define en el Anexo V de MARPOL – SO_x únicamente; iii) América del Norte – como se define en el Apéndice VII del Anexo VI de MARPOL – SO_x, NO_x y PM; y, iv) área del Mar Caribe de Estados Unidos – como se define en el Apéndice VII del Anexo VI de MARPOL – SO_x, NO_x 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 repostan

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 HFMO 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 44 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima a 1781 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (250 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima a 10000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima); y preferiblemente entre 356 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (2000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima); 0,18 a 890 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (1 a 5000 scf gas/bbl de HMFO de Materia Prima), más preferiblemente entre 445 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima a 801 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (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 1,72 MPa y 20,68 MPa (250 psig y 3000 psig); preferiblemente entre 6,89 MPa y 17,23 MPa (1000 psig y 2500 psig), y más preferiblemente entre 10,34 MPa y 15,16 MPa (1500 psig y 2200 psig). Las condiciones de proceso se seleccionan de modo que la temperatura indicada dentro del primer recipiente está entre 260°C y 482,2°C (500°F y 900°F), preferiblemente entre 343,3°C y 454,4°C (650°F y 850°F) y más preferiblemente entre 360°C y 426,6°C (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 15.9 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 15898 m³ de HMFO de Materia Prima/día (100 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 100000 bbl de HMFO de Materia Prima/ día), preferiblemente entre 159 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 9539 m³ de HMFO de Materia Prima/día (1000 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 60000 bbl de HMFO de Materia Prima/día), más preferiblemente entre 795 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 7154 m³ de HMFO de Materia Prima/día (5000 bbl de HMFO de Materia Prima/día y 45000 bbl de HMFO de Materia Prima/día), e incluso más preferiblemente entre 1589 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 4769 m³ de HMFO de Materia Prima/día (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 C₁-C₅. 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 selecciona del grupo que consiste de hidrocarburos C₅-C₂₀ (nafta salvaje) (nafta – diésel) y otros hidrocarburos C₄-C₈ 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 asfalteno; 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 8residual) 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 176,6°C y 598,9°C (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, desnitrógenación, y una cierta cantidad de hidrogenación de abertura de anillo de los aromáticos complejos y asfaltenos, sin embargo, se debe llevar a cabo un hidrocrackeo 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 dichos 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, desnitrogenación 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 hidrocrqueo 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

1,72 MPa y 20,68 MPa (250 psig y 3000 psig), preferiblemente entre 6,89 MPa y 17,23 MPa (1000 psig y 2500 psig) y más preferiblemente entre 10,34 MPa y 15,16 MPa (1500 psig y 2200 psig). La temperatura de operación indicada del Sistema Reactor debe ser 260°C y 482,2°C (500°F y 900°F), preferiblemente entre 343,3°C y 454,4°C (650°F y 850°F) y más preferiblemente entre 360°C y 426,6°C (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 44 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima a 1781 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (250 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima a 10000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima), preferiblemente entre 356 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima a 890 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (2000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima a 5000 scf gas / bbl de HMFO de Materia Prima), y más preferiblemente entre 445 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima a 801 m³ gas/m³ de HMFO de Materia Prima (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_{H2}) 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_{H2}) 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 15.9 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 15898 m³ de HMFO de Materia Prima/día (100 bbl de HMFO de Materia prima/día y 100000 bbl de HMFO de Materia prima/día), preferiblemente entre 159 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 9539 m³ de HMFO de Materia Prima/día (1000 bbl de HMFO de Materia prima/día y 60000 bbl de HMFO de Materia prima/día), más preferiblemente entre 795 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 7154 m³ de HMFO de Materia Prima/día (5000 bbl de HMFO de Materia prima/día y 45000 bbl de HMFO de Materia prima/día), e incluso más preferiblemente entre 1589 m³ de HMFO de Materia Prima/día y 4769 m³ de HMFO de Materia Prima/día (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), [LHSV(/h)]	Nm ³ H ₂ /m ³ aceite / scf H ₂ /bbl aceite	Temp. (°C/°F)	Presión (MPa(g))/psig)
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
H ₂ S, 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/m ³	990	950 ⁽¹⁾
Viscosidad Cinemática a 50C, mm ² /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
H ₂ S, 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 hidrodesmetalización 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 hidrodesulfuración 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/m³	1006
Viscosidad Cinemática a 50 °C, mm²/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)]	Nm³ H ₂ /m³ 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.

RESUMEN

Un proceso para reducir los contaminantes ambientales en un Combustible Marino Pesado de Materia Prima (Materia Prima) que cumple con ISO 8217, el proceso involucra: mezclar una cantidad de la Materia Prima con una cantidad de mezcla de Gas de Activación para dar 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; separar los componentes líquidos de Combustible Marino Pesado de Producto (Producto) de la Mezcla de Proceso de los componentes gaseosos y los hidrocarburos de subproducto de la Mezcla de Proceso y, descargar el Producto. El Producto cumple con los estándares ISO para combustibles marinos residuales y tiene un contenido de azufre máximo entre el rango de 0.05% en peso a 0.50% en peso. El Producto puede ser usado como tal o como una materia de mezcla para cumplimiento, combustible marino pesado de azufre bajo o azufre ultrabajo. También se divulga un dispositivo para realizar el proceso.

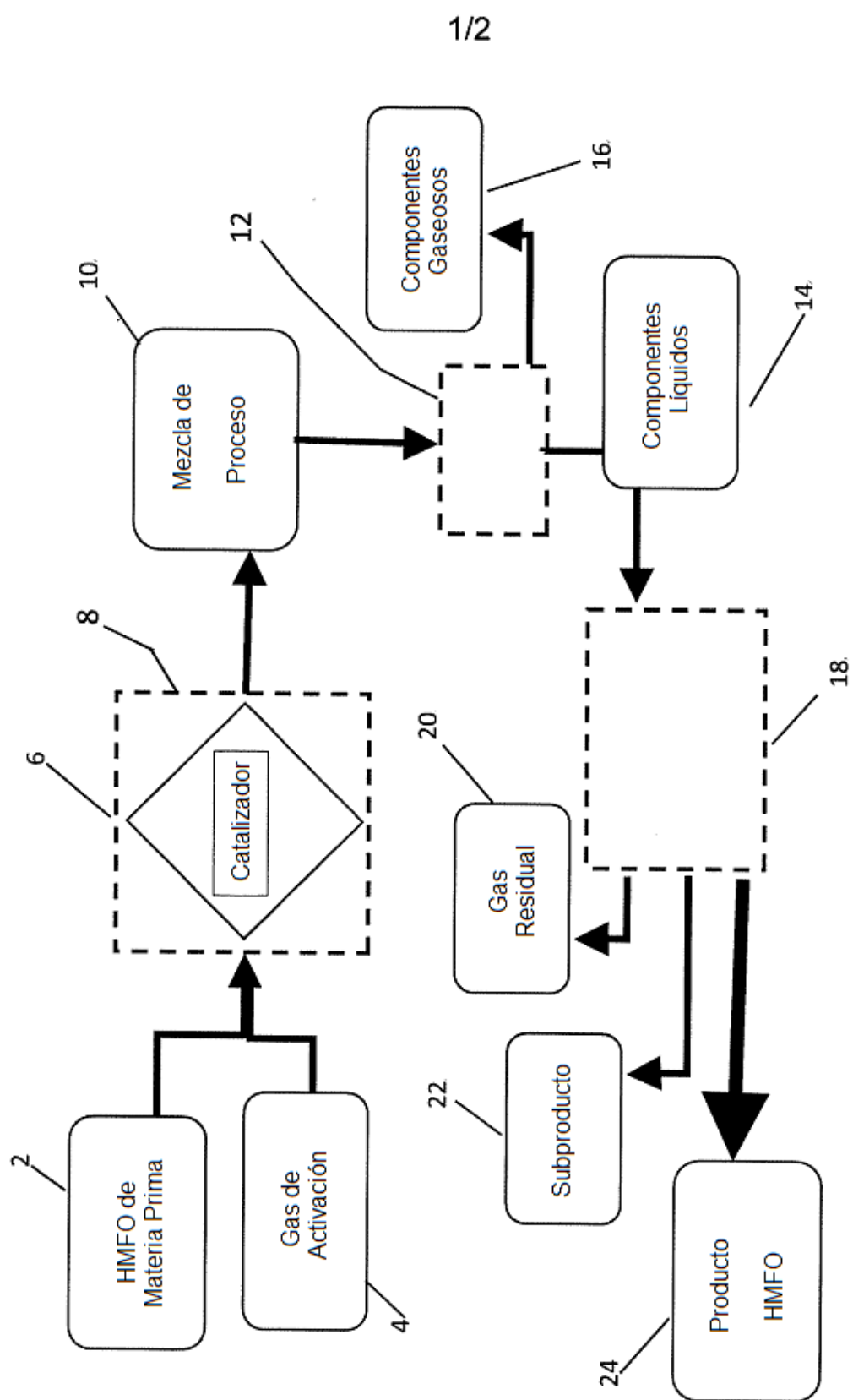


FIG. 1

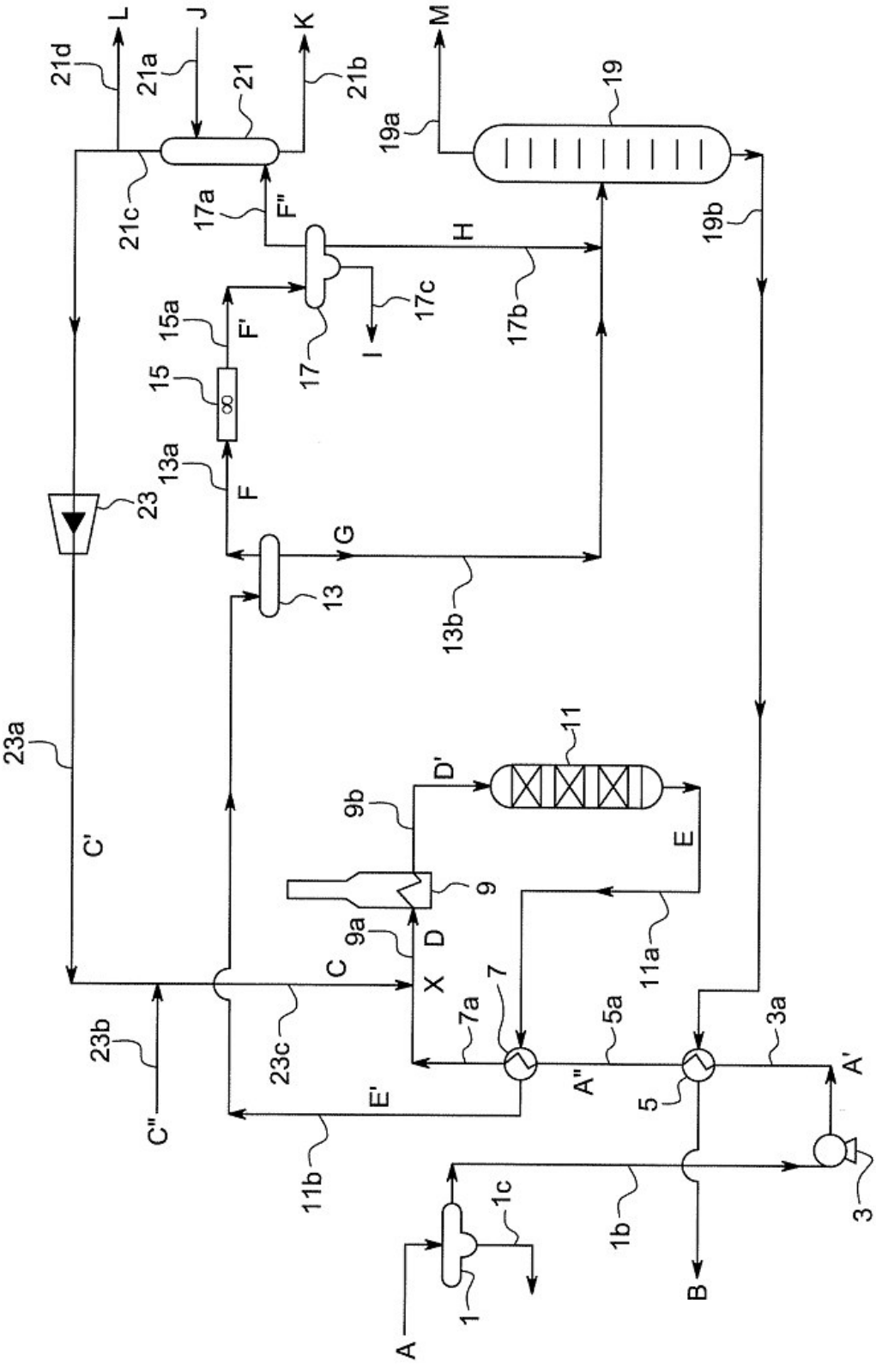


FIG. 2

Docket No.: 18651/003002
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Bertrand R. Klussman et al.

Application No.: 16/048,914

Confirmation No.: 5864

Filed: July 30, 2018

Art Unit: 1771

For: HEAVY MARINE FUEL OIL COMPOSITION

Examiner: E. M. McAvoy

DECLARATION BY BERTRAND R. KLUSSMAN UNDER 37 C.F.R. §1.132

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

I, Bertrand R. Klussman, hereby declare that:

1. My name is Bertrand R. Klussman. I am over the age of eighteen years, of sound mind and competent to make this declaration. The facts stated herein are of my personal knowledge, and I know them to be true and correct.
2. I received a Bachelor of Science Degree in Chemical Engineering from Texas A&M University in December of 1991.
3. I have worked for Lummus Technologies for 24 years in various Engineering, Technology Development, Technical Services and Management roles, involving: Hydroprocessing, including Hydrodesulfurization; Etherification; Skeletal Isomerization; Gas Processing; Ethylene Production; and, various other Refining Technologies. Within my role at Lummus Technologies, I provided my engineering knowledge and expertise as the supervising / principle engineer on teams tasked with the modeling, pilot testing and scale

up, commercial scale design, and engineering of at least 10 hydrodesulfurization units at major international refineries. In my role at Lummus Technologies, I also provided field engineering support in the commissioning, start-up, testing, and operation of commercial refinery hydrodesulfurization units and other refinery units. I am named as a co-inventor on two granted U.S. Patents (6,416,658 and 6,676,830) in the relevant field of hydrocarbon fuel hydrodesulfurization. My last title at Lummus Technologies was Director of Operations.

4. At this time, I am an employee of Rigby Refining LLC. My present title is Chief Technologist.
5. As of January 24, 2019, my responsibilities at Rigby Refining included (among other duties) Technology Development, Process Design and Project Support
6. I am a named inventor on, and am familiar with, U.S. Patent Application No. 16/048,914, and have reviewed the Examiner's rejections.
7. I have read U.S. Patent No. 8,987,537 ("Droubi") and U.S. Patent No. 9,057,035 ("Kraus"), the prior art references cited by the Examiner in the course of examining and rejecting the above referenced patent application.
8. In this document, I will discuss the prior art (bullets 9-18), present application and claims (bullets 19-24), problems with current marine and bunker fuels (bullets 25-35), comparison of the present application with the prior art (bullets 36-47), and conclude my findings (bullets 48-57).

Discussion of the Prior Art

9. Based on the teachings of Droubi, it is understood that Droubi teaches forming a fuel oil from a blend of hydrocarbons, the majority (50 – 90%) of which is a residual hydrocarbon component. The residual hydrocarbon components of Droubi is a straight run or long residue (ATB) having a pour point of -2°C, a flash point of 207°C, a density of 0.94 at 15°C, a short (vacuum) residue (VTB), or combinations thereof. In describing long

residues (ATB) and short residue (VTB) Droubi teaches that these are the products of atmospheric distillation and vacuum distillation processes respectively, not hydroprocessing. The remaining minority (10 – 50%) of the material is a non-hydroprocessed hydrocarbon, a hydroprocessed hydrocarbon, or combinations thereof.

10. In my expert opinion, Droubi discloses a fuel oil **blend** which includes a majority of a non-hydroprocessed residual hydrocarbon in a ratio to the other hydrocarbon components of 50:50 to 90:10. One of skill in the art would immediately recognize and appreciate that Droubi teaches that as the non-hydroprocessed residual hydrocarbon content of the blended fuel oil increases, the other hydrocarbon components of the fuel oil must necessarily decrease; that is as the fuel oil blend becomes more residual / heavier in character, the percentage of hydroprocessed hydrocarbon content decreases. This makes the blends disclosed by Droubi residual based blended heavy fuel oils which can contain no more than 50% hydroprocessed hydrocarbons.
11. Based on the teachings of Kraus, it is understood that Kraus also teaches a fuel oil blend in which a minority (10 – 50%) is a residual hydrocarbon component. The residual hydrocarbon is a long (straight run) residue (ATB) having a pour point of -2°C , a flash point of 207°C, a density of 0.94 at 15°C, a short (vacuum) residue (VTB), or combinations thereof. In describing long residues (ATB) and short residue (VTB) Kraus teaches that these are the products of atmospheric distillation and vacuum distillation processes respectively, not hydroprocessing. The remaining 50 – 90% of the material is a non-hydroprocessed hydrocarbon, hydroprocessed hydrocarbon, or combinations thereof.
12. In my expert opinion, Kraus discloses a fuel oil **blend** which includes a non-hydroprocessed residual hydrocarbon component in a ratio to the other hydrocarbon components of 10:90 to 50:50 (i.e. the mirror image of Droubi). One of skill in the art would immediately recognize and appreciate that Kraus teaches that as the non-hydroprocessed residual hydrocarbon content of the blended fuel oil decreases, the other hydrocarbon components of the fuel oil must necessarily increase; that is as the fuel oil blend becomes less residual / heavier in character, the percentage of other hydrocarbon (non-residual hydrocarbon) content increases. The illustrative examples of blends

disclosed by Kraus with increased hydroprocessed hydrocarbon content exhibit characteristics of distillate based blends, and not a residual hydrocarbon based heavy fuel oil.

13. Droubi and Kraus teach the blending of hydrocarbon components that: a) are known in the prior art as components of marine fuel oils; and b) are already low in sulfur content; so as to achieve c) a low sulfur blend of hydrocarbons that may or may not form an ISO 8217:2017 compliant fuel oil. That is, Droubi and Kraus simply teach that known components of marine fuel oils (that are low in sulfur) can be blended to achieve a marine fuel oil that is low in sulfur.
14. Droubi teaches a majority of residual components and at least 10% other hydrocarbon materials be present in the fuel composition. Kraus requires at least 50% other hydrocarbon materials be present with the residual components in the fuel composition. Those other hydrocarbon components cannot be the same as the residual components.
15. Droubi and Kraus draw a distinction between “residual materials” and the “other hydrocarbon components.” That is the “residual materials” of Droubi and Kraus are not hydroprocessed and they are not the same as the other hydrocarbon components.
16. Additionally, the residual hydrocarbons of Droubi and Kraus, as well as the “other hydrocarbon components”, alone, do not meet the requirements for being an ISO 8217: 2017 compliant residual marine fuel, until they are blended to form a low sulfur hydrocarbon fuel.
17. The hydrocarbon mixtures taught by Droubi do not create a merchantable heavy marine fuel oil because they are not stable or miscible with other heavy marine fuel oils. Further the blends (such as those disclosed in Droubi and Kraus) are known to one of skill in the art and reported to have unexpected and unpredictable instability. Blended hydrocarbon fuel oils are also known to have unpredictable and unexpected lack of fungibility (i.e. miscibility / compatibility and stability) with other marine fuels (i.e. marine diesel or

heavy marine fuel oil, such as RMG380, the most prevalent commercially available heavy marine fuel oil). These statements are further expanded, and explained, below.

18. Droubi and Kraus teach very broadly that any atmospheric resid or vacuum resid can be utilized, and that a large number of other hydrocarbons which may or may not be hydroprocessed can be used to form the disclosed fuel blends. There are no teachings on selecting which hydrocarbons are stable and compatible when blended and which are not; creating a presumption that all of these materials are equivalent, interchangeable, and blendable with each other. In contrast, one of skill in the art knows that the blending of hydrocarbons is highly unpredictable, that the nature or character of the hydrocarbons to be blended is a key factor; and that many of the resulting hydrocarbon blends will be unstable and not suitable for their ordinary use or fungible (compatible and stable) with other heavy marine fuel oils.

Present Application

19. Claim 1 includes the following requirements:
 - a. the low sulfur heavy marine fuel oil consists essentially of 100% hydroprocessed high sulfur heavy marine fuel oil;
 - b. the high sulfur heavy marine fuel oil is ISO 8217:2017 compliant;
 - c. the low sulfur heavy marine fuel oil is ISO 8217:2017 compliant; and
 - d. the low sulfur heavy marine fuel oil is of merchantable quality as a residual marine fuel oil.
20. Claim 5 includes the following requirements:
 - a. the low sulfur hydrocarbon fuel composition consists essentially of 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil by volume;

- b. the high sulfur heavy marine fuel oil is ISO 8217:2017 compliant, but with a sulfur content of greater than 0.5 wt%; and
 - c. the low sulfur heavy marine fuel oil is ISO 8217:2017 compliant but with a sulfur content of less than 0.5 wt%.
21. As an inventor of the present application, I can state, without refute, that the present claims require the heavy fuel oil to be an ISO 8217:2017 compliant heavy marine fuel oil, to be a 100% hydroprocessed heavy marine fuel oil, and as such it is not a blend of low sulfur hydrocarbon components.
22. As an inventor of the present application, I can state, without refute, that the present claims require the heavy fuel oil to be merchantable. One of skill in the art knows that to be merchantable, the fuels must be suitable for use as a heavy marine fuel oil (i.e. be stable, have an acceptable viscosity, density, shelf life as measured by separability factor, etc.) and be fungible (i.e. miscible and stable) with other marine fuels.¹ This is also specifically described in the specification, see specification at paragraph [0029], which defines merchantability to mean fit for use (i.e. be stable, have the proper viscosity and density for a heavy marine fuel oil) and fungible (i.e. compatible and stable) with heavy residual marine bunker fuel.
23. The present application teaches that merchantability is a key requirement for ISO 8217:2017 compliant marine fuels. Key considerations around merchantability include: miscibility, blend compatibility, stability, viscosity, shelf life and additional factors.² Hydroprocessed ISO 8217:2017 compliant residual fuel oils, such as those taught by the present application, have superior miscibility, blend compatibility, stability, and shelf life, have the proper viscosity for a residual marine fuel, and are able to be stably blended with other bunker fuels or residual marine fuels.
24. The present application also describes how incompatibility occurs when non-similar components are blended. When blended, there is a high likelihood that the resultant material will not be compatible or stable. This will be discussed, and illustrated below.

Problems with Current Marine and Bunker Fuels

25. As a real world example, imagine a container ship taking on bunker fuel in Antwerp, Belgium and then traveling West across the Atlantic Ocean on a trip to Sao Paulo, Brazil. When the operator of that container ship reaches Sao Paulo, and unloads the cargo, the problem of refueling will occur. It is well known that smaller ports will not have all the same grades of fuel that larger ports will have. Additionally, it is not always possible to refill a ship with the same formulation, lot, or grade of fuel loaded at the port of origination (i.e. Antwerp, Belgium).³
26. A major problem with blended marine and bunker fuels (such as those disclosed in Droubi or Kraus) is compatibility with competitor's blended bunker fuels as well as compatibility among the original sellers' different blends of bunker fuel.⁴
27. When two different blended bunker fuel compositions are mixed, the resulting mixture may form precipitates, sludges, asphaltenes, and other precipitated solid material which may be hazardous to fuel storage containers, fuel lines, and engines.⁵
28. Residual materials such as long residue (ATB) and short residue (VR) contain high concentrations of asphaltenes. Asphaltenes are large complex molecules often containing metals, sulfur and other contaminants that are suspended in residual materials. When blended with distillates (hydrotreated or non-hydrotreated) or non-similar paraffinic hydrocarbon materials, these asphaltene molecules tend to precipitate out of solution creating sludge which can deposit in storage tanks, fuel tanks on ships, transfer lines, etc., making the fuel unstable and thus unmerchantable.⁶
29. Instability in the fuel can also be the result of blending of residual streams with distillate or non-similar streams or also the result of loading dissimilar fuels on top of each other either on a ship or storage tank.
30. Further, thermally cracked materials such as coker gas oil, coker VGO, coker diesel, thermal tar, thermal cracked VGO, pygas, etc. may contain styrenic and diolefinic compounds which are highly reactive and likely to polymerize and form gum and

sediment. When present in a blended fuel oil, asphaltenes can precipitate out in storage or these compounds can gum up or form deposits in ship's engines, making the fuel unmerchantable.⁷ When hydroprocessed, styrenic and diolefinic compounds are hydrogenated to form stable compounds that will not polymerize and form gum or sediment.

31. Blended marine fuel oils (such as those disclosed in Droubi and Kraus) are also known to have a "cleaning effect" on storage tanks, fuel tanks on ships, transfer lines, etc. This can cause significant operational issues as sludge from these tanks and lines can be entrained in the blended marine fuel oil which can cause significant issues for the ship engine.⁸ Both Shell (the assignee of the cited prior art) and ExxonMobil warn of this "cleaning effect" in informational material published by each company.⁹ Further, distillate based fuel oil blends (such as those disclosed in Kraus) are known to have miscibility (compatibility) issues with residual based fuel oils.
32. Shell, the assignee of Droubi and Kraus, has issued informational material and white papers which state, "it is not feasible to identify the characteristics of all available bunker fuels and comment on their compatibility with Shell ULSFO and therefore operators should take a cautious approach and, as with other grades of bunker fuel, avoid mixing whenever possible."¹⁰
33. Further, as seen in the "Operational Guidelines for the Use of Shell ULSFO" document, filed in an Information Disclosure Statement (IDS) herewith, Shell outlines that remaining bunkered fuel should be drained before adding Shell ULSFO, and avoid mixing Shell ULSFO with other bunker fuels and heavy marine fuels.¹¹
34. Similarly, ExxonMobil, BP, Total, and others have produced similar publicly available information materials which also state that their blended bunker fuels cannot be mixed with other fuels (blended or otherwise) without risking instability and miscibility issues.¹² For example, the informational material from ExxonMobil, also filed in an IDS herewith, states, "there should be minimal mixing between the heavy fuel oil remaining in the

storage tank and Premium HDME 50. The storage tank should ideally be stripped of residual product prior to loading Premium HDME 50 and if at all possible cleaned.”¹³

35. Accordingly, Shell’s own statements on blended marine fuels act as an admission against their own interest and are indicative that the blended marine fuels described by Droubi and Kraus are not compatible with other blended heavy marine fuel, or other heavy marine fuels.

Comparison of Prior Art with the Present Application

36. The majority of the examples of Droubi and Kraus are prophetic examples, and not based upon actual blends of hydrocarbon samples. One of skill in the art would know there is high level of uncertainty with any blend of hydrocarbons, particularly as to stability and miscibility (i.e. merchantability) of the blends disclosed. Therefore the prophetic examples of Droubi and Kraus should be viewed skeptically and given little weight or consideration.
37. While most of the examples of Droubi and Kraus are prophetic examples, examples 101-107 of Droubi and example 1-7 of Kraus are non-prophetic examples, and presumptively based on actual blends of hydrocarbons. Accordingly, we have had testing performed by an independent fuel testing laboratory (SGS) on fourteen (14) samples of blended hydrocarbons corresponding to the materials taught by Droubi and Kraus to form the disclosed blended fuel oils. It should be noted that diligent attempts to obtain hydrocarbon materials as exactly described by Droubi and Kraus in these specific examples were unsuccessful, however the broader teachings of Droubi and Kraus implicates that the selection of the hydrocarbon materials does not matter.
38. Below are details the ULSD:ATB:Slurry Oil ratio of each test blend sample.

Blend Sample	ULSD (%)	ATB (%)	Slurry Oil (%)
S-01	90	10	0
S-02	80	20	0
S-03	60	40	0
S-04	50	50	0
S-05	30	70	0

S-06	20	80	0
S-07	15	85	0
S-08	10	90	0
S-09	40	35	25
S-10	60	28	12
S-11	28	60	12
S-12	50	40	10
S-13	44	50	6
S-14	34	64	2

39. Cleanliness Test of Blended Fuel Oils: Samples S-01 through S-14 have been subjected to ASTM D4740 Static Stability Spot Testing for cleanliness.¹⁴ Such tests result in circular spots formed on chromatographic paper by the settling and spreading of the various mixtures. The tests results yield a rating of 1, 2, 3, 4, or 5. A result of 1 and 2 is an indication of an acceptable cleanliness, suitable for use as a residual marine fuel oil, and thus are merchantable. A result of 3, 4, and 5 is an indication of unacceptable cleanliness, not suitable for use as a residual marine fuel oil, and thus are un-merchantable.
40. Appendix I shows the ASTM D4740 Static Stability Spot Tests for cleanliness of the blended fuel oils as noted in paragraph 39. As can be seen, all of the blended fuel oils, except blends S-09 and S-10, have an ASTM D4740 cleanliness rating of 3 or greater. This indicates that the blended fuel oils (except S-09 and S-10) made according to Droubi and Kraus exhibit unacceptable cleanliness, are not suitable for use as a residual marine fuel oil, and thus are un-merchantable.
41. Sample S-09 is a blend containing a minority of residual hydrocarbon (i.e. 35% ATB); and a majority of a combination of other hydrocarbons (40% hydroprocessed hydrocarbon (ULSD) and 25% non-hydroprocessed hydrocarbon (Slurry Oil). Sample S-09 is predominately composed of hydrocarbons not subjected to hydroprocessing. This combination of factors indicates to one of skill in the art that Sample S-09 does not consist essentially of 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil by volume.
42. Sample S-10 is a blend containing a minority of residual hydrocarbon (i.e. 28% ATB); and a majority of a combination of other hydrocarbons (60% hydroprocessed hydrocarbon

(ULSD) and 12% non-hydroprocessed hydrocarbon (Slurry Oil). Sample S-10 is predominately composed of hydrocarbons subjected hydroprocessing. This combination of factors indicates to one of skill in the art that Sample S-10 does not consist essentially of 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil by volume.

43. Upon consideration of the differences between Sample S-09 and S-10, one of skill would note that the hydroprocessed hydrocarbon content is increasing relative to the residual content and the cleanliness rating increases from 1 (S-09) to 2 (S-10). Upon review of the other samples containing an increased hydroprocessed hydrocarbon content (i.e. Samples S-02 and S-01) the trend in cleanliness continues to increase in value to 3 and the blends becomes unmerchantable. One of skill in the art could reasonably conclude that increasing hydroprocessed hydrocarbon content can result is a less clean and thus less suitable for use as (less merchantable) as a residual marine fuel oil.
44. Comparative Cleanliness Tests: A low sulfur heavy marine fuel oil consisting essentially of 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil that is compliant with ISO 8217: 2017 was subjected to ASTM D4740 Static Stability Spot Testing for cleanliness.¹⁵ Such tests result in circular spots formed on chromatographic paper by the settling and spreading of the various mixtures. The tests results yield a rating of 1, 2, 3, 4, or 5. A result of 1 and 2 is an indication of an acceptable cleanliness, is suitable for use as a residual marine fuel oil and thus merchantable. A result of 3, 4, and 5 is an indication of unacceptable cleanliness, not suitable for use as a residual marine fuel oil and thus unmerchantable.
45. Appendix II shows the ASTM D4740 Static Stability Spot Tests for cleanliness as noted in paragraph 44. As can be seen, the 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil, had an ASTM D4740 cleanliness rating of 1. This indicates that the 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil has an acceptable cleanliness and thus is suitable for use as a residual marine fuel oil and thus merchantable.
46. Compatibility: Samples of S-01 through S-14 and a sample of the 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil have been subjected to ASTM D4740 static stability

spot testing for compatibility with: a) ultra low sulfur diesel; and, b) RMG 380 heavy marine fuel oil¹⁶ in the compatibility test, the sample was mixed 50:50 with: a) ultra low sulfur diesel; and, b) RMG 380 heavy marine fuel oil. Such tests result in circular spots formed on paper by the settling and spreading of the various mixtures. The tests results yield a rating of 1, 2, 3, 4, or 5. A result of 1 and 2 is an indication of an acceptable compatibility. A result of 3, 4, and 5 is an indication of unacceptable compatibility.

47. Appendix I shows the ASTM D4740 Static Stability Spot Tests for compatibility of the blended fuel oils with: a) Ultra low sulfur Diesel; and, b) RMG 380 Heavy Marine Fuel Oil. Appendix III shows the shows the ASTM D4740 Static Stability Spot Tests for compatibility of the 100% hydroprocessed high sulfur residual marine fuel oil with: a) Ultra low sulfur Diesel; and, b) RMG 380 Heavy Marine Fuel Oil.

Conclusions

48. Based on my education and experience, the majority of the marine fuel blends of Droubi and Kraus are not actual examples. They are prophetic examples which have not been made in the past, likely cannot be made because the hypothetical starting materials may not be obtainable, and thus cannot be tested.
49. Based on my education and experience, the limited, actual marine fuel blends of Droubi, are blends containing 50% or more of a non hydroprocessed residual hydrocarbon and thus are not a 100% hydroprocessed heavy marine fuel oil.
50. Based on my education and experience, the limited, actual marine fuel blends of Kraus, are blends containing 50% or less of a non hydroprocessed residual hydrocarbon and thus are not a 100% hydroprocessed heavy marine fuel oil.
51. Based on my education and experience, the limited, actual marine fuel blends of Droubi and Kraus are blends of two or more hydrocarbons, and are not 100% hydroprocessed.
52. Based on my education and experience, the limited, actual residual marine fuel blends of Droubi and Kraus are blends of two or more hydrocarbons, are not fungible (compatible)

with other fuels. This is further illustrated by papers published by Shell, which state as much.

53. Based on my education and experience, the limited, actual residual marine fuel blends of Droubi and Kraus are not merchantable as defined by the present specification and common knowledge in the art.
54. Based on my education and experience, Droubi and Kraus teach a conventional approach of taking well known, low sulfur components of fuel oils and blending them to produce a low sulfur fuel oil blend. In contrast and in contradiction to the conventional approach, the claimed low sulfur fuel oil consists essentially of a fully finished and ISO 8217:2017 compliant high sulfur heavy marine fuel oil that has been 100% hydroprocessed to reduce the environmental contaminants (i.e. sulfur and metals).
55. Based on my education and experience, a low sulfur heavy marine fuel oil consisting essentially of a 100% hydroprocessed high sulfur heavy marine fuel oil, such as those claimed, are not available on the market as bunker fuels. This is true notwithstanding the fact that a demand for a low sulfur heavy marine fuel oil has existed since 2010, prior to the present invention.
56. Based on my education and experience, a low sulfur heavy marine fuel oil consisting essentially of a 100% hydroprocessed high sulfur heavy marine fuel as claimed are merchantable, and fungible, with other marine and bunker fuels, in contrast with the blended heavy marine fuel oil such as those taught in Droubi and Kraus.
57. All statements made of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true, and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Respectfully Submitted,

Date:

01/25/2019

Bert [Signature]

¹ ICS PROVISIONAL GUIDANCE TO SHIPPING COMPANIES AND CREWS ON PREPARING FOR COMPLIANCE WITH THE 2020 GLOBAL SULPHUR CAP FOR SHIPS' FUEL OIL IN ACCORDANCE WITH MARPOL ANNEX VI", PG 10, PARA 3.2

² ICS PROVISIONAL GUIDANCE TO SHIPPING COMPANIES AND CREWS ON PREPARING FOR COMPLIANCE WITH THE 2020 GLOBAL SULPHUR CAP FOR SHIPS' FUEL OIL IN ACCORDANCE WITH MARPOL ANNEX VI, PG 10, PARA 3.1,2

³ IMO DEVELOPMENT OF DRAFT GUIDELINES FOR CONSISTENT IMPLEMENTATION OF REGULATION 14.1.3 OF MARPOL ANNEX VI, SAFETY IMPLEMENTATIONS ASSOCIATED WITH 2020 FUELS AND THEIR RESPECTIVE CHALLENGES, PAGE 3, PARA 9

⁴ IMO DEVELOPMENT OF DRAFT GUIDELINES FOR CONSISTENT IMPLEMENTATION OF REGULATION 14.1.3 OF MARPOL ANNEX VI, SAFETY IMPLEMENTATIONS ASSOCIATED WITH 2020 FUELS AND THEIR RESPECTIVE CHALLENGES, PAGE 3-4, PARA 9-13

⁵ MARINE FUEL QUALITY 2015: AN OBJECTIVE REVIEW, LLOYD'S REGISTER MARINE, PAGES 25-28;
See also

IMO DEVELOPMENT OF DRAFT GUIDELINES FOR CONSISTENT IMPLEMENTATION OF REGULATION 14.1.3 OF MARPOL ANNEX VI, SAFETY IMPLEMENTATIONS ASSOCIATED WITH 2020 FUELS AND THEIR RESPECTIVE CHALLENGES, PAGE 3-4, PARA 9-13

⁶ ABS MARINE FUEL ADVISORY 2018, PAGES 15-26
See also

MARINE FUEL STABILITY AND COMPATIBILITY – ISSUES, TESTS AND MANAGEMENT, EXXONMOBIL, PAGES 1-4

IMO DEVELOPMENT OF DRAFT GUIDELINES FOR CONSISTENT IMPLEMENTATION OF REGULATION 14.1.3 OF MARPOL ANNEX VI, SAFETY IMPLEMENTATIONS ASSOCIATED WITH 2020 FUELS AND THEIR RESPECTIVE CHALLENGES, ANNEX PAGE 5, PARA 30

⁷ BLENDING AND BUNKERING CE DELFT, PAGE 4
See also

VPS BUNKER ALERT FOR FUEL CONTAMINATION, MAY 30, 2018 AS REPORTED BY PLATTS "BUNKER FUEL IN STRICKEN HOUSTON SHIP CONTAINED PHENOLIC COMPOUNDS. [HTTPS://WWW.V-P-S.COM/LATEST-NEWS/BUNKER-FUEL-IN-STRICKEN-HOUSTON-SHIPS-CONTAINED-PHENOLIC-COMPOUNDS-TESTING/](https://www.v-p-s.com/latest-news/bunker-fuel-in-stricken-houston-ships-contained-phenolic-compounds-testing/)

⁸ GUIDELINES FOR OPERATION ON FUELS WITH LESS THAN 0.1% SULPHUR, MAN DIESEL & TURBO, PAGES 16-18

⁹ OPERATIONAL GUIDELINES FOR THE USE OF SHELL ULSFO, SHELL
See also

BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50. READ BEFORE COMMENCING BUNKER OPERATIONS,
EXXONMOBIL

¹⁰ OCTOBER COMMERCE CLUB: THE IMO 2020 AND PREPARING FOR THE REGULATION COMPLIANCE

¹¹ OPERATIONAL GUIDELINES FOR THE USE OF SHELL ULSFO, SHELL

¹² IMO DEVELOPMENT OF DRAFT GUIDELINES FOR CONSISTENT IMPLEMENTATION OF REGULATION
14.1.3 OF MARPOL ANNEX VI, SAFETY IMPLEMENTATIONS ASSOCIATED WITH 2020 FUELS AND THEIR
RESPECTIVE CHALLENGES, PAGE 3-4, PARA 9-13, ANNEX PAGE 5, PARA 32
See also

BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50. READ BEFORE COMMENCING BUNKER OPERATIONS,
EXXONMOBIL

T-20 TO 2020: MARPOL AND BEYOND: MARPOL LEAD FOR 0.5% MARINE FUELS DEVELOPMENT, BP,
SLIDE 7-10

TOTAL MARINE FUELS WARNS OF 'GAME CHANGING' IMO 2020

¹³ BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50, EXXONMOBIL, COPYRIGHT 2014

¹⁴ ASTM D 4740 STANDARD TEST METHOD FOR CLENALINESS AND COMPATIBILITY OF RESIDUAL
FUELS BY SPOT TEST

¹⁵ Ibid.

¹⁶ Ibid.

EN LA OFICINA DE PATENTES Y MARCAS DE LOS ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

A propósito de la Solicitud de Patente de:
Bertrand R. Klussman et al.

Confirmación No: 5864

Solicitud No.: 16/048914

Unidad de Trabajo: 1771

Presentado: 30 de julio de 2018

Examinador: E. M. McAvoy

Para: COMPOSICIÓN DE PETRÓLEO COMBUSTIBLE MARINO PESADO

**DECLARACIÓN POR PARTE DE BERTRAND R. KLUSSMAN DE CONFORMIDAD
CON 37 C.F.R. §1.132**

Comisionado de Patentes
Apartado Postal 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Estimado señor:

Yo, Bertrand R. Klussman, por la presente declaro que:

1. Mi nombre es Bertrand R. Klussman. Tengo más de dieciocho años de edad, estoy en su sano juicio y soy competente para hacer esta declaración. Los hechos aquí expuestos son de mi conocimiento personal, y sé que son verdaderos y correctos.
2. Recibí una licenciatura en Ingeniería Química de Texas A&M University en diciembre de 1991.
3. He trabajado para Lummus Technologies durante 24 años en varios puestos de Ingeniería, Desarrollo de Tecnología, Servicios Técnicos y Gestión, que implica: Hidroprocesamiento, que incluye hidrodeshulfuración; eterificación; isomerización esquelética; procesamiento de gas; producción de etileno; y, varias otras tecnologías de refinación. Dentro de mi función en Lummus Technologies, proporcioné mis conocimientos de ingeniería y experiencia como el ingeniero supervisor / principal en equipos encargados del modelado, pruebas piloto y ampliación, diseño a escala comercial e ingeniería de al menos 10 unidades de hidrodeshulfuración en las refinerías internacionales principales. En mi función en Lummus Technologies, también proporcioné soporte de ingeniería de campo en la puesta en marcha, puesta en marcha, pruebas y operación de unidades de hidrodeshulfuración de refinería

comercial y otras unidades de refinería. Soy nombrado como un co-inventor de dos patentes de Estados Unidos de América otorgadas (6,416,658 y 6,676,830) en el campo pertinente de la hidrodesulfuración de combustible de hidrocarburos. Mi último título en Lummus Technologies fue Director de Operaciones.

4. En este momento, soy un empleado de Rigby Refining LLC. Mi título actual es Jefe Tecnólogo.
5. A partir del 24 de enero de 2019, mis responsabilidades en Rigby Refining incluyeron (entre otras obligaciones) Desarrollo de Tecnología, Diseño de Procesos y Soporte de Proyectos
6. Soy un inventor nombrado y estoy familiarizado con la Solicitud de Patente de Estados Unidos de América No. 16/048,914, y he revisado los rechazos del Examinador.
7. He leído la Patente de Estados Unidos de América No. 8,987,537 (“Droubi”) y la Patente de Estados Unidos de América No. 9,057,035 (“Kraus”), las referencias de la técnica anterior citadas por el Examinador en el curso de examinar y rechazar la solicitud de patente mencionada anteriormente.
8. En este documento, analizaré la técnica anterior (viñetas 9–18), la presente solicitud y las reivindicaciones (viñetas 19–24), los problemas con los combustibles marinos y de carbonera actuales (viñetas 25–35), la comparación de la presente solicitud con la técnica anterior (viñetas 36–47) y concluiré mis hallazgos (viñetas 48–57).

Análisis de la técnica anterior

9. Con base en las enseñanzas de Droubi, se entiende que Droubi enseña la formación de un petróleo combustible a partir de una mezcla de hidrocarburos, la mayoría de los cuales (50 – 90 %) es un componente residual de hidrocarburos. Los componentes de hidrocarburos residuales de Droubi son un residuo largo o de destilación directa (ATB) que tiene un punto de vertido de -2°C , un punto de ignición de 207°C , una densidad de 0.94 a 15°C , un residuo corto (de vacío) (VTB), o combinaciones de los mismos. Al describir los residuos largos (ATB) y los residuos cortos (VTB), Droubi enseña que estos son los productos de la destilación atmosférica y los procesos de destilación al vacío, respectivamente, no el hidroprocesamiento. La minoría restante (10 – 50 %) del material es un hidrocarburo no hidroprocesado, un hidrocarburo hidroprocesado, o combinaciones de los mismos.

10. En mi opinión experta, Droubi divulga una **mezcla** de petróleo combustible que incluye una mayoría de un hidrocarburo residual no hidroprocesado en una relación con los otros componentes de hidrocarburo de 50:50 a 90:10. Un experto en la técnica reconocería y apreciaría inmediatamente que Droubi enseña que conforme incrementa el contenido de hidrocarburos residuales no hidroprocesados del petróleo combustible mezclado, los otros componentes de hidrocarburos del petróleo combustible necesariamente deben disminuir; es decir, conforme la mezcla de petróleo combustible se vuelve de carácter más residual / más pesado, el porcentaje de contenido de hidrocarburos hidroprocesados disminuye. Esto hace que las mezclas divulgadas por Droubi sean petróleos combustibles pesados mezclados basados en residuos que pueden contener no más de 50 % de hidrocarburos hidroprocesados.
11. Con base en las enseñanzas de Kraus, se entiende que Kraus también enseña una mezcla de petróleo combustible en la que una minoría (10 – 50 %) es un componente residual de hidrocarburos. El hidrocarburo residual es un residuo largo (de destilación directa) (ATB) que tiene un punto de vertido de -2°C , un punto de ignición de 207°C , una densidad de 0.94 a 15°C , un residuo corto (de vacío) (VTB), o combinaciones de los mismos. Al describir los residuos largos (ATB) y los residuos cortos (VTB), Kraus enseña que estos son los productos de la destilación atmosférica y los procesos de destilación al vacío, respectivamente, no el hidroprocesamiento. El 50 – 90 % restante del material es un hidrocarburo no hidroprocesado, un hidrocarburo hidroprocesado, o combinaciones de los mismos.
12. En mi opinión experta, Kraus divulga una **mezcla** de petróleo combustible que incluye un componente de hidrocarburo residual no hidroprocesado en una relación con los otros componentes de hidrocarburo de 10:90 a 50:50 (es decir, la imagen especular de Droubi). Un experto en la técnica reconocería y apreciaría inmediatamente que Kraus enseña que conforme disminuye el contenido de hidrocarburos residuales no hidroprocesados del petróleo combustible mezclado, los otros componentes de hidrocarburos del petróleo combustible necesariamente deben incrementar; es decir, conforme la mezcla de petróleo combustible se vuelve de carácter menos residual / más pesado, el porcentaje de otro contenido de hidrocarburos (hidrocarburos no residuales) incrementa. Los ejemplos ilustrativos de mezclas divulgadas por Kraus con contenido incrementado de hidrocarburos hidroprocesados exhiben características de mezclas basadas en destilado, y no un petróleo combustible pesado basado en hidrocarburos residuales.

13. Droubi y Kraus enseñan la mezcla de componentes de hidrocarburos que: a) se conocen en la técnica anterior como componentes de petróleos combustibles marinos; y b) ya son bajos en contenido de azufre; a fin de lograr c) una mezcla baja en azufre de hidrocarburos que puede o puede no formar un petróleo combustible que cumple con ISO 8217:2017. Es decir, Droubi y Kraus simplemente enseñan que los componentes conocidos de los petróleos combustibles marinos (que son bajos en azufre) se pueden mezclar para lograr un petróleo combustible marino que es bajo en azufre.
14. Droubi enseña que la mayoría de los componentes residuales y al menos 10 % de otros materiales de hidrocarburos están presentes en la composición de combustible. Kraus requiere que al menos el 50 % de otros materiales de hidrocarburos estén presentes con los componentes residuales en la composición de combustible. Esos otros componentes de hidrocarburos no pueden ser los mismos que los componentes residuales.
15. Droubi y Kraus establecen una distinción entre "materiales residuales" y los "otros componentes de hidrocarburos". Es decir, los "materiales residuales" de Droubi y Kraus no son hidroprocesados y no son los mismos que los otros componentes de hidrocarburos.
16. Adicionalmente, los hidrocarburos residuales de Droubi y Kraus, así como los "otros componentes de hidrocarburos", solos, no cumplen con los requisitos para ser un combustible marino residual que cumple con ISO 8217: 2017, hasta que se mezclan para formar un combustible de hidrocarburos con bajo contenido de azufre.
17. Las mezclas de hidrocarburos enseñadas por Droubi no crean un petróleo combustible marino pesado comercializable debido a que no son estables o miscibles con otros petróleos combustibles marinos pesados. Además, un experto en la técnica conoce las mezclas (tal como aquellas divulgadas en Droubi y Kraus) y se reporta que tienen inestabilidad inesperada e impredecible. También se conoce que los petróleos combustibles de hidrocarburos mezclados tienen una imprevisible e inesperada falta de fungibilidad (es decir, miscibilidad / compatibilidad y estabilidad) con otros combustibles marinos (es decir, diésel marino o petróleo combustible marino pesado, tal como RMG380, el petróleo combustible marino pesado más predominante comercialmente disponible). Estas declaraciones se amplían adicionalmente, y se explican a continuación.
18. Droubi y Kraus enseñan muy ampliamente que se puede utilizar cualquier residuo

atmosférico o residuo de vacío, y que se puede utilizar una gran cantidad de otros hidrocarburos que se pueden o pueden no hidroprocesarse para formar las mezclas de combustible divulgadas. No hay enseñanzas sobre la selección de qué hidrocarburos son estables y compatibles cuando se mezclan y cuáles no; creando una presunción de que todos estos materiales son equivalentes, intercambiables, y mezclables entre sí. Por el contrario, un experto en la técnica conoce que la mezcla de hidrocarburos es altamente impredecible, que la naturaleza o el carácter de los hidrocarburos a que se van a mezclar es un factor clave; y que muchas de las mezclas de hidrocarburos resultantes serán inestables y no adecuadas para uso ordinario o fungibles (compatibles y estables) con otros petróleos combustibles marinos pesados.

Presente solicitud

19. La reivindicación 1 incluye los siguientes requisitos:
 - a. el petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre consta esencialmente de petróleo combustible marino pesado con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado;
 - b. el petróleo combustible marino pesado con alto contenido de azufre está cumpliendo con ISO 8217:2017;
 - c. el petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre está cumpliendo con ISO 8217:2017; y
 - d. el petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre es de calidad comercial como un petróleo combustible marino residual.
20. La reivindicación 5 incluye los siguientes requisitos:
 - a. la composición de combustible de hidrocarburos con bajo contenido de azufre consta esencialmente de petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado en volumen;
 - b. el petróleo combustible marino pesado con alto contenido de azufre está cumpliendo con ISO 8217:2017, pero con un contenido de azufre mayor que 0.5 % en peso; y

- c. el petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre está cumpliendo con ISO 8217:2017 pero con un contenido de azufre de menos de 0.5 % en peso.
21. Como un inventor de la presente solicitud, puedo afirmar, sin refutar, que las presentes reivindicaciones requieren que el petróleo combustible pesado sea un petróleo combustible marino pesado que cumple con ISO 8217:2017, que sea un petróleo combustible marino pesado 100 % hidroprocesado y, como tal, no es una mezcla de componentes de hidrocarburos con bajo contenido de azufre.
22. Como inventor de la presente solicitud, puedo afirmar, sin refutar, que las presentes reivindicaciones requieren que el petróleo combustible pesado sea comercializable. Un experto en la técnica sabe que para ser comercializables, los combustibles deben ser adecuados para uso como un petróleo combustible marino pesado (es decir, ser estable, tener una viscosidad, densidad, vida útil aceptable como se mide por el factor de separabilidad, etc.) y ser fungibles (es decir, miscibles y estables) con otros combustibles marinos.¹ Esto también se describe específicamente en la memoria descriptiva, ver la especificación en el párrafo [0029], que define la comerciabilidad que significa apta para el uso (es decir, ser estable, tener la viscosidad y densidad adecuadas para un petróleo combustible marino pesado) y fungible (es decir, compatible y estable) con combustible de carbonera marino residual pesado.
23. La presente solicitud enseña que la comerciabilidad es un requisito clave para los combustibles marinos que cumplen con ISO 8217:2017. Las consideraciones clave en torno a la comerciabilidad incluyen: miscibilidad, compatibilidad de mezcla, estabilidad, viscosidad, vida útil y factores adicionales.² Los petróleos combustibles residuales que cumplen con ISO 8217:2017 hidroprocesados, tal como aquellos enseñados por la presente solicitud, tienen una miscibilidad superior, compatibilidad de mezcla, estabilidad y vida útil, tienen la viscosidad adecuada para un combustible marino residual y se pueden mezclar de manera estable con otros combustibles búnker o combustibles marinos residuales.
24. La presente solicitud también describe cómo se presenta la incompatibilidad cuando se mezclan componentes no similares. Cuando se mezcla, hay una alta probabilidad de que el material resultante no sea compatible o estable. Esto se analizará e ilustrará a continuación.

Problemas con los combustibles marinos y búnker actuales

25. Como ejemplo del mundo real, imaginar un buque portacontenedores que toma combustible búnker en Amberes, Bélgica y entonces recorre al oeste a través del Océano Atlántico en un viaje a Sao Paulo, Brasil. Cuando el operador de ese buque portacontenedores llegue a Sao Paulo y descargue la carga, se producirá el problema del reabastecimiento de combustible. Es bien conocido que los puertos más pequeños no tendrán todos los mismos grados de combustible que los puertos más grandes. Además, no siempre es posible rellenar un buque con la misma formulación, lote, o grado de combustible cargado en el puerto de origen (es decir, Amberes, Bélgica).³
26. Un problema importante con los combustibles marinos y búnker mezclados (tal como aquellos divulgados en Droubi o Kraus) es la compatibilidad con los combustibles búnker mezclados del competidor, así como la compatibilidad entre las diferentes mezclas de combustibles búnker combinado de los vendedores originales.⁴
27. Cuando se mezclan dos composiciones de combustible búnker mezclado diferente, la mezcla resultante puede formar precipitados, lodos, asfaltenos, y otro material sólido precipitado que puede ser peligroso para los contenedores de almacenamiento de combustible, líneas de combustible y motores.⁵
28. Los materiales residuales, tal como los residuos largos (ATB) y los residuos cortos (VR), contienen altas concentraciones de asfaltenos. Los asfaltenos son moléculas grandes y complejas que a menudo contienen metales, azufre y otros contaminantes que se suspenden en materiales residuales. Cuando se mezclan con destilados (hidrotratados o no hidrotratados) o materiales de hidrocarburos parafínicos no similares, estas moléculas de asfaleno tienden a precipitarse fuera de la solución creando lodos que se pueden depositar en tanques de almacenamiento, tanques de combustible en buques, líneas de transferencia, etc., haciendo que el combustible sea inestable y, por lo tanto, no comercializable.⁶
29. La inestabilidad en el combustible también puede ser el resultado de la mezcla de corrientes residuales con corrientes destiladas o no similares o también el resultado de cargar combustibles diferentes uno encima del otro ya sea en un buque o tanque de almacenamiento.
30. Además, los materiales agrietados térmicamente tal como gasóleo de coquizador, VGO de coquizador, diésel de coquizador, alquitrán térmico, VGO agrietado térmicamente, pygas, etc. pueden contener compuestos estirénicos y diolefínicos que son altamente reactivos y es

probable que se polimericen y formen goma y sedimento. Cuando están presentes en un petróleo combustible mezclado, los asfaltenos se pueden precipitar en el almacenamiento o estos compuestos se pueden apelmazar o formar depósitos en los motores del buque, haciendo que el combustible no sea comercializable.⁷ Cuando se hidroprocesan, los compuestos estirénicos y diolefínicos se hidrogenan para formar compuestos estables que no se polimerizan y forman goma o sedimento.

31. También se conoce que los petróleos combustibles marinos mezclados (tal como aquellos divulgados en Droubi y Kraus) tienen un "efecto de limpieza" en tanques de almacenamiento, tanques de combustible en buques, líneas de transferencia, etc. Esto puede provocar problemas de operación significativos, puesto que los lodos de estos tanques y líneas se pueden arrastrar en el petróleo combustible marino mezclado, lo que puede provocar problemas significativos para el motor del barco.⁸ Tanto Shell (el cesionario de la técnica anterior citada) como ExxonMobil advierten de este "efecto de limpieza" en el material informativo publicado por cada compañía.⁹ Además, se sabe que las mezclas de petróleo combustible basado en destilado (tal como aquellas divulgadas en Kraus) tienen cuestiones de miscibilidad (compatibilidad) con los petróleos combustibles residuales.
32. Shell, el cesionario de Droubi y Kraus, ha publicado material informativo y libros blancos que afirman que "no es factible identificar las características de todos los combustibles búnker disponibles y comentar sobre su compatibilidad con ULSFO de Shell y, por lo tanto, los operadores deben adoptar un enfoque cauteloso y, como con otros grados de combustible búnker, evitar mezclarse siempre que sea posible"¹⁰.
33. Además, como se ve en el documento "Directrices de operación para el uso de ULSFO de Shell", presentado en una Declaración de divulgación de información (IDS) con la presente, Shell resalta que el combustible búnker restante se debe drenar antes de adicionar ULSFO de Shell, y evitar mezclar ULSFO de Shell con otros combustibles búnker y combustibles marinos pesados.¹¹
34. De manera similar, ExxonMobil, BP, Total y otros han producido materiales de información similares disponibles públicamente que también afirman que sus combustibles búnker mezclados no se pueden mezclar con otros combustibles (mezclados o de otra manera) sin correr el riesgo de cuestiones de inestabilidad y miscibilidad.¹² Por ejemplo, el material informativo de ExxonMobil, también presentado en un IDS con la presente, afirma que "debe

haber una mezcla mínima entre el petróleo combustible pesado restante en el tanque de almacenamiento y HDME 50 Premium. Idealmente, el tanque de almacenamiento se debe separar del producto residual antes de cargar HDME 50 Premium y, si es posible, limpiarse."¹³

35. En consecuencia, las propias declaraciones de Shell sobre los combustibles marinos mezclados actúan como una admisión en contra de sus propios intereses y son indicativas de que los combustibles marinos mezclados descritos por Droubi y Kraus no son compatibles con otros combustibles marinos pesados mezclados u otros combustibles marinos pesados.

Comparación de la técnica anterior con la presente solicitud

36. La mayoría de los ejemplos de Droubi y Kraus son ejemplos proféticos, y no son con base en mezclas reales de muestras de hidrocarburos. Un experto en la técnica sabría que hay un alto nivel de incertidumbre con cualquier mezcla de hidrocarburos, particularmente en cuanto a estabilidad y miscibilidad (es decir, comerciabilidad) de las mezclas descritas. Por lo tanto, los ejemplos proféticos de Droubi y Kraus se deben ver escépticamente y se les debe dar poco peso o consideración.
37. En tanto que la mayoría de los ejemplos de Droubi y Kraus son ejemplos proféticos, los ejemplos 101– 107 de Droubi y el ejemplo 1–7 de Kraus son ejemplos no proféticos, y presumiblemente con base en mezclas reales de hidrocarburos. Por consecuencia, se han realizado pruebas por un laboratorio de pruebas de combustible (SGS) independiente en catorce (14) muestras de hidrocarburos mezclados correspondientes a los materiales enseñados por Droubi y Kraus para formar los petróleos combustibles mezclados divulgados. Se debe observar que los intentos diligentes de obtener materiales de hidrocarburos como se describe exactamente por Droubi y Kraus en estos ejemplos específicos no tuvieron éxito, sin embargo, las enseñanzas más amplias de Droubi y Kraus implican que la selección de los materiales de hidrocarburos no importa.
38. A continuación se detalla la relación de ULSD:ATB:petróleo de suspensión espesa de cada muestra de mezcla de prueba.

Muestra de mezcla	ULSD (%)	ATB (%)	Petróleo de suspensión espesa (%)
S-01	90	10	0
S-02	80	20	0

S-03	60	40	0
S-04	50	50	0
S-05	30	70	0
S-06	20	80	0
S-07	15	85	0
S-08	10	90	0
S-09	40	35	25
S-10	60	28	12
S-II	28	60	12
S-12	50	40	10
S-13	44	50	6
S-14	34	64	2

39. Prueba de limpieza de petróleos combustibles mezclados: Las muestras S-01 a S-14 se han sometido a ASTM D4740 las pruebas de estabilidad estática de limpieza.¹⁴ Estas pruebas dan por resultado manchas circulares formadas en papel cromatográfico por el asentamiento y la propagación de las diversas mezclas. Los resultados de pruebas proporcionan una calificación de 1, 2, 3, 4, o 5. Un resultado de 1 y 2 es una indicación de una limpieza aceptable, adecuada para uso como un petróleo combustible marino residual, y por lo tanto son comercializables. Un resultado de 3, 4, y 5 es una indicación de limpieza inaceptable, no adecuada para uso como un petróleo combustible marino residual, y por lo tanto, no son comercializables.
40. El apéndice I muestra ASTM D4740 los ensayos de estabilidad estática de manchas para la limpieza de los petróleos combustibles mezclados, como se indica en el párrafo 39. Como se puede ver, todos los petróleos combustibles mezclados, excepto las mezclas S-09 y S-10, tienen una ASTM D4740 clasificación de limpieza de 3 o más. Esto indica que los petróleos combustibles mezclados (excepto S-09 y S-10) hechos de acuerdo con Droubi y Kraus exhiben limpieza inaceptable, no son adecuados para uso como un petróleo combustible marino residual, y por lo tanto, no son comercializables.
41. La muestra S-09 es una mezcla que contiene una minoría de hidrocarburo residual (es decir, 35 % de ATB); y la mayoría de una combinación de otros hidrocarburos (40 % de hidrocarburo hidroprocesado (ULSD) y 25 % de hidrocarburo no hidroprocesado (petróleo de suspensión espesa). La muestra S-09 se compone principalmente de hidrocarburos no sometidos a hidroprocesamiento. Esta combinación de factores indica a un experto en la técnica que la muestra S-09 no consta esencialmente de petróleo combustible marino residual

con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado en volumen.

42. La muestra S-10 es una mezcla que contiene una minoría de hidrocarburo residual (es decir, 28 % de ATB); y la mayoría de una combinación de otros hidrocarburos (60 % de hidrocarburo hidroprocesado (ULSD) y 12 % de hidrocarburo no hidroprocesado (petróleo de suspensión espesa). La muestra S-10 se compone predominantemente de hidrocarburos sometidos a hidroprocesamiento. Esta combinación de factores indica a un experto en la técnica que la muestra S-10 no consta esencialmente de petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado en volumen.
43. Después de la consideración de las diferencias entre la muestra S-09 y S-10, un experto en la técnica observaría que el contenido de hidrocarburos hidroprocesados está incrementando con relación al contenido residual y la clasificación de limpieza incrementa de 1 (S-09) a 2 (S-10). Después de la revisión de las otras muestras que contienen un contenido incrementado de hidrocarburos hidroprocesados (es decir, muestras S-02 y S-01), la tendencia en la limpieza continúa incrementando en valor a 3 y las mezclas se vuelven no comercializables. Un experto en la técnica podría concluir razonablemente que el contenido de hidrocarburos hidroprocesados creciente puede dar por resultado un petróleo combustible marino menos limpio y, por lo tanto, menos adecuado para uso como (menos comercializable) como un petróleo combustible marino residual.
44. Pruebas de limpieza comparativas: Un petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre que consta esencialmente de petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado que cumple con ISO 8217: 2017 se sometió a ASTM D4740 las pruebas de estabilidad estática para limpieza.¹⁵ Estas pruebas dan por resultado manchas circulares formadas en papel cromatográfico por el asentamiento y la propagación de las diversas mezclas. Los resultados de pruebas proporcionan una calificación de 1, 2, 3, 4, o 5. Un resultado de 1 y 2 es una indicación de una limpieza aceptable, es adecuado para uso como un petróleo combustible marino residual y, por lo tanto, comercializable. Un resultado de 3, 4, y 5 es una indicación de limpieza inaceptable, no adecuada para uso como un petróleo combustible marino residual y, por lo tanto, no comercializable.
45. El apéndice II muestra ASTM D4740 Pruebas de estabilidad estática de manchas para limpieza, como se indica en el párrafo 44. Como se puede ver, el petróleo combustible marino

residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado, tenía una ASTM clasificación de limpieza D4740 de 1. Esto indica que el petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado tiene una limpieza aceptable y, por lo tanto, es adecuado para uso como un petróleo combustible marino residual y, por lo tanto, comercializable.

46. Compatibilidad: Las muestras de S-01 a S-14 y una muestra del petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado se han sometido a ASTM D4740 pruebas de estabilidad estática de manchas para la compatibilidad con: a) diésel con ultra bajo contenido de azufre; y, b) petróleo combustible marino pesado RMG 380 ¹⁶ en la prueba de compatibilidad, la muestra se mezcló 50:50 con: a) diésel con ultra bajo contenido de azufre; y, b) petróleo combustible marino pesado RMG 380. Estas pruebas dan por resultado manchas circulares formadas en papel por el asentamiento y la propagación de las diversas mezclas. Los resultados de pruebas proporcionan una calificación de 1, 2, 3, 4, o 5. Un resultado de 1 y 2 es una indicación de una compatibilidad aceptable. Un resultado de 3,4, y 5 es una indicación de compatibilidad inaceptable.
47. El apéndice 1 muestra ASTM D4740 Pruebas de estabilidad estática de manchas para la compatibilidad de los petróleos combustibles mezclados con: a) diésel con ultra bajo contenido de azufre; y, b) petróleo combustible marino pesado RMG 380. El Apéndice III muestra ASTM D4740 las pruebas de estabilidad estática de manchas para la compatibilidad del petróleo combustible marino residual con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado con: a) diésel con ultra bajo contenido de azufre; y, b) petróleo combustible marino pesado RMG 380.

Conclusiones

48. Con base en mi educación y experiencia, la mayoría de las mezclas de combustible marino de Droubi y Kraus no son ejemplos reales. Son ejemplos proféticos que no se han hecho en el pasado, probablemente no se pueden hacer debido a que los materiales de inicio hipotéticos pueden no ser obtenibles, y por lo tanto, no se pueden probar.
49. Con base en mi educación y experiencia, las mezclas de combustible marino limitadas y reales de Droubi son mezclas que contienen 50 % o más de un hidrocarburo residual no hidroprocesado y, por lo tanto, no son un petróleo combustible marino pesado 100 %

hidroprocesado.

50. Con base en mi educación y experiencia, las mezclas de combustible marino limitadas y reales de Kraus son mezclas que contienen 50 % o menos de un hidrocarburo residual no hidroprocesado y, por lo tanto, no son un petróleo de combustible marino pesado 100 % hidroprocesado.
51. Con base en mi educación y experiencia, las mezclas de combustible marino limitadas y reales de Droubi y Kraus son mezclas de dos o más hidrocarburos y no son 100 % hidroprocesadas.
52. Con base en mi educación y experiencia, las mezclas de combustible marino residual limitadas y reales de Droubi y Kraus son mezclas de dos o más hidrocarburos, no son fungibles (compatibles) con otros combustibles. Esto se ilustra además por los documentos publicados por Shell, que afirman lo mismo.
53. Con base en mi educación y experiencia, las mezclas de combustible marino residual limitadas y reales de Droubi y Kraus no son comercializables como se definen en la presente especificación y el conocimiento común en la técnica.
54. Con base en mi educación y experiencia, Droubi y Kraus enseñan un enfoque convencional de tomar componentes conocidos y con bajo contenido de azufre de los petróleos combustibles y mezclarlos para producir una mezcla de petróleo combustible con bajo contenido de azufre. En contraste y en contradicción con el enfoque convencional, el petróleo combustible con bajo contenido de azufre reivindicado consta esencialmente de un petróleo combustible marino pesado con alto contenido de azufre totalmente terminado y que cumple con ISO 8217:2017 que ha sido 100 % hidroprocesado para reducir los contaminantes ambientales (es decir, azufre y metales).
55. Con base en mi educación y experiencia, un petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre que consta esencialmente de un petróleo combustible marino pesado con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado, tal como aquellos reivindicados, no están disponibles en el mercado como combustibles búnker. Esto es cierto a pesar del hecho de que existe una demanda de un petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre desde 2010, antes de la presente invención.

56. Con base en mi educación y experiencia, un petróleo combustible marino pesado con bajo contenido de azufre que consta esencialmente de un combustible marino pesado con alto contenido de azufre 100 % hidroprocesado como se reivindica son comercializables, y fungibles, con otros combustibles marinos y búnker, en contraste con el petróleo combustible marino pesado mezclado tal como aquellos que se enseñan en Droubi y Kraus.
57. Todas las declaraciones hechas de mi propio conocimiento son verdaderas y se cree que todas las declaraciones hechas sobre la información y creencias son verdaderas, y además que estas declaraciones se hicieron con el conocimiento de que las declaraciones falsas intencionales y similares hechas de esta manera son punibles con multa o prisión, o ambas, de conformidad con la Sección 1001 del Título 18 del Código de los Estados Unidos de América y que tales declaraciones falsas intencionales pueden poner en peligro la validez de la solicitud o cualquier patente emitida que de la misma se deriven.

Respetuosamente presentado,

Fecha: 25/01/2019

(rúbrica)

¹ ORIENTACIÓN PROVISIONAL DE ICS A LAS COMPAÑÍAS NAVIERAS Y TRIPULACIONES SOBRE LA PREPARACIÓN PARA EL CUMPLIMIENTO CON EL LÍMITE GLOBAL DE AZUFRE DE 2020 PARA EL PETRÓLEO COMBUSTIBLE DE BUQUES DE CONFORMIDAD CON EL ANEXO VI¹ DE MARPOL, PÁG 10, PÁRRAFO 3.2

² ORIENTACIÓN PROVISIONAL DE ICS A LAS COMPAÑÍAS NAVIERAS Y TRIPULACIONES SOBRE LA PREPARACIÓN PARA EL CUMPLIMIENTO CON EL LÍMITE GLOBAL DE AZUFRE DE 2020 PARA EL PETRÓLEO COMBUSTIBLE DE BUQUES DE CONFORMIDAD CON EL ANEXO VI PÁG 10, PÁRRAFO 3.1.2

³ DESARROLLO POR OMI DE UN PROYECTO DE DIRECTRICES PARA LA IMPLEMENTACIÓN CONSISTENTE DEL REGLAMENTO 14.1.3 DEL ANEXO VI DE MARPOL, IMPLEMENTACIONES DE SEGURIDAD ASOCIADAS CON LOS COMBUSTIBLES DE 2020 Y SUS RESPECTIVOS DESAFÍOS, PÁGINA 3, PÁRRAFO 9

⁴ DESARROLLO DE LA OMI DE UN PROYECTO DE DIRECTRICES PARA LA IMPLEMENTACIÓN CONSISTENTE DEL REGLAMENTO 14.1.3 DEL ANEXO VI DE MARPOL, IMPLEMENTACIONES DE SEGURIDAD ASOCIADAS CON LOS COMBUSTIBLES DE 2020 Y SUS RESPECTIVOS DESAFÍOS, PÁGINA 3–4, PÁRRAFO 9–13

⁵ MARINE FUEL QUALITY 2015: AN OBJECTIVE REVIEW, LLOYD'S REGISTER MARINE, PÁGINAS 25–28;
Ver también

DESARROLLO DE LA OMI DE UN PROYECTO DE DIRECTRICES PARA LA IMPLEMENTACIÓN CONSISTENTE DEL REGLAMENTO 14.1.3 DEL ANEXO VI DE MARPOL, IMPLEMENTACIONES DE SEGURIDAD ASOCIADAS CON LOS COMBUSTIBLES DE 2020 Y SUS RESPECTIVOS DESAFÍOS, PÁGINA 3–4, PÁRRAFO 9–13

⁶ ABS MARINE FUEL ADVISORY 2018, PÁGINAS 15–26
Ver también

MARINE FUEL STABILITY AND COMPATIBILITY – ISSUES, TESTS AND MANAGEMENT, EXXONMOBIL, PÁGINAS 1–4

DESARROLLO POR OMI DE UN PROYECTO DE DIRECTRICES PARA LA IMPLEMENTACIÓN CONSISTENTE DEL REGLAMENTO 14.1.3 DEL ANEXO VI DE MARPOL, IMPLEMENTACIONES DE SEGURIDAD ASOCIADAS CON LOS COMBUSTIBLES DE 2020 Y SUS RESPECTIVOS DESAFÍOS, ANEXO PÁGINA 5, PÁRRAFO 30

⁷ BLENDING AND BUNKERING CE DELFT, PÁGINA 4
Ver también

ALERTA DE COMBUSTIBLE BÚNKER DE VPS POR CONTAMINACIÓN DE COMBUSTIBLE, 30 DE MAYO DE 2018 COMO SE REPORTÓ POR PLATTS “BUNKER FUEL IN STRICKEN HOUSTON SHIP CONTAINED PHENOLIC COMPOUNDS. [HTTPS://WWW.V-P-S.COM/LATEST-NEWS/BUNKER-FUEL-IN-STRICKEN-HOUSTON-SHIPS-CONTAINED-PHENOLIC-COMPOUNDS-TESTING/](https://www.v-p-s.com/latest-news/bunker-fuel-in-stricken-houston-ships-contained-phenolic-compounds-testing/)

⁸ GUIDELINES FOR OPERATION ON FUELS WITH LESS THAN 0.1 % SULPHUR, MAN DIESEL & TURBO, PÁGINAS 16–18

⁹ OPERATIONAL GUIDELINES FOR THE USE OF SHELL ULSFO, SHELL
Ver también

BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50. READ BEFORE COMMENCING BUNKER OPERATIONS, EXXONMOBIL

¹⁰ CLUB DE COMERCIO DE OCTUBRE: THE IMO 2020 AND PREPARING FOR THE REGULATION COMPLIANCE

¹¹ OPERATIONAL GUIDELINES FOR THE USE OF SHELL ULSFO, SHELL

¹² DESARROLLO POR OMI DE UN PROYECTO DE DIRECTRICES PARA LA IMPLEMENTACIÓN CONSISTENTE DEL REGLAMENTO 14.1.3 DEL ANEXO VI DE MARPOL, IMPLEMENTACIONES DE SEGURIDAD ASOCIADAS CON LOS COMBUSTIBLES DE 2020 Y SUS RESPECTIVOS DESAFÍOS, PÁGINA 3–4, PÁRRAFO 9–13, ANEXO PÁGINA 5, PÁRRAFO 32
Ver también

BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50. READ BEFORE COMMENCING BUNKER OPERATIONS, EXXONMOBIL

T–20 TO 2020: MARPOL AND BEYOND: MARPOL LEAD FOR 0.5 % MARINE FUELS DEVELOPMENT, BP, DIAPOSITIVAS 7–10

EL TOTAL DE COMBUSTIBLES MARINOS ADVIERTE DE “CAMBIO DE JUEGO” IMO 2020

¹³ BEST PRACTICES FOR PREMIUM HDME 50, EXXONMOBIL, DERECHOS DE AUTOR 2014

¹⁴ ASTM D 4740 MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA LA LIMPIEZA Y COMPATIBILIDAD DE LOS COMBUSTIBLES RESIDUALES POR PRUEBA DE MANCHAS

¹⁵ Ibid.

¹⁶ Ibid.



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT: 800.176.089-2

COMPROBANTE DE RECAUDO SISTEMA SIPI

Radicado: NC2019/0009842

Recibo: 22-82908

Fecha: 16/09/2022

CAROLINA MERCEDES DAZA MONTALVO

CC: 66.783.790

Pago PSE No: 729687

CUS: 1657442601

Patente PCT

COMPOSICION DE COMBUSTIBLE MARINO PESADO

Detalle del pago

Id.	Rentístico	Concepto y Servicio	Cant.	Val. Unit.	Subtotal
1	50005-01-03	Modificaciones / Correcciones al registro Patente PCT (DESCUENTO INTERNET)	1	\$ 176,000	\$ 176,000
TOTAL					\$ 176,000