

No. 11-084444-00000-0000

Fecha: 2011-07-07 11:02:26

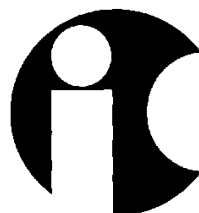
Tra. 11 PATENTE IYII

Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Eve: 378 FASENACIONALI

Folios: 64



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

**SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION**

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** _____ PROCESO PARA CRAQUEAR BIOCARGAS UTILIZANDO ALTA

ZEOLITA PARA CATALIZADORES DE AREA DE SUPERFICIE

DE MATRIZ

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** _____ W.R. GRACE & CO. - CONN

DOMICILIO _____ COLUMBIA, MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. **APODERADO** _____ LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35,456,344 de Usaquén

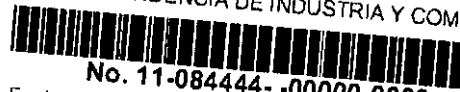
22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-084444- -00000-0000

Fecha: 2011-07-07 11:02:26
Tra. 11 PATENTE(IYII)
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 64

**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

SOLICITUD DE:

1

☒ Patente de Invención.☐ Patente de Modelo de Utilidad.☒ Capítulo I.☐ Capítulo II.

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **W.R. GRACE & CO. - CONN**

Sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Connecticut, Estados Unidos de América.

Dirección: 7500 Grace Drive,
Columbia,
Maryland 21044,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Columbia,
Maryland,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

**REPRESENTANTE
O APODERADO**Nombre: **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**

Dirección: Carrera 4ª. No. 72-35

Teléfono: 347 36 11

Fax: 211 86 50

E-mail: clientes@cavelier.com

Domicilio: Bogotá, Colombia.

IDENTIFICACIÓN

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 35.456.344T.P 23.555

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. **Richard WORMSBECHER**13521 Orion Drive,
Dayton,
Maryland 21036,
Estados Unidos de América2. **Kevin SUTOVICH**3991 Terrace Drive,
Hampstead,
Maryland 21074,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2009/006429Fecha: 08 de diciembre de 2009Publicación Internacional No. WO 2010/068255 A1Fecha: 17 de junio de 2010

6

Título (54)**PROCESO PARA CRAQUEAR BIOCARGAS UTILIZANDO ALTA ZEOLITA PARA CATALIZADORES DE ÁREA DE SUPERFICIE DE MATRIZ**

7

Clasificación Internacional (51) A61K 009/014

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

08 de diciembre de 2008

(31) Número de Solicitud

61/201,198

9

Comprobante de pago No.: 11-0062624Fecha: 28 de junio de 2011Comprobante de pago No.: 11-0064402Fecha: 01 de julio de 2011Comprobante de pago No.: 11-0064502Fecha: 01 de julio de 2011

2

10

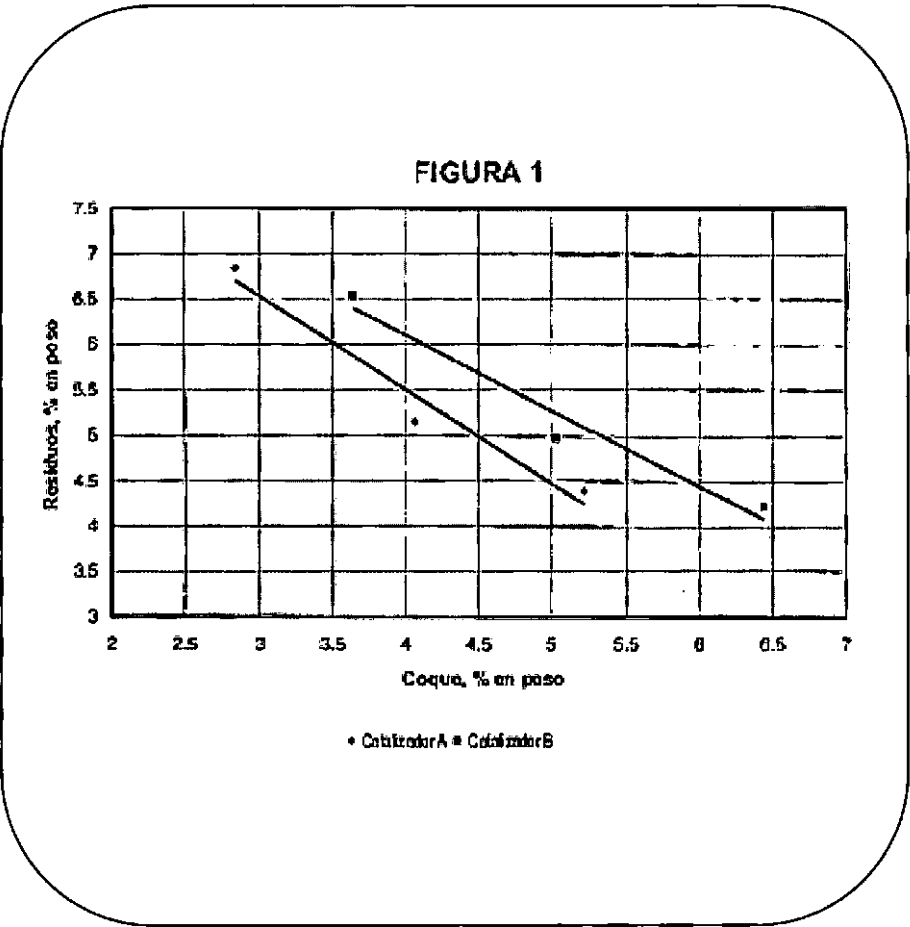
Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 571.000.oo.
- ☒ Comprobante de pago por 7 reivindicaciones adicionales después de la décima reivindicación por \$189.000.oo.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☐ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☒ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

3

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

FIRMA :

Luz Clemencia Goebel
C.C. 35.456.344 de Usaquén T.P. 23.555

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2010/068255 A1

Descripción:

Páginas 27 en español

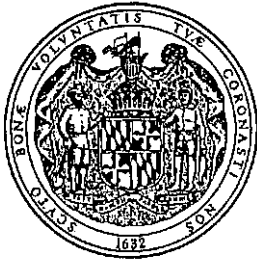
Reivindicaciones: Número (s) 17

Figuras: Número (s) 6

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional.

3. ☒ Extracto de publicación.

**NO SE REALIZARON MODIFICACIONES EN LA FASE
INTERNACIONAL**



The State of Maryland
Office of the Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by **Suzanne Mensh**
3. acting in the capacity of **Clerk of the Circuit Court for Baltimore County**
4. bears the seal/stamp of the **Circuit Court for Baltimore County**

Certified

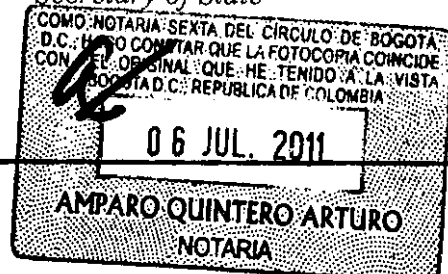
5. at Annapolis, Maryland
6. the 9th day of October, 2002
7. by The Secretary of State of Maryland
8. Seal



10. Signature

John J. Willis

Secretary of State



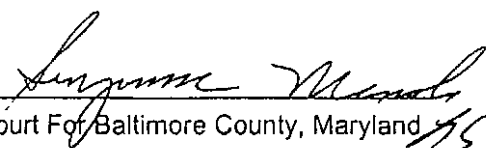
No. 86826

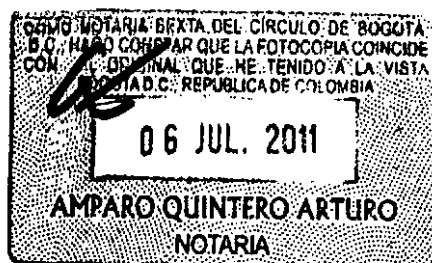


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

I, Suzanne C. Mensh, Clerk of the Circuit Court for Baltimore County, Maryland, a court of record,
do hereby certify that **KIMBERLY A. SAUTER**
was a commissioned/appointed and qualified a Notary Public commencing on 07/31/2002 In Testimony

Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of the Court this 9th day of October, 2002


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

W. R. GRACE & CO.-CONN.

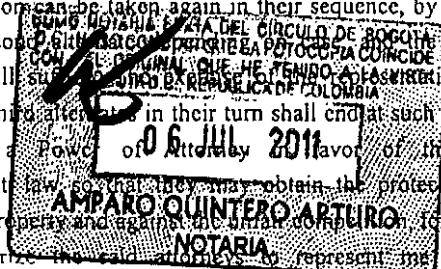
domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero; o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso- administrativo y judicial, así como los tribunales de arbitramento, en todo lo concerniente a los siguientes asuntos: a) Obtención de patentes de invención, modelos de utilidad y diseños industriales; el registro de marcas de fábrica, colectivas, defensivas, de servicio, lemas comerciales, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, variedades vegetales y denominaciones de origen; su renovación, traspaso, cambio de nombre o domicilio, cancelación voluntaria; y el registro de licencias de uso de esos derechos; b) Las acciones de competencia desleal, protección del consumidor, oposiciones u observaciones, cancelación administrativa y judicial, nulidad, medidas cautelares, concesión de licencias, la tutela, la protección de secretos industriales, y en general los juicios civiles, penales, administrativos o contencioso administrativos relacionados con

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate in their turn, or both of them, second. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against unfair competition for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

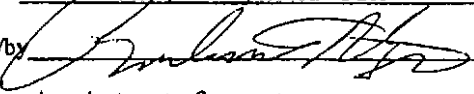


estos derechos, acciones y procesos que promovamos o se nos promuevan. Y para que en todos los asuntos arriba determinados, puedan sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar, y ratificar los actos de agentes oficiosos.

instituted by me (us) or against me (us). And that in all the above matters they may substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign, and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

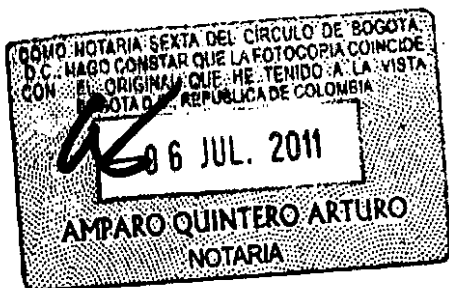
Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002

en/in Columbia, Maryland USA

por/by 

Assistant Secretary

Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 3 días del mes de Octubre
de 2002 ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de Baltimore County, Maryland
compareció(eron) personalmente Robert A. Maggio
a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

Notario Público o Funcionario Autorizado --Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

Hoy 3 de Octubre de 2002
Compareció(eron) ante mí Robert A. Maggio
quien(es) conozco personalmente y que firma(n) este
documento en representación de la Sociedad/compañía
denominada W. R. GRACE & CO.-CONN.

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

2.1. Que W. R. GRACE & CO.-CONN.

es una Sociedad/Compañía legalmente constituida y existente
de acuerdo con las leyes del Estado de Connecticut,
Estados Unidos de América

2.2. Que el domicilio de dicha Sociedad/Compañía es 7500 Grace Drive,
Columbia, Maryland 21044, E.U.A.

2.3. Que el objeto u objetos para los cuales se otorga el presente
poder están comprendidos dentro del objeto social de la
mencionada Sociedad/Compañía.

2.4. Que el(los) Sr.(Sres.) Robert A. Maggio
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder.

Ciudad Columbia

Estado Maryland

Hoy 3 de Octubre de 2002

Notario Público o Funcionario Autorizado -- Notary Public or Attesting Official

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

On this 3rd day of October
2002 before me, a Notary Public or Attesting Official of
Baltimore County, Maryland
personally appeared Robert A. Maggio

to me known, and known to me to be the person(s) who
executed that foregoing document, and who has(have) legal
capacity to execute it.

Kimberly A. Sauter, Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

On this 3 day of October 2002
appeared before me Robert A. Maggio
who(m) I know personally and who(m) signed this document as
representative(s) of the Corporation/Company named W. R. GRACE & CO.-CONN.

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

Cert. of Incorp.
Connecticut, Nov. 18, 1899

2. That the above documents duly prove the following:

2.1. That W. R. GRACE & CO.-CONN.

is a Corporation/Company legally constituted and in existence
in accordance with the laws of State of Connecticut,
United States of America

2.2. That the domicile of said Corporation/Company is 7500 Grace Drive,
Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

2.3. That the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in 06 July 2011 of the mentioned
Corporation/Company.

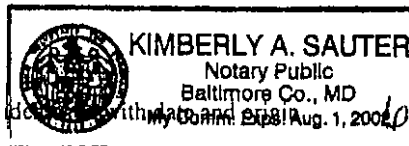
2.4. That Mr. (Messrs.) Robert A. Maggio
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Columbia

State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:

This public document

2. has been signed by

3. acting in the capacity of

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at

6. the

7. by

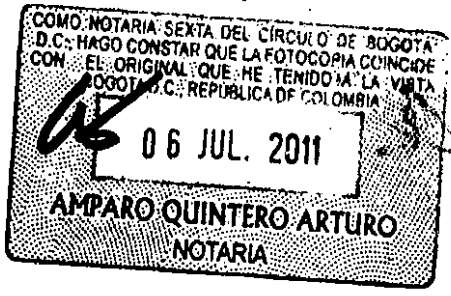
8. No.

9. Seal/stamp

10. Signature

.....

.....



9
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

A continuación se traducen los sellos y legalizaciones de un documento de Representación y Poder escrito en inglés y español por medio del cual el W. R. GRACE & CO.-CONN. domiciliado en el 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América otorga derechos de Representación y Poder a los Doctores EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PÁEZ, tpa. 23555 y GERMÁN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4 No. 72-35, Bogotá, Colombia.

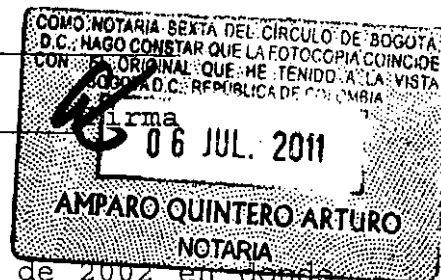
Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002

en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América

por Firma Ilegible

Subsecretario

Firma W. R. Grace & Co.-Conn.



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO) del 3 de octubre de 2002 en donde se autentica la firma del Señor Robert A. Maggio en el anterior documento.

Firma Ilegible

Kimberly A. Sauter, Notario Público

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD) en donde se certifica la firma anterior del Señor Robert A. Maggio en representación de la compañía

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

10

W. R. GRACE & CO.-CONN. y se certifica que la anterior es una
compañía legalmente constituida y existente de conformidad con las
leyes del Estado de Connecticut, Estados Unidos de América, y que
está domiciliada en el 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044,
Estados Unidos de América. Adicionalmente se certifica que el Señor
Robert A. Maggio está autorizado para otorgar el presente Poder.
Dado y firmado en Columbia, Estado de Maryland el 3 de octubre de
2002.

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello:

KIMBERLY A. SAUTER

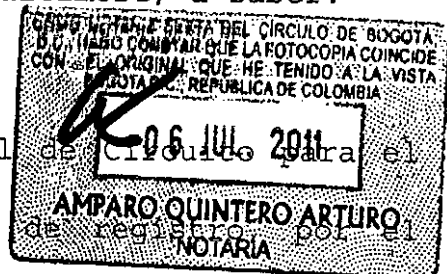
Notario Público

Condado de Baltimore, MD.

Mi Comisión vence el 1 de Agosto de 2004



Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:



Yo, Suzanne C. Mensh, Secretario del Tribunal de Circuito para el
Condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro por el
presente certifico que KIMBERLY A. SAUTER
fue comisionado/nombrado y calificado como Notario Público a partir
del 07/31/2002. En Testimonio de lo cual, he firmado y fijado el
sello del Tribunal al presente hoy 9 de octubre de 2002.

Firma Ilegible

Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore, Maryland



SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

Diego F. Vargas Z.
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLÉS - INGLÉS - ESPAÑOL
RÉS. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Suzanne Mensh

3. actuando en calidad de Secretario del Tribunal de Circuito para
el Condado de Baltimore

4. lleva el sello/estampilla del Tribunal de Circuito para el
Condado de Baltimore

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland

6. el 9 de Octubre de 2002

7. por el Secretario de Estado de Maryland

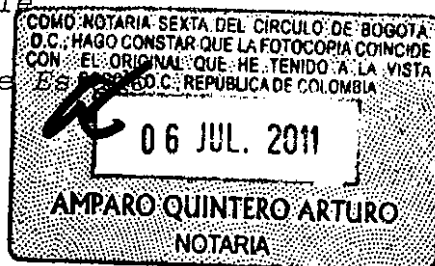
8. Sello:



10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de



No. 86826

Es traducción fiel y completa de la cual se deja copia en esta
oficina para su confrontación.

DVZ/ID-4317/WPCL002G/COLO 06032-708-002-8

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA(S) FIRMA(S) DE

Diego Varga

COINCIDE CON LA FIRMA REGISTRADA POR EL(LOS) EN ESTA NOTARIA SANTAFE DE BOGOTA, 09 ABR. 2003

 COUNCIL OF CIVIL JURISTS



NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 11 P 1:08

[Signature]

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

2003 11 4 5 4 3

2

HA APARECIDO EN EL SEXTO DESEMPEÑO CIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA EN LA OFICINA DE LA NOTARIA EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA

06 JUL. 2011

AMPARO QUINTERO ARTURO

NOTARIA

12

CAVELIER

ABOGADOS

WEB SITE: www.cavelier.com
E-MAIL: cavelier@cavelier.com

EDIFICIO SISKI
CARRERA 4 No. 72 - 35
BOGOTA 8, COLOMBIA

TELEFONO: (57) (1) 347-3611
TELEFAX: (57) (1) 217-9211 (57) (1) 310-4995

Señores

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

E. S. D.

Poderdante : W.R GRACE & CO.-CONN

Poder conferido el : 03-10-2002

Yo, EMILIO FERRERO, obrando como apoderado principal del poderdante arriba mencionado, mediante el presente escrito sustituyo el poder a mi otorgado a la doctora LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, identificada con cédula de ciudadanía No. 35.456.344 y Tarjeta Profesional N°23.555, con todas las facultades que me fueron conferidas.

Hago la anterior sustitución conforme al artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

Señora Jefe,



EMILIO FERRERO

T.P.A. N° 31.929

C.C. N° 438.019 de Usaquén

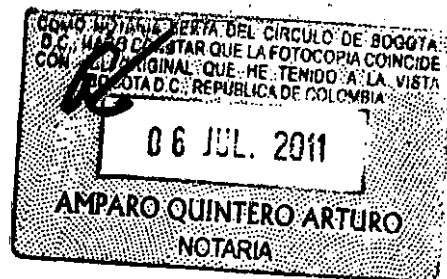
Acepto:



LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

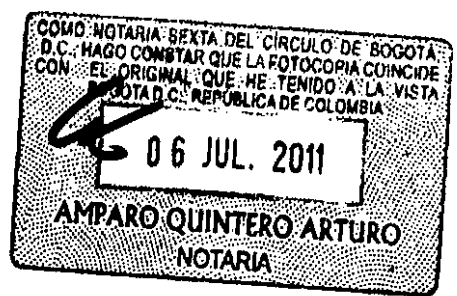
T.P.A. N° 23.555

C.C. No. 35.456.344 de Usaquén



NOTARIA SEXTA DE BOGOTA
RECONOCIMIENTO Y PRESENTACION PERSONAL
 Bogota, D.C.
 Ante mi AMPARO QUINTERO ARTURO, 03 NOV 2009
 NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE
 BOGOTA, D.C.
 Comparecedo(aron) *Emilia Femenia*
Wilkensson Luz Clemencia
Suarez de Perez
 Quien(es) exhibió(eron) la(s) C.C.
438 019 TP 31929
85456344 TP 23655
 Y declaró(aron) que la(s) firma(s) que se hace(n)
 en el presente documento es(son) la(s) suya(s) y
 que el contenido del mismo es cierto.
 En constancia se firma esta diligencia.

Emilia Femenia
Luz Clemencia Suarez de Perez



CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

1. WORMSBECHER, Richard

2. SUTOVICH, Kevin

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es)
de la invención:

declaro(amos) así mismo que cedo(emos) y transfiero(erimos), sin
limitación, a favor de la sociedad

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

7500 Grace Drive, Columbia
Maryland 21044-4098
Estados Unidos de América

todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada
Compañía queda facultada para solicitar en su nombre la patente
de invención correspondiente en la República de Colombia.

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1. WORMSBECHER, Richard

2. SUTOVICH, Kevin

of

1. 13521 Orion Drive, Dayton, Maryland 21074
United States of America

2. 3991 Terrace Drive, Hampstead, Maryland 21074
United States of America

state(s) under oath to be sole and true inventor(s) of the invention:

PROCESS OF CRACKING BIOFEEDS USING
HIGH ZEOLITE TO MATRIX SURFACE AREA
CATALYSTS

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour
of

W. R. GRACE & CO.-CONN.

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of

domiciled in

7500 Grace Drive
Columbia, Maryland 21044-4098
United States of America

all rights inherent to said invention and that the above mentioned
company hereby is enabled to apply, in its name, for the corresponding
patent invention, in the Republic of Colombia

Dado y firmado hoy/Given and signed this

June 1, 2011

en/in

Columbia, Maryland USA

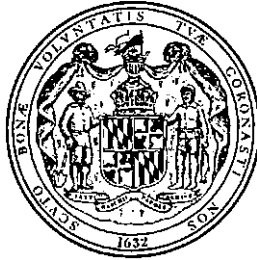
por/by

Firma/Signature

Richard Wormsbecher

Firma/Signature

Kevin Sutovich



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by **Julie L. Ensor**
3. acting in the capacity of **Clerk of the Circuit Court for Baltimore County**
4. bears the seal/stamp of the **Circuit Court for Baltimore County**

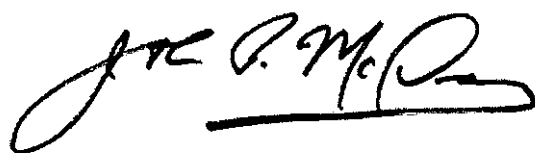
Certified

5. at Annapolis, Maryland
6. the **23rd day of June, 2011**
7. by The Secretary of State of Maryland
8. **No. 283738**

9. Seal



10. Signature



Secretary of State

15



State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

I, **JULIE L. ENSOR**, Clerk of the Circuit Court for Baltimore County, Maryland, a court of record,
do hereby certify that **KIMBERLY A. SAUTER-BRAY**
was a commissioned/appointed and qualified a Notary Public commencing on **08/10/2010** . In Testimony

Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of the Court this 21st day of June , 2011 .

Handwritten signature of Julie L. Ensor in cursive script.

Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland

A handwritten mark, possibly initials, consisting of a stylized 'K' or 'J'.



CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los _____ días del mes de _____
de 200 ____ Ante mí, Notario Público de _____

compareció(eron) personalmente _____

a quien(es) doy fe de conocer y me consta que es(son) la(s)
persona(s) firmante(s) del documento que precede, y quien(es)
tiene(n) capacidad legal para otorgarlo

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this _____ 1st _____ day of _____ June
2011 _____ before me, a Notary Public of _____

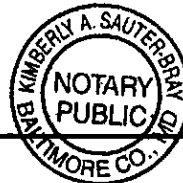
Baltimore County Maryland

personally appeared Richard Wormsbecher and Kevin
Sutovich

to me known, and known to me to be the person(s) who executed
that foregoing document, and who has(have) legal capacity to
execute it.

Kimberly A. Sauter-Bray

NOTARIO PÚBLICO-NOTARY PUBLIC



KIMBERLY A. SAUTER-BRAY
Notary Public, State of Maryland
County of Baltimore
My Commission Expires 8-1-2014

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:
This public document
2. has been signed by
3. acting in the capacity of
4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at 6. the
7. by
8. No.
9. Seal/stamp 10. Signature

.....

17

TRADUCCIÓN OFICIAL 146/2011 DE INGLÉS A ESPAÑOL REALIZADA POR
EDUARDO CALADO NOGUERA, TRADUCTOR OFICIAL AUTORIZADO POR
RESOLUCIÓN 541 DEL 27 DE FEBRERO DE 1976 POR EL MINISTERIO DE
JUSTICIA Y DEBIDAMENTE REGISTRADO ANTE EL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES DE LOS SELLOS Y AUTENTICACIONES QUE
APARECEN EN UN DOCUMENTO POR EL CUAL 1. WORMSBECHER, RICHARD,
DOMICILIADO EN 13521 ORION DRIVE, DAYTON, MARYLAND 21074,
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA Y 2. SUTOVICH, KEVIN, DOMICILIADO
EN 3991 TERRACE DRIVE, HAMPSTEAD, MARYLAND 21074, ESTADOS
UNIDOS DE AMÉRICA DECLARAN BAJO JURAMENTO SER LOS INVENTORES
ÚNICOS Y VERDADEROS DEL INVENTO PROCESO DE CRAQUEO DE
BIOALIMENTOS USANDO CATALIZADORES DE MATRIZ DE AREA
SUPERFICIAL DE ALTA NEOLITA, DECLARAN TAMBIEN QUE LO CEDEN Y
TRANSFIEREN SIN RESERVAS NI LIMITACIONES EN FAVOR DE LA
SOCIEDAD W. R. GRACE & CO.-CONN, UNA SOCIEDAD CONSTITUIDA Y
EXISTENTE DE CONFORMIDAD CON LAS LEYES DE ESTADOS UNIDOS,
DOMICILIADA EN 7500 GRACE DRIVE, COLUMBIA, MARYLAND 21044-
4098, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA TODOS LOS DERECHOS INHERENTES
A DICHA INVENCION Y QUE LA CITADA COMPAÑIA QUEDA FACULTADA
PARA SOLICITAR EN SU NOMBRE LA PATENTE DE INVENCION
CORRESPONDIENTE EN LA REPUBLICA DE COLOMBIA.

DADO Y FIRMADO HOY 1 DE JUNIO DE 2011 EN COLUMBIA, MARYLAND,
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA. FIRMADO: RICHARD WORMSBECHER Y
KEVIN SUTOVICH.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL. EL PRIMERO DE JUNIO DE 2011, ANTE MI,
NOTARIO PÚBLICO DEL CONDADO DE BALTIMORE, MARYLAND,

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

COMPARECIERON PERSONALMENTE RICHARD WORMSBECHER Y KEVIN SUTOVICH, A QUIENES DOY FE DE CONOCER Y ME CONSTA QUE SON LAS PERSONAS FIRMANTES DEL DOCUMENTO QUE PRECEDE Y QUIENES TIENEN CAPACIDAD LEGAL PARA OTORGARLO. Firmado: KIMBERLY A. SAUTER-BRAY, NOTARIO PÚBLICO, ESTADO DE MARYLAND, CONDADO DE BALTIMORE, MI CARGO VENCE EL 7 DE AGOSTO DE 2014.

ESTADO DE MARYLAND, CONDADO DE BALTIMORE, A SABER:

YO, JULIE L. ENSOR, oficial de la corte de circuito del condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro, por el presente certifico que KIMBERLY A. SAUTER-BRAY era un notario público nombrado y calificado, que inició sus funciones el 10 de agosto de 2010. En testimonio de lo cual, he firmado y fijado el sello de la corte hoy 21 de junio de 2011.

Firmado: OFICIAL DE LA CORTE DEL CIRCUITO PARA EL CONDADO DE BALTIMORE, MARYLAND.

SELLO REALZADO FIJADO SOBRE PAPEL DORADO BRILLANTE EN FORMA DE ESTRELLA CON LA LEYENDA : CORTE DE CIRCUITO, CONDADO DE BALTIMORE, MD.

EL ESTADO DE MARYLAND

OFICINA DEL SECRETARIO DE ESTADO

APOSTILLE

(CONVENCION DE LA HAYA DEL 5 DE OCTUBRE DE 1961)

1 PAIS: ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

Este documento público

2. ha sido firmado por JULIE L. ENSOR

3. quien actúa en su calidad de OFICIAL DE LA CORTE DEL

Eduardo Calado N.

Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Febrero de 1976

19

CIRCUITO PARA EL CONDADO DE BALTIMORE

4. lleva el sello/estampilla de la CORTE DE CIRCUITO PARA EL
CONDADO DE BALTIMORE

CERTIFICADO

5. en ANNAPOLIS, MARYLAND

6. el 23 DE JUNIO DE 2011

7. por el SECRETARIO DE ESTADO DE MARYLAND

8. No. 283738

9. Sello realzado fijado sobre papel dorado brillante de
forma circular con la leyenda: LA OFICINA DEL SECRETARIO DE
ESTADO DE MARYLAND y un escudo en el centro.

10. Firma: ILEGIBLE, SECRETARIO DE ESTADO.

COLO-06032-841-022-4

510 palabras. 2 horas

ECN\ECN\ID-196015\WPCL002G

Bogotá, 6 de julio de 2011.

Eduardo Calado N
Eduardo Calado Noguera
TRADUCTOR OFICIAL
Inglés - Español - Inglés
Res. 541 Febrero de 1976

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2011 JUL - 6 A 10:01
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTÁ D.C.

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
079684
Dorcas Calado
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

20

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
17 June 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2010/068255 A1

(51) International Patent Classification:
A61K 9/14 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2009/006429

(22) International Filing Date:
8 December 2009 (08.12.2009)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/201,198 8 December 2008 (08.12.2008) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **W. R. GRACE & CO.-CONN.** [US/US]; 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **WORMSBECHER, Richard** [US/US]; 13521 Orion Drive, Dayton, Maryland 21036 (US). **SUTOVICH, Kevin** [US/US]; 3991 Terrace Drive, Hampstead, Maryland 21074 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

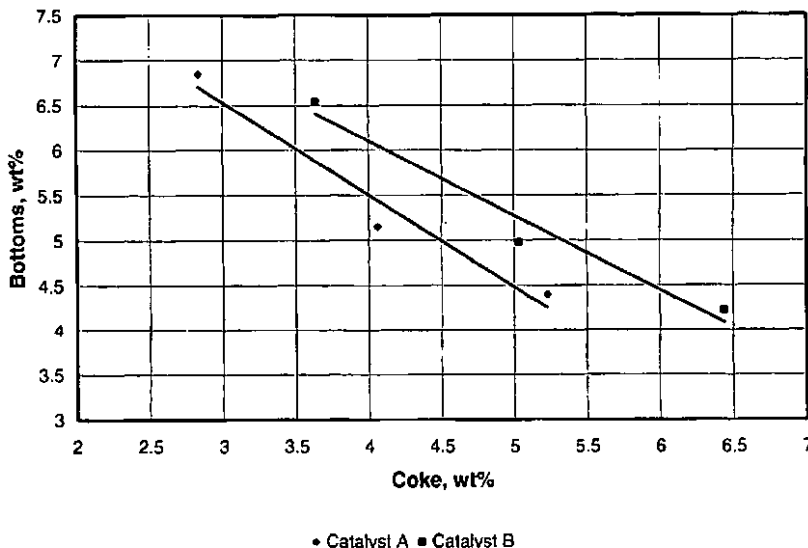
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

(74) Agent: **ARTALE, Beverly J.**; 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 (US). — with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: PROCESS OF CRACKING BIOFEEDS USING HIGH ZEOLITE TO MATRIX SURFACE AREA CATALYSTS

FIGURE 1



(57) Abstract: A process for fluid catalytically cracking a hydrocarbon feedstock containing at least one bio-renewable feed fraction using a rare earth metal oxide-containing, high zeolite-to-matrix surface area ratio catalyst is disclosed. The catalyst comprising a zeolite, preferably a Y-type zeolite, a matrix, at least 1 wt% of a rare earth metal oxide, based on the total weight of the catalyst. The zeolite surface area-to-matrix surface area ratio of the catalyst is at least 2, preferably greater than 2.

WO 2010/068255 A1

PROCESO PARA CRAQUEAR BIOCARGAS UTILIZANDO ALTA ZEOLITA
PARA CATALIZADORES DE ÁREA DE SUPERFICIE DE MATRIZ

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se relaciona con la conversión catalítica de una materia prima que contiene una carga biorrenovable. Más específicamente, la presente invención se relaciona con un proceso para craquear catalíticamente fluida una materia prima que contiene una carga biorrenovable utilizando un catalizador de craqueo catalítico que contiene tierras raras que tiene una relación específica de zeolita a área de superficie de matriz.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

[0002] Se utilizan unidades de craqueo catalítico fluidizado (FCC) en la industria del petróleo para convertir materias primas de hidrocarburo basadas en petróleo de alto punto de ebullición a productos de hidrocarburo valiosos, tal como gasolina, que tienen un menor peso molecular promedio y un menor punto de ebullición promedio que la materia prima de las que ellos se derivan. La conversión se logra normalmente al poner en contacto la materia prima de hidrocarburo con un lecho móvil de partículas de catalizador a temperaturas que varían entre aproximadamente 427°C y aproximadamente 593°C. La materia prima de hidrocarburo más típica tratada en las unidades FCC se basa en petróleo y comprende un gasóleo pesado, pero en ocasiones, tales materias primas como gasóleos ligeros o gasóleos atmosféricos, naftas, crudos reducidos y aún crudos completos están sujetos a craqueo catalítico para producir productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición.

[0003] El craqueo catalítico en las unidades FCC comprende de manera general un proceso cíclico que involucra una zona separada para la reacción catalítica, destilación por vapor y regeneración de catalizador. La mayor parte de la materia prima de hidrocarburo molecular se convierte en gas, hidrocarburos de bajo punto de ebullición. Después que se separan estos hidrocarburos gaseosos, de menor punto de ebullición del catalizador en un separador adecuado, tal como un separador centrífugo, y el catalizador, ahora se activa por coque depositado en sus superficies, y se pasa a un destilador. El catalizador desactivado se pone en contacto con vapor para remover hidrocarburos atrapados que luego se combinan con vapores que salen del separador centrífugo para formar una mezcla que se pasa posteriormente corriente abajo a otras instalaciones para tratamiento adicional. Las partículas de catalizador que contienen coque recuperadas del destilador se introducen en un regenerador, normalmente un regenerador de lecho fluidizado, en donde el catalizador se reactiva al hacer combustión el coque en la presencia de un gas que contiene oxígeno, tal como aire.

[0004] Los catalizadores FCC consisten normalmente de un rango de partículas esféricas extremadamente pequeñas. Los grados comerciales tienen normalmente tamaños de partícula promedio que varía de aproximadamente 50 a 150 μm , preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 μm . Los catalizadores de craqueo están comprendidos de un número de componentes, cada uno de los cuales se diseña para mejorar el desempeño general del catalizador. Algunos de los componentes influyen la actividad y la selectividad mientras que los otros afectan las propiedades de integridad y retención de las partículas del catalizador. Los catalizadores FCC están compuestos generalmente de zeolita, matriz activa, arcilla y aglutinante con todos los componentes

incorporados en una única partícula o están comprendidos de mezclas de partículas individuales que tienen diferentes funciones.

[0005] La capacidad de repotenciar residuos es una característica importante de un catalizador FCC. La conversión de residuos mejorada puede mejorar significativamente la economía de un proceso FCC al convertir más de los productos pesados indeseados en más productos deseados tal como crudo de ciclo ligero, gasolina y olefinas. La conversión de residuos se define típicamente como tracción residual que hierve a más de 343°C. Es deseable minimizar los rendimientos de los residuos en el coque constante.

[0006] En años recientes, se ha dirigido la atención al uso de materiales biorrenovables como una fuente de combustible. El FCC ha sido reportado como un proceso útil para convertir cargas biorrenovables no basadas en petróleo a productos de hidrocarburo de bajo punto de ebullición, bajo peso molecular, por ejemplo gasolina.

[0007] Por ejemplo, la Publicación de la Solicitud de Patente Estadounidense Nos. 2008/0035528 y 2007/0015947 describe procesos FCC para producir olefinas a partir de una fuente de alimentación biorrenovable, por ejemplo grasas y aceites vegetales, o una materia prima que contiene una fracción de petróleo y una fracción que contiene una fuente de alimentación biorrenovable. El proceso involucra tratar primero la fuente de alimentación biorrenovable en una zona de pretratamiento en condiciones de pretratamiento para remover contaminantes presentes en la fuente de carga y producir una corriente efluente. El efluente de la etapa de pretratamiento se pone en contacto después con un catalizador FCC bajo condiciones FCC para proporcionar olefinas. El catalizador FCC comprende

un primer componente que comprende una zeolita de poro grande, por ejemplo una zeolita tipo Y, y un segundo componente que comprende una zeolita de poro medio, ZSM-5 y similares, cuyos componentes pueden o no estar presentes en la misma matriz.

[0008] Las Publicaciones de Solicitud de Patente Japonesa No Examinadas 2007-177193, 2007-153924 y 2007-153925 describe procesos FCC para procesar la biomasa que contiene materia prima de crudo. Los procesos involucran primero poner en contacto una biomasa que contiene materia prima de crudo con un catalizador que contiene 10-50 % de masa de zeolita Y ultra-estable que puede contener tierras raras alcalinas bajo condiciones FCC y después regenerar el catalizador en la zona de regeneración para inhibir la cantidad de coque generado durante el procesamiento de la biomasa.

[0009] Subsiste la necesidad en la industria de catalizadores de procesos mejorados para la conversión de materias primas que contienen cargas biorrenovables para producir productos de hidrocarburo de menor peso molecular, por ejemplo gasolina.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0010] Se ha descubierto ahora que el uso de ciertos catalizadores de craqueo catalítico fluido (FCC) basados en zeolita que contienen tierras raras proporcionan craqueo catalíticamente mejorado de una materia prima que contiene por lo menos una carga biorrenovable durante un proceso FCC. Inesperadamente, se ha encontrado que un catalizador FCC basado en una zeolita tipo Y que contiene por lo menos 1 % en peso de tierras raras y que tiene una alta relación de área de

superficie de zeolita a área de superficie de matriz proporciona coque mejorado para selectividad de residuos durante la conversión catalítica de cargas que comprenden por lo menos una fracción de carga biorrenovable para hidrocarburos de menor peso molecular durante un proceso FCC. Ventajosamente, los catalizadores FCC de zeolita tipo Y que tienen una alta relación de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz ofrecen actividad incrementada bajo condiciones FCC para craquear catalíticamente una materia prima que contiene por lo menos una carga biorrenovable para moléculas de menor peso molecular y proporciona conversión de residuos incrementada en la formación constante de coque según se compara con los residuos de conversión y la formación de coque que se pueden obtener utilizando los catalizadores FCC basados en zeolita tipo Y convencionales.

[0011] De acuerdo con el proceso de la invención, una materia prima que comprende por lo menos una fracción de carga biorrenovable se pone en contacto bajo condiciones FCC con catalizador de craqueo catalítico que comprende una zeolita microporosa que tiene capacidad de craqueo catalítico bajo condiciones FCC, una matriz mesoporosa, y por lo menos 1 % en peso (basada en el peso total del catalizador) de un óxido de metal de tierras raras, dicho catalizador tiene una relación de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz, según se representa por la relación Z/M, de por lo menos 2, para obtener un producto craqueado. En una realización preferida de la invención, la relación Z/M del catalizador de craqueo es mayor de 2. Preferiblemente, el catalizador comprende una zeolita tipo Y, más preferiblemente una zeolita tipo Y intercambiada de tierras raras que tiene más de 1% de óxido de metal de tierras raras, basada en el peso total del catalizador, en un material de matriz que tiene poros en el rango de

mesoporos. Preferiblemente, la materia prima es una mezcla de una materia prima de hidrocarburo y por lo menos una carga biorrenovable.

[0012] De acuerdo con lo anterior, es una ventaja de la presente invención proporcionar procesos simples y económicos para convertir catalíticamente una materia prima que contiene por lo menos una fracción de carga biorrenovable para producir productos de hidrocarburo de menor peso molecular.

[0013] También es una ventaja de la presente invención proporcionar un proceso FCC mejorado para convertir catalíticamente una materia prima que contiene por lo menos una fracción de carga biorrenovable, para producir productos de hidrocarburo de menor peso molecular.

[0014] Es otra ventaja de la presente invención proporcionar un proceso FCC mejorado para craqueo catalítico de materias primas que comprende una mezcla de por lo menos una carga de hidrocarburo y por lo menos una carga de material biorrenovable, para producir productos de hidrocarburo de menor peso molecular.

[0015] Es una ventaja adicional de la presente invención proporcionar un proceso FCC para el craqueo catalítico de una materia prima que comprende por lo menos un material biorrenovable cuyo proceso ofrece rendimiento y conversión incrementada según se compara con los procesos FCC convencionales.

[0016] También es una ventaja de la presente invención proporcionar un proceso FCC para el craqueo catalítico de una materia prima que comprende por lo menos una fracción de carga biorrenovable, cuyo proceso ofrece la conversión de

residuos mejorada en formación de coque constante durante el proceso de craqueo FCC según se compara con los procesos FCC convencionales.

[0017] Estos y otros aspectos de la presente invención se describirán en detalle adelante.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0018] LA FIGURA 1 es una representación gráfica de la comparación del rendimiento de los residuos (% en peso) versus rendimiento de coque (% en peso) obtenido mediante ACE que prueba una carga que contiene una mezcla de 15% de aceite de palma y 85% de una mezcla de hidrocarburo VGO/resid utilizando una relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz (Catalizador A) y una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz (Catalizador B).

[0019] LA FIGURA 2 es una representación gráfica de la comparación de la relación de catalizador a crudo versus conversión (% en peso) obtenido del craqueo catalítico de una carga que contiene una mezcla de 15% de aceite de palma y 85% de una mezcla de hidrocarburo de VGO/resid utilizando una alta relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz de acuerdo con la invención y en una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz.

[0020] LA FIGURA 3 es una representación gráfica de la comparación del rendimiento de los residuos (% en peso) versus rendimiento de coque (% en peso) obtenido del craqueo catalítico de una carga que contiene una mezcla de 15% de

aceite de soya y 85% de una mezcla de hidrocarburo VGO/resid utilizando una alta relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz de acuerdo con la invención y una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz.

[0021] LA FIGURA 4 es una representación gráfica de la comparación de la relación de catalizador a crudo versus conversión (% en peso) obtenida a partir del craqueo catalítico de una carga que contiene una mezcla de 15% de aceite de soya y 85% de una mezcla de hidrocarburo VGO/resid utilizando una alta relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz de acuerdo con la invención y una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz.

[0022] La FIGURA 5 es una representación gráfica de la comparación del rendimiento de los residuos (% en peso) versus rendimiento de coque (% en peso) obtenida a partir del craqueo catalítico de una carga que contiene una mezcla de 15% aceite de colza y 85% de una mezcla de hidrocarburo VGO/resid utilizando una alta relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz de acuerdo con la invención y una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz.

[0023] La FIGURA 6 es una representación gráfica de la comparación de la comparación de la relación de catalizador a crudo versus conversión (% en peso) obtenida a partir del craqueo catalítico de una carga que contiene una mezcla de 15% de aceite de colza y 85% de una mezcla de hidrocarburo VGO/resid utilizando una alta relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área

de superficie de matriz de acuerdo con la invención y una baja relación de catalizador de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0024] De acuerdo con el proceso de la presente invención, una materia prima que tiene por lo menos una fracción de carga biorrenovable se pone en contacto bajo condiciones de craqueo catalítico fluido (FCC) con un inventario circulante de catalizador de craqueo catalítico que comprende principalmente una zeolita, matriz y un óxido de metal de tierras raras y que posee una relación de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz, según se representa por la relación Z/M, de por lo menos 2.

[0025] En una realización preferida de la invención el proceso comprende obtener una materia prima mezclada de una carga biorrenovable y una carga de hidrocarburo basado en petróleo; proporcionar un catalizador de craqueo catalítico fluido que comprende un componente de zeolita, microporoso que tiene actividad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico fluido, una matriz mesoporosa y por lo menos 1 % en peso de óxido de metal de tierras raras, basada en el peso total del catalizador, en donde el catalizador posee una relación Z/M de por lo menos 2; y poner en contacto la materia prima mezclada con el catalizador de craqueo catalítico bajo condiciones FCC para obtener los productos craqueados.

[0026] Para los propósitos de esta invención el término "biorrenovable" o "biocarga" se utiliza intercambiabilmente aquí, para designar cualquier carga o fracción de una carga o materia prima que tiene un componente graso derivado de

aceite animal o de planta. Típicamente, la carga o la fracción comprenden principalmente triglicéridos y ácidos grasos libres (FFA). Los triglicéridos y FFA contienen cadenas de hidrocarburos alifáticos en su estructura que tienen 14 a 22 carbonos. Ejemplos de tales materias primas incluyen, pero no se limitan a aceite de canola, aceite de maíz, aceites de soya, aceite de colza, aceite de soya, aceite de palma, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semilla de lino, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de maní, aceite de mostaza, aceite de semilla de algodón, cebo no comestible, aceite no comestible, por ejemplo aceite de jatrofa, grasas amarillas y marrones, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasas lácteas, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de pino, lodos de depuración y similares. Otro ejemplo de una materia prima biorrenovable que se puede utilizar en la presente invención es aceite de pino. El aceite de pino es un subproducto de la industria del procesamiento de la madera. El aceite de pino contiene ésteres y ácidos rosina en adición a FFA. Los ácidos rosina son ácidos carbocíclicos cíclicos. Los triglicéridos y FFA de la grasa animal o vegetal típica contienen cadenas de hidrocarburos alifáticos en su estructura que tienen aproximadamente 8 a aproximadamente 24 átomos de carbono. También se puede utilizar pirolisis de aceites que se forman mediante la pirolisis de material de desperdicio celulósico, como una materia prima diferente de petróleo o una porción o fracción de la materia prima.

[0027] Para los propósitos de esta invención, la frase "condiciones de craqueo catalítico fluido" o "condiciones FCC" se utiliza aquí para indicar las condiciones de un proceso de craqueo catalítico fluido típico, en donde una materia prima circulante de un catalizador de craqueo fluidizado se pone en contacto con materia prima pesada, por ejemplo materia prima de hidrocarburo, materia prima

biorrenovable, o una mezcla de las mismas, a temperaturas elevadas para convertir la materia prima en compuestos de menor peso molecular.

[0028] El término “actividad de craqueo catalítico fluido” se utiliza aquí para indicar la capacidad de un compuesto para catalizar la conversión de hidrocarburos y/o moléculas grasas a compuestos de menor peso molecular bajo condiciones de craqueo catalítico fluido.

[0029] Para propósitos de esta invención, el término “matriz” se utiliza aquí para indicar todos los materiales mesoporosos, materiales que tienen poros con radios de poro de por lo menos 20 Angstroms cuando se mide por BET t-plot (ver Johnson, J. M.F.L., J. Cat 52, paginas 425-431 (1978)), que comprende el catalizador de craqueo catalítico de la invención, que incluye los aglutinantes y/o rellenos por ejemplo arcilla y similares, y que excluyen la zeolita catalíticamente actividad que tiene típicamente poros en el rango de microporos, es decir, aberturas de menos de 20 Angstroms cuando se mide por BET t- plot.

[0030] La materia prima útil en la presente invención comprende materias primas de hidrocarburo basadas en petróleo que comprenden por lo menos una fracción de carga biorrenovable. La materia prima de hidrocarburo basados en petróleo útiles en la presente invención incluyen típicamente, en todo o en parte, un gasóleo (por ejemplo gasóleo liviano, medio o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial por encima de aproximadamente 120°C, un punto de 50% de por lo menos aproximadamente 315°C, y un punto final de hasta aproximadamente 850°C. La materia prima también puede incluir gasóleo de corte profundo, gasóleo de vacío (VGO), crudo térmico, crudo residual, materia prima de ciclo, crudo superior completo, arena bituminosa, aceite de esquisto, combustible sintético,

fracciones pesadas de hidrocarburo derivadas de hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, brea, asfaltos, materia prima hidrotratada derivada de cualquiera de los anteriores, y similares. Como se organizará, la destilación de las fracciones de petróleo de mayor punto de ebullición por encima de aproximadamente 400°C se debe llevar a cabo bajo vacío con el fin de evitar el craqueo térmico. Las temperaturas de ebullición utilizadas aquí se expresan en términos de conveniencia del punto de ebullición corregido a la presión atmosférica. Incluso los resid de alto contenido de metal o gasóleos de corte profundo que tienen un punto de extremo desde aproximadamente 850°C se pueden craquear utilizando la invención.

[0031] En una realización de la invención, la materia prima es una materia prima mezclada, es decir materias primas que comprenden cargas de hidrocarburos y fracciones de cargas biorrenovables. La materia prima mezclada útil en el proceso de la invención comprende típicamente de aproximadamente 99 a aproximadamente 25 % en peso de materia prima de hidrocarburo y de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de materia prima biorrenovable. Preferiblemente, la materia prima mezclada comprende de aproximadamente 97 a aproximadamente 80 % en peso materia prima de hidrocarburo y de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 % en peso de materia prima biorrenovable.

[0032] Los catalizadores de craqueo catalítico fluido basados en zeolita útiles en la presente invención pueden comprender cualquier zeolita que tenga actividad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico fluido. Preferiblemente, el componente de zeolita es una zeolita faujasita sintética, tal como USY o una zeolita faujasita USY intercambiada con tierras raras. La zeolita también se puede

intercambiar con una combinación de metal y amonio y/o iones de ácido. También se contempla que el componente zeolita puede comprender una mezcla de zeolitas tal como faujasita sintética en combinación con mordenita, beta zeolitas y zeolitas del tipo ZSM. De manera general, el componente de craqueo de zeolita comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 % en peso del catalizador de craqueo. Preferiblemente, el componente de craqueo de zeolita comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 55 % en peso, más preferiblemente, de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, de la composición de catalizador.

[0033] Los materiales de matriz adecuados útiles para preparar composiciones de catalizador de alta relación Z/M útiles en la presente invención incluyen sílice, alúmina, sílice alúmina, aglutinantes y opcionalmente arcilla. Los aglutinantes adecuados incluyen alúmina sol, sílice sol, fosfato de aluminio y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el ligador es un aglutinante de alúmina seleccionado del grupo que consiste de una alúmina peptizada ácida, una base de alúmina peptizada y clorhidrol de aluminio.

[0034] La matriz material puede estar presente en el catalizador de la invención en una cantidad de hasta aproximadamente 90 % en peso de la composición total de catalizador. En una realización preferida de la invención, la matriz está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 % en peso, más preferiblemente, de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 % en peso, de la composición total del catalizador.

[0035] Los materiales de matriz útiles en la presente invención también pueden opcionalmente contener arcilla, aunque el caolín es el componente de arcilla

preferido, también se contemplan otras arcillas, tal como caolín modificado (por ejemplo metacaolín) que se puede incluir opcionalmente. Cuando se utiliza, el componente de arcilla comprenderá típicamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 % en peso, preferiblemente aproximadamente 25 a aproximadamente 60 % en peso de la composición de catalizador.

[0036] De acuerdo con la presente invención, las composiciones de catalizador útiles en los procesos de la invención poseerán un sistema de poro que comprenden poros en el rango de microporo y mesoporo. Típicamente, las composiciones de catalizador útiles en la presente invención comprenden un alto índice de área de superficie de zeolita a área de superficie de matriz. Para los propósitos de la invención, el término "área de superficie de matriz" se utiliza aquí para indicar el área de superficie que se puede atribuir al material de matriz que comprende el catalizador, cuyo material tendrá generalmente un tamaño de poro de 20 Angstroms o más cuando se mide por BET t-plot. El término "área de superficie de zeolita" se utiliza aquí para indicar el área de superficie que se puede atribuir al fluido de zeolita catalíticamente activo que comprende el catalizador, cuya zeolita tendrá típicamente un tamaño de poro de menos de 20 Angstroms cuando se mide por BET t-plot. De acuerdo con la presente invención, la composición de catalizador típicamente comprende una relación Z/M ratio de por lo menos 2. En una realización preferida de la invención, el catalizador comprende una relación Z/M ratio de más de 2. De manera general, la relación Z/M de composiciones de catalizador útiles en la presente invención varía de aproximadamente 2 a aproximadamente 15, preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 10.

[0037] Las altas índices Z/M de composiciones de catalizador útiles en la presente invención también comprenden por lo menos 1 % en peso de óxido de metal de tierras raras basada en el peso total del catalizador. Preferiblemente, el catalizador comprende de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, más preferiblemente, de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 5, % en peso de óxido de metal de tierras raras basada en el peso total del catalizador. El óxido de metal de tierras raras puede estar presente en el catalizador como un ión intercambiado en el componente zeolita, o alternativamente, se puede incorporar en la matriz como óxido de tierras raras u oxiclورو de tierras raras. El óxido de metal de tierras raras también puede incorporarse en el catalizador como un componente durante la fabricación del catalizador. También está dentro del alcance de la presente invención que las tierras raras puedan estar impregnadas en la superficie del catalizador luego de la fabricación de la composición de catalizador. Los metales de tierras raras adecuados incluyen, pero no se limitan a, elementos seleccionados del grupo que consiste de los elementos de las Series Lantánido que tienen un número atómico de 57-71, itrio y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el metal de tierras raras se selecciona del grupo que consiste de lantano, cerio y mezclas de los mismos.

[0038] Las composiciones de catalizador útiles en la presente invención tendrán típicamente un tamaño medio de partícula de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 μm , más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 μm . Típicamente, las composiciones de catalizador de la invención poseerán un índice Davison (DI) suficiente para mantener la integridad estructural de las composiciones durante los procesos FCC. Típicamente un valor DI de menos de 30, más preferiblemente menos de 25 y más preferiblemente menos de 20, será suficiente.

[0039] Las composiciones de catalizador con alta relación Z/M adecuadas útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, composiciones de catalizador que actualmente se hacen y se venden por W.R. Grace & Co.-Conn bajo el nombre comercial, IMPACT[®]. Alternativamente, las composiciones de catalizador adecuadas de acuerdo con la invención se pueden preparar al formar una suspensión acuosa que contiene una cantidad de zeolita, material de matriz y opcionalmente arcilla suficiente para proporcionar de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 % en peso de componente de zeolita, aproximadamente 40 a aproximadamente 90 % en peso del material de matriz y aproximadamente 0 a aproximadamente 70 % en peso de arcilla en el catalizador final. La suspensión acuosa se muele para obtener una suspensión homogénea o sustancialmente homogénea, es decir una suspensión en donde los componentes sólidos de la suspensión tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μm . Alternativamente, los componentes que forman la suspensión se muelen antes de formar la suspensión. La suspensión acuosa se mezcla después para obtener una suspensión acuosa homogénea sustancialmente homogénea.

[0040] La suspensión acuosa se somete después a una etapa de rociado utilizando técnicas de secado por rociado convencionales. Durante la etapa de secado por rociado, la suspensión se convierte en partículas de catalizador sólido que comprenden zeolita y el material de matriz que incluye aglutinantes y opcionalmente rellenos. Las partículas de catalizador secadas por rociado tienen típicamente un tamaño de partícula promedio del orden de aproximadamente 50 a aproximadamente 70 μm .

[0041] Luego del secado por rociado, las partículas de catalizador se calcina a temperaturas que varían de aproximadamente 370°C a aproximadamente 760°C durante un periodo de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 2 horas. Preferiblemente, las partículas de catalizador se calcinan a una temperatura de aproximadamente 600°C durante aproximadamente 45 minutos. Las partículas de catalizador pueden después ser intercambiadas con iones y/o lavadas, preferiblemente con agua, para remover el exceso de óxido de metal alcali y cualquier otra impureza soluble. Las partículas de catalizador lavadas se separan de la suspensión mediante técnicas convencionales, por ejemplo filtración, y se secan para reducir el contenido de humedad de las partículas a un nivel deseado, típicamente a temperaturas que varían de aproximadamente 100°C a 300°C.

[0042] Está adicionalmente dentro del alcance de la presente invención que la alta relación Z/M de las composiciones de catalizador de acuerdo con la invención se puedan utilizar en combinación con otros aditivos utilizados convencionalmente en un proceso de craqueo catalítico, por ejemplo aditivos para reducción SO_x, aditivos para reducción NO_x, aditivos para reducción de azufre en gasolina, promotores de combustión CO, aditivos para la producción de olefinas livianas que puedan contener ZSM-5, y similares.

[0043] De acuerdo con el proceso de la presente invención, el craqueo catalítico fluido de una biocarga de hidrocarburo o una materia prima que tiene una fracción de hidrocarburo de relativamente alto peso molecular y una fracción de biocarga en la unidad FCC resulta en la producción de un producto de hidrocarburo de menor peso molecular, por ejemplo gasolina. La unidad FCC útil en la presente invención no se restringen particularmente mientras que la unidad contiene una zona de reacción, una zona de separación, una zona de depuración y una zona de

regeneración. Las etapas significativas de los procesos FCC comprenden típicamente;

(i) Craquear catalíticamente una materia prima que contiene carga biorrenovable en una zona de craqueo catalítica, normalmente una zona de craqueo de elevación, que opera a condiciones de craqueo catalíticas al poner en contacto la carga con una fuente de calor, catalizador de craqueo regenerado para producir un efluente que comprende productos craqueados y catalizador gastado que contiene coque e hidrocarburos depurables;

(ii) Descargar y separar el efluente, normalmente en una o más centrífugas, en una fase de vapor rica en producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado;

(iii) Remover la fase de vapor como producto y fraccionar el producto en la columna principal FCC y sus columnas laterales asociadas para formar gas y productos de craqueo líquido que comprenden gasolina;

(iv) Depurar el catalizador gastado, usualmente con vapor, para remover hidrocarburos ocluidos del catalizador, después de lo cual el catalizador depurado se regenera oxidativamente en una zona de regeneración de catalizador para producir calor, el catalizador regenerado, que luego se hace reciclar a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de carga.

[0044] Dentro de la zona de reacción de la unidad FCC, el proceso FCC se conduce típicamente a temperaturas de reacción de aproximadamente 480°C a aproximadamente 600°C con temperaturas de regeneración del catalizador de

aproximadamente 600°C a aproximadamente 800°C. Como se sabe bien en la técnica, la zona de regeneración de catalizador puede consistir de un único recipiente de reactor o múltiples recipientes de reactor.

[0045] Una relación catalizador-crudo de típicamente, aproximadamente 3 a aproximadamente 12, preferiblemente, aproximadamente 5 a aproximadamente 10; una presión de hidrocarburo parcial en el reactor de típicamente, 1 bar a aproximadamente 4 bar, preferiblemente aproximadamente 1.75 bar a aproximadamente 2.5 bar; y un tiempo de contacto entre la materia prima y el catalizador de 1 a 10 segundos, preferiblemente de 2 a 5 segundos. El término "relación de catalizador-crudo" como se utiliza aquí en la presente invención se refiere a una relación de la cantidad de circulación de catalizador (ton/h) y el índice de suministro de materia prima (ton/h). El término "presión parcial de hidrocarburos" se utiliza aquí para indicar la presión parcial de hidrocarburo general en el reactor. El término "tiempo de contacto de catalizador" se utiliza aquí para indicar el tiempo desde el punto de contacto entre la materia prima y el catalizador y la entrada del catalizador en el reactor de lecho ascendente hasta la separación de los productos de reacción y el catalizador en la salida del depurador.

[0046] La temperatura de salida de la zona de reacción como se utiliza en la presente invención se relaciona con la temperatura de salida del reactor ascendente fluidizado. Generalmente, la temperatura de salida de la zona de reacción en la presente invención variará de aproximadamente 480°C a aproximadamente 600°C. También está dentro del alcance de la presente invención que la unidad FCC pueda comprender cualquier dispositivo utilizado convencionalmente para procesar cargas biorrenovables.

[0047] De acuerdo con el proceso de la invención, la alta relación Z/M de las composiciones de catalizador de craqueo útiles en los procesos de la invención se puede agregar a un catalizador FCC circulante de la invención aunque el proceso de craqueo esté en marcha o ellos puedan estar presentes en la invención al inicio de la operación FCC. Las composiciones de catalizador se pueden agregar directamente a la zona de craqueo o a la zona de regeneración del aparato de craqueo FCC, o en cualquier otro punto adecuado en el proceso FCC:

[0048] Como lo entenderá el experto en la técnica, la cantidad de catalizador utilizado en el proceso de craqueo variará de unidad a unidad dependiendo de factores tales como la materia prima que se va a craquear, las condiciones de operación del FCCU y la salida deseada. Preferiblemente, la cantidad del alto índice Z/M de catalizador es una cantidad suficiente para proporcionar la conversión incrementada de grasa y/o moléculas de aceite así como también moléculas de hidrocarburos pesados para hidrocarburos de menor peso molecular, aunque aumentando simultáneamente la conversión de residuos en formación de coque constante según se compara con la conversión y la conversión de residuos obtenidos durante un proceso FCC convencional. Típicamente, la cantidad de catalizador con alto índice Z/M utilizado es una cantidad suficiente para mantener una relación Z/M de más de 2 y por lo menos 1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, de tierras raras en el catalizador de craqueo completo de la invención.

[0049] De acuerdo con el proceso de la invención, las cargas biorenovables que contienen aceites y/o grasas de animal y/o de planta o mezclado con cualquier materia prima de hidrocarburo se craquean para producir productos craqueados

de menor peso molecular. El proceso es particularmente útil para la producción de combustibles para transporte, por ejemplo gasolina, combustible diesel. Aumentos muy significativos, por ejemplo, aproximadamente 10% a aproximadamente 20%, en la conversión de residuos en la producción de coque constante se pueden alcanzar utilizando el proceso de la invención cuando se compara con el uso de composiciones de catalizador FCC basados en zeolita convencional que tienen una baja relación Z/M. Sin embargo, como lo entenderá el experto en la técnica, el grado de conversión de residuos dependerá de factores tales como la temperatura de reactor, relación de catalizador a crudo y el tipo de materia prima. Ventajosamente, el proceso de la invención proporciona un aumento en el craqueo de residuos en la producción de coque constante durante el proceso FCC según se compara con las composiciones de catalizador FCC basadas en zeolita convencionales que tienen una baja relación Z/M.

[0050] Para ilustrar adicionalmente la presente invención y sus ventajas, se proporcionan los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Sin embargo, cabe entender que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

[0051] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como las restante especificación que se refiere a la composiciones o concentraciones son por peso a menos que se especifique lo contrario.

[0052] Adicionalmente, cualquier rango de números mencionado en la especificación o reivindicaciones, tal como aquel que representa un grupo de propiedades particular, unidades de medida, condiciones, estados físicos o

42

porcentajes, está destinado a incorporar literalmente y expresamente aquí como referencia o de otra forma, cualquier número que cae dentro de tal rango, que incluye cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así mencionado

EJEMPLOS

[0053] Las materias primas mezcladas en los ejemplos adelante se craquean catalíticamente utilizando una unidad de Evaluación de Catalizador Advanced (ACE), como se describe en la Patente Estadounidense 6,069,012, utilizando un alto índice Z/M de catalizador disponible comercialmente, EVIP ACT[®]- 1495, obtenida de Davison Refining Technologies de W.R. Grace & Co., (Catalizador A) y un catalizador de baja relación Z/M disponible comercialmente MIDAS[®] -138 actualmente vendido por Davison Refining Technologies of W.R. Grace & Co., (Catalizador B), respectivamente. La Tabla 1 muestra las áreas de superficie microporosa (zeolita) y mesoporosa (matriz) cuando se mide por BET t-plot (Johnson, M. F. L. P., J. Cat 52, páginas 425-431 (1978)) ambos catalizadores desactivados por vapor y frescos. Las muestras desactivadas por vapor se evaporizan utilizando el vapor de propileno cíclico (ver Lori T. Boock, Thomas F. Petti, y John A. Rudesill, ACS Symposium Series, 634, 1996, 171-183). El Catalizador A tiene índices Z/M respectivos de 5.3 y 4.2 para el catalizador vaporizado y fresco, aunque el Catalizador B tiene índices Z/M respectivos de 1.4 y 1.3 para el catalizador vaporizado y fresco.

TABLA 1

Propiedades	Catalizador A	Catalizador B
Área de superficie microporosa fresca, m ² /g	267	163
Área de superficie microporosa fresca, m ² /g	50	114
Índice microporoso a mesoporoso	5.3	1.4
*Área de superficie microporosa vaporizada, m ² /g	152	99
*Área de superficie mesoporosa vaporizada, m ² /g	36	76
*Índice microporoso vaporizado a mesoporoso vaporizado	4.2	1.3
Unidad de celda, Å	24.53	24.53
Volumen de poro (cc/g)	0.36	0.46
Al ₂ O ₃ , % en peso	46.7	51.3
Re ₂ O ₃ , % en peso	5.1	2.1

Desactivado por vapor de propileno cíclico con 1000 ppm de Níquel y 2000 ppm de Vanadio.

EJEMPLO 1

[0054] Un gasóleo de vacío (VGO) y una materia prima de hidrocarburo mezclado resid se mezcla con aceite de palma para proporcionar una materia prima de hidrocarburo que tiene 85% de VGO y mezcla resid y 15% de aceite de palma. Las propiedades de la mezcla VGO/resid y el aceite de palma se registran en la Tabla 2 adelante:

TABLA 2

	Mezcla VGO/resid	Aceite de palma
API(°)	24.4	22.98
Destilación, °F		
IBP	494	625
10	689	1026
30	775	1062
50	834	1079
70	899	1090
90	1018	1146

44

95	1110	1197
FBP	1279	1302
Azufre, ppm	5300	1
Nitrógeno, ppm	813	2

[0055] La materia prima de aceite de palma/ hidrocarburo mezclada se craquea catalíticamente utilizando una unidad ACE utilizando el Catalizador A y el Catalizador B como se describió aquí anteriormente. Como se muestra en la FIGURA 1 adelante, el alto índice Z/M del catalizador, Catalizador A, exhibe desempeño superior para la conversión de residuos en coque constante cuando se compara con el desempeño del bajo índice Z/M de catalizador, Catalizador B. Claramente, el rendimiento de los residuos y coque para el alto índice Z/M del catalizador (Catalizador A) es menor que aquellos obtenidos utilizando menor índice Z/M de catalizador (Catalizador B).

[0056] Adicionalmente, como se muestra en la FIGURA 2, una comparación de la relación catalizador a aceite y el porcentaje en peso de conversión, con una conversión definida como 100% menos el % en peso de productos líquidos que hierven a más de 221°C, obtenidos para el Catalizador A y Catalizador B, muestran que se alcanza la misma conversión en una menor relación catalizador a aceite para el Catalizador A que para el Catalizador B. Esto indica una creciente actividad para convertir una materia prima de hidrocarburo que contiene por lo menos una fracción biorrenovable que utiliza un alto índice Z/M de catalizador de acuerdo con la invención cuando se compara con la actividad que se puede obtener utilizando una menor índice Z/M de catalizador.

EJEMPLO 2

45

[0057] Se mezcla una materia prima de hidrocarburo mezclado resid y gasóleo de vacío (VGO) con aceite de soya para proporcionar una materia prima de hidrocarburo que tiene 85% VGO y mezcla resid y 15% de aceite de soya. Las propiedades de la mezcla VGO/resid y el aceite de soya se registran en la Tabla 3 adelante:

TABLA 3

	Mezcla VGO/resid	Aceite de palma
API(°)	24.4	21.58
Destilación, °F		
IBP	494	702
10	689	1069
30	775	1090
50	834	1102
70	899	1111
90	1018	1183
95	1110	1232
FBP	1279	1301
Azufre, ppm	5300	0
Nitrógeno, ppm	813	4

[0058] La materia prima de aceite de soya/hidrocarburo mezclada se craquea catalíticamente utilizando una unidad ACE utilizando el Catalizador A y Catalizador B como se describió aquí anteriormente. Como se muestra en la FIGURA 3 adelante, el alto índice Z/M del catalizador, Catalizador A, exhibe desempeño superior para la conversión de residuos en coque constante cuando se compara con el desempeño del bajo índice Z/M de catalizador, Catalizador B. Claramente, el rendimiento de los residuos y coque para el alto índice Z/M del catalizador

46

(Catalizador A) es menor que aquellos obtenidos utilizando menor índice Z/M de catalizador (Catalizador B).

[0059] Adicionalmente, como se muestra en la FIGURA 4, una comparación de la relación catalizador a aceite y el porcentaje en peso de conversión, con una conversión definida como 100% menos el % en peso de productos líquidos que hierven a más de 221°C, obtenidos para el Catalizador A y Catalizador B, muestran que se alcanza la misma conversión en una menor relación catalizador a aceite para el Catalizador A que para el Catalizador B. Esto indica una creciente actividad para convertir una materia prima de hidrocarburo que contiene por lo menos una fracción biorrenovable que utiliza un alto índice Z/M de catalizador de acuerdo con la invención cuando se compara con la actividad que se puede obtener utilizando a menor índice Z/M de catalizador.

EJEMPLO 3

[0060] Se mezcla una materia prima de hidrocarburo mezclado resid y gasóleo de vacío (VGO) con un aceite de colza para proporcionar una materia prima de hidrocarburo que tiene 85% VGO y mezcla resid y 15% de aceite de colza. Las propiedades de la mezcla VGO/resid y el aceite de colza se registran en la Tabla 4 adelante:

TABLA 4

	Mezcla VGO/resid	Aceite de palma
API(°)	24.4	21.98
Destilación, °F		
IBP	494	710
10	689	1077
30	775	1095

50	834	1106
70	899	1115
90	1018	1188
95	1110	1238
FBP	1279	1311
Azufre, ppm	5300	3
Nitrógeno, ppm	813	16

[0061] La materia prima de aceite de colza/hidrocarburo mezclada se craquea catalíticamente utilizando una unidad ACE que utiliza el Catalizador A y Catalizador B como se describió aquí anteriormente. Como se muestra en la FIGURA 5 adelante, el alto índice Z/M del catalizador, Catalizador A, exhibe desempeño superior para la conversión de residuos en coque constante cuando se compara con el desempeño del bajo índice Z/M de catalizador, Catalizador B. Claramente, el rendimiento de los residuos y coque para el alto índice Z/M del catalizador (Catalizador A) es menor que aquellos obtenidos utilizando menor índice Z/M de catalizador (Catalizador B).

[0062] Adicionalmente, como se muestra en la FIGURA 6, una comparación de la relación catalizador a aceite y el porcentaje en peso de conversión, con una conversión definida como 100% menos el % en peso de productos líquidos que hierven a más de 221°C, obtenidos para el Catalizador A y Catalizador B, muestran que se alcanza la misma conversión en una menor relación catalizador a aceite para el Catalizador A que para el Catalizador B. Esto indica una creciente actividad para convertir una materia prima de hidrocarburo que contiene por lo menos una fracción biorrenovable que utiliza un alto índice Z/M de catalizador de acuerdo con la invención cuando se compara con la actividad que se puede obtener utilizando un menor índice Z/M de catalizador.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un proceso para el craqueo catalítico fluido (FCC) de una materia prima que comprende por lo menos una carga biorrenovable, el proceso comprende

poner en contacto una materia prima con por lo menos una fracción de hidrocarburo y por lo menos una carga biorrenovable con catalizador de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo FCC, en donde dicho catalizador comprende una zeolita que tiene actividad de craqueo catalítico, una matriz, y por lo menos 1 % en peso, basada en el peso total del catalizador, de un óxido de metal de tierras raras, dicho catalizador tiene una relación de área de superficie de matriz a una área de superficie de zeolita de por lo menos 2; y

proporcionar un producto de hidrocarburo craqueado.

2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la zeolita es una zeolita Y faujasita.
3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la matriz se selecciona del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice alúmina y mezclas de los mismos.

4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la fracción de hidrocarburo comprende una materia prima basada en petróleo.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde la fracción de hidrocarburo es una materia prima basada en petróleo seleccionada del grupo que consiste de gasóleo de corte profundo, gasóleo de vacío (VGO), crudo térmico, crudo residual, materia prima de ciclo, crudo superior completo, arena bituminosa, aceite de esquisto, combustible sintético, fracciones pesadas de hidrocarburo derivadas de la hidrogenación destructiva de carbón, alquitrán, brea, asfaltos, materias primas hidrotratadas y mezclas de los mismos.
6. El proceso de la reivindicación 1, 4 o 5 en donde la fracción biorrenovable es una materia prima seleccionada del grupo que consiste de aceite de canola, aceite de maíz, aceites de soya, aceite de colza, aceite de soya, aceite de palma, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cáñamo, aceite de oliva, aceite de semilla de lino, aceite de coco, aceite de ricino, aceite de maní, aceite de mostaza, aceite de semilla de algodón, cebo no comestible, aceite no comestible, grasas marrón, amarillas, manteca de cerdo, aceite de ballena, grasas lácteas, aceite de pescado, aceite de algas, aceite de pino, lodos de depuración, aceite de pino y mezclas de los mismos.
7. El proceso de la reivindicación 6 en donde el aceite no comestible es aceite de jatrofa.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde el área de superficie de matriz al área de superficie de zeolita es mayor de 2.

9. El proceso de la reivindicación 1 o 8 en donde el área de superficie de la zeolita que comprende el catalizador de craqueo catalítico es menor de 20 Angstroms cuando se mide por BET t-plot.
10. El proceso de la reivindicación 1 o 8 en donde el área de superficie de la matriz que comprende el catalizador de craqueo catalítico es mayor de 20 Angstroms cuando se mide por BET t-plot.
11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el óxido de metal de tierras raras es un óxido de un metal seleccionado del grupo que consiste de los elementos de las Series de Lantánidos que tienen un número atómico de 57-71, itrio y mezclas de los mismos.
12. El proceso de la reivindicación 11 en donde el metal de tierras raras se selecciona del grupo que consiste de lantano, cerio y mezclas de los mismos.
13. El proceso de la reivindicación 1 en donde el óxido de metal de tierras raras está presente en el catalizador de craqueo catalítico en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso basada en el peso total del catalizador.
14. El proceso de la reivindicación 3 en donde la matriz comprende adicionalmente arcilla.
15. El proceso de la reivindicación 3 o 14 en donde la matriz comprende adicionalmente un aglutinante.

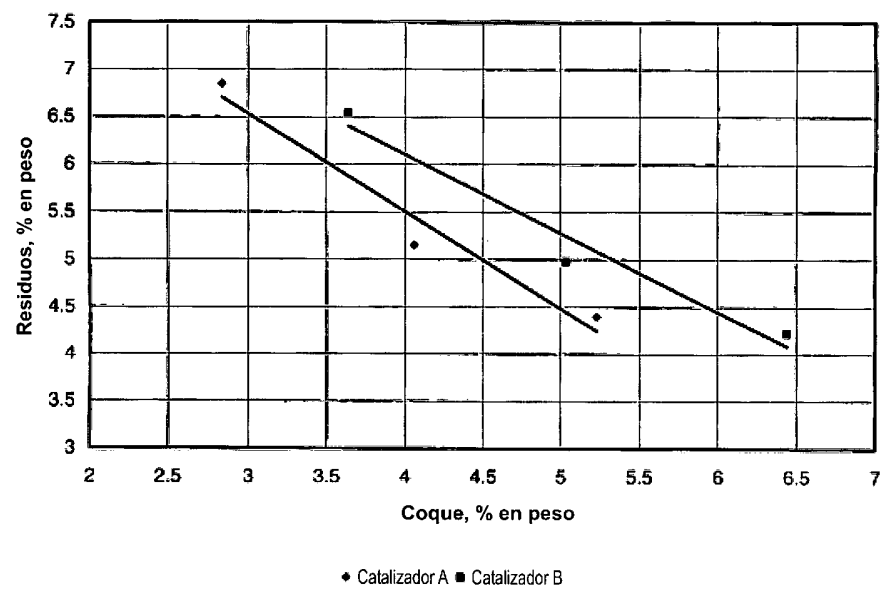
16. El proceso de la reivindicación 15 en donde el aglutinante se selecciona del grupo que consiste de alúmina sol, sílice sol, fosfato de aluminio y mezclas de los mismos.
17. El proceso de la reivindicación 16 en donde el aglutinante es una alúmina sol seleccionada del grupo que consiste de una alúmina peptizada ácida, una base de alúmina peptizada, clorhidrol aluminio y mezclas de los mismos.

PROCESO PARA CRAQUEAR BIOCARGAS UTILIZANDO ALTA ZEOLITA
PARA CATALIZADORES DE ÁREA DE SUPERFICIE DE MATRIZ

RESUMEN

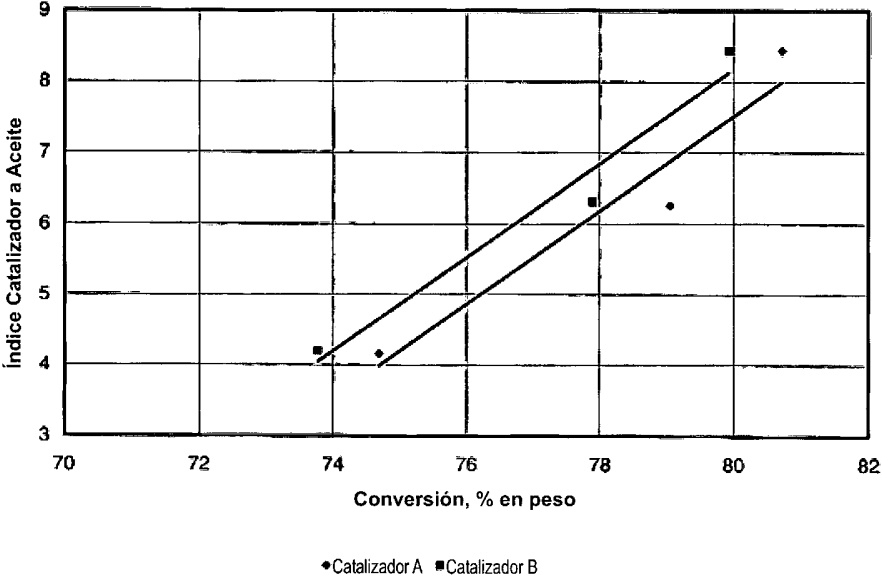
Un proceso para craquear catalíticamente fluida una materia prima de hidrocarburo que contiene por lo menos una fracción de carga biorrenovable utilizando un catalizador con relación de área de superficie de matriz a zeolita alta, que contiene óxido de metal de tierras raras. El catalizado comprende una zeolita, preferiblemente una zeolita tipo Y, una matriz, por lo menos 1 % en peso de un óxido de metal de tierras raras, basada en el peso total del catalizador. La relación de área de superficie de matriz al área de superficie de zeolita del catalizador es por lo menos 2, preferiblemente mayor de 2.

FIGURA 1



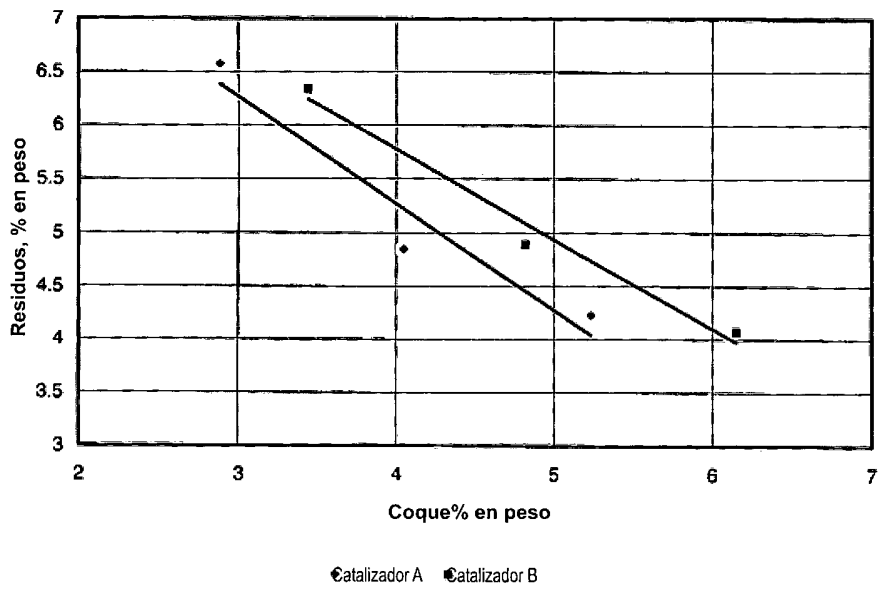
5

FIGURA 2



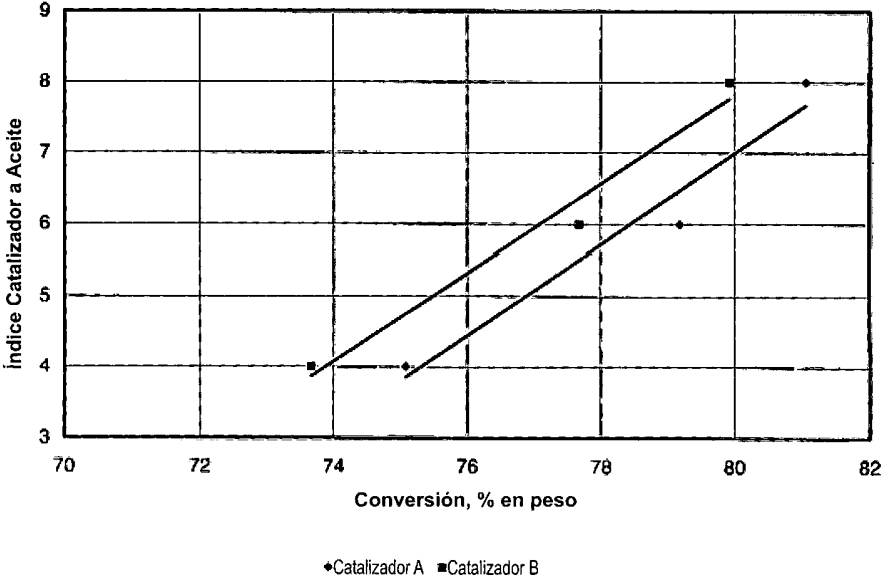
54

FIGURA 3



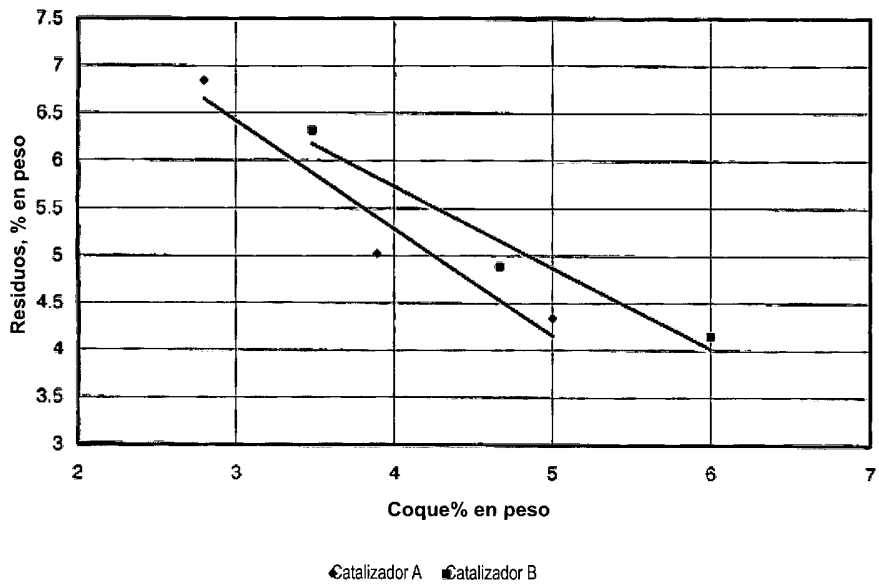
S

FIGURA 4



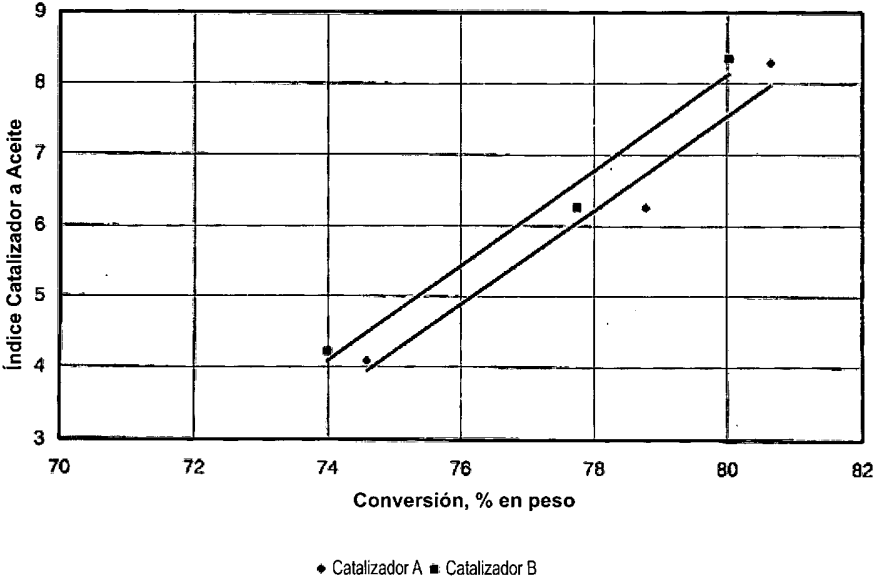
56

FIGURA 5



57

FIGURA 6



2

59

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 09/06429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - A61K 9/14 (2010.01)

USPC - 424/501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC- A61K 9/14 (2010.01);

USPC- 424/501

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

USPC- 585/481; 502/66;

Patents and NPL

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

PubWest (US Pat, PgPub, EPO, JPO: class, keyword), DialogClassic (Derwent, EPO, JPO, USPTO, WIPO: keyword), GoogleScholar; search terms: fluid, liquid, catalyst, crack, zeolite, faujasite, alumina, silica, lanthanum, yttrium, cerium, rare earth metal, jatropa, renewable, petroleum, hydrocarbon, oil, surface area

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2008/0035528 A1 (MARKER) 14 February 2008 (14.02.2008), para [0008], [0012]-[0015]	1-17
Y	US 5,023,220 A (DIGHT et al.) 11 June 1991 (11.06.1991), Table #4; col 5, ln 14-68; col 10, ln 24-54; col 11, ln 14-38; col 20, ln 31-44;	1-17
Y	US 6,114,267 A (GHOSH et al.) 05 September 2000 (05.09.2000), col 1, ln 5-43; col 2, ln 5-51; col 3, ln 1-23; col 4, ln 53-67	5, 12, 16, 17
A	US 6,482,313 B1 (SCHUETTE et al.) 19 November 2002 (19.11.2002), entire document	1-17
A	US 3,442,795 A (KERR et al.) 08 May 1969 (06.05.1969), entire document	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 January 2010 (13.01.2010)

Date of mailing of the international search report

27 JAN 2010

Name and mailing address of the ISA/US

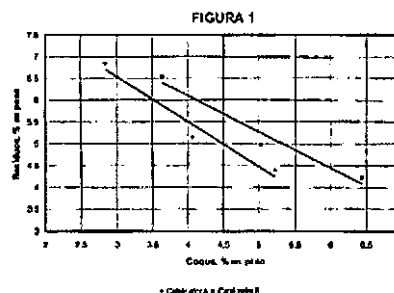
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774



SOBRE CON
ARTE

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

62

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0062624

Bogotá D.C., Junio 28 de 2011 - 17:25:22

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411768501	28/06/2011	53.477.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	3 PROC. REGISTRO DE MARCAS Y LEMAS COMERCIALES	728.000.00	728.000.00
				\$728.000.00

SON: **SETECIENTOS VEINTIOCHO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-084444- -00000-0000

Fecha: 2011-07-07 11:02:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eje: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

COLO: 06032-844-022-4

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Junio 28 de 2011 - 17:25:35

63



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0064402

Bogotá D.C., Julio 01 de 2011 - 16:17:52

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS

NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	182169960	01/07/2011	26.530.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMITE	27.000.00	27.000.00
				\$27.000.00

SON: **VEINTISIETE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-084444- -00000-0000
Fecha: 2011-07-07 11:02:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

COLO:06032-841-022-4

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 1 de 2011 - 16:48:50

64

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 11 - 0064502
		Bogotá D.C., Julio 01 de 2011 - 16:17:52

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS	NI 860.041.367
---------------------------------	----------------

*** Soporte del Pago ***					
TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	182169960	01/07/2011	26.530.000.00

*** Conceptos Pagados ***				
CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	5.000.00
				5.000.00
				\$5.000.00
				=====

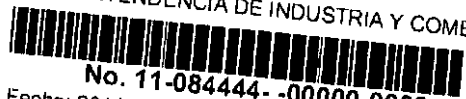
SON: **CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 11-084444- -00000-0000
Fecha: 2011-07-07 11:02:26 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 64

COLO: 06032 - 841-022-4



No. 11-084444-00000-0000

Fecha: 2011-07-07 11:02:26
Tra: 11 PATENTE IYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 64

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO D.L.

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Descripción de la invención
 - ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☒ Indicación que se solicita una PCT
 - ☒ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
 - ☒ Dibujos de ser estos pertinentes
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
 - ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
 - ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
 - ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐