

12



Industria y Comercio

S U P E R I N T E N D E N C I A

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT
SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21 EXPEDIENTE No

06-112004

54 TÍTULO

~~COMPOSICIONES CATALIZADORAS QUE COMPRENDEN~~

~~ZEOLITA UNIDA A METAL FOSFATO Y METODO PARA~~

~~CRAQUEAR CATALITICAMENTE HIDROCARBUROS~~

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

W R GRACE & CO -CONN

DOMICILIO

COLUMBIA MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C C 438 019 de Usaquén

22 BOGOTÁ, D C ,

Ce Ron
por 02 11 2006



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-112004-00000-0000
Fec: 2006-11-02 17:29:15 Dep 2020 NUECREACIONES
Tra. 11 PATENTE I/II
Eve 378 FASE NACIONAL I
Act 411 PRESENTACION
Folios 80

acción

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE.

- 1

☒ Patente de Invención

☒ Capítulo I
- ☐ Patente de Modelo de Utilidad

☐ 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 América

Domicilio Columbia,
Maryland ,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C

☐

NIT

☐

C E

☐

Otro

☐

Cual

Número

3
REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre **EMILIO FERRERO**
Dirección Carrera 4ª No 72-35
Teléfono 347 36 11
Fax 211 86 50
E-mail clientes@camyp.com
Domicilio Bogotá, Colombia

IDENTIFICACIÓN

C.C

☒

NIT

☐

C E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

438 019 T P 31 929

4
INVENTOR (ES)
(72)

1. **Ranjit KUMAR,**
Tara Place 6412,
Clarksville ,
21029 Maryland
Estados Unidos de América

5 **PCT (86)**
Solicitud Internacional No PCT/US2005/010603 Fecha. 31 de Marzo de 2005
Publicación Internacional No WO 2005/097950 A1 Fecha 20 de Octubre de 2005

6 **TÍTULO (54)**
**COMPOSICIONES CATALIZADORAS QUE COMPRENDEN ZEOLITA UNIDA
A METAL FOSFATO Y MÉTODO PARA CRAQUEAR CATALÍTICAMENTE
HIDROCARBUROS**

7 **Clasificación Internacional (51)** C10G 11/05

8 Prioridad SI ☒ NO ☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	<u>US</u>	<u>02/04/2004</u>	<u>10/817.069</u>

9 **Comprobante de pago No.:** 06 – 81.718 **Fecha:** 23 de octubre de 2006

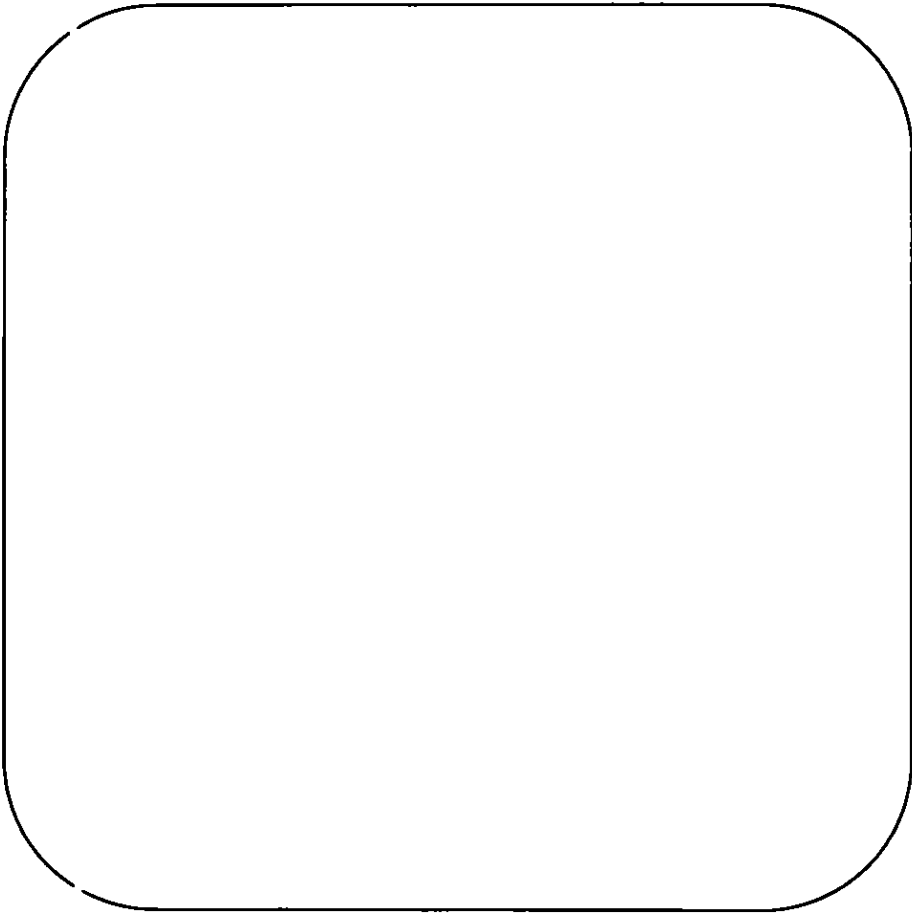
10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 463.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☒ 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

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE EMILIO FERRERO

FIRMA : 
C.C. 438 019 de Usaquén T P. 31 929

007 ZCA

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO2005/097950

Descripción:

Páginas en el idioma original 19

Páginas en español 27

Reivindicaciones: Número (s) 52

Figuras: Número (s) 9

2. ☒ Forma PCT/ISA/210. Informe de Búsqueda Internacional
3. ☒ Opinión escrita de la Autoridad encargada de la Búsqueda Internacional
4. ☒ 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/s.amp 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

COMO NOTARIO SECTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCUPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

31 OCT 2006

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

[Signature]

Secretary of State

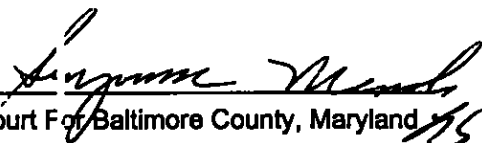
No. 86826

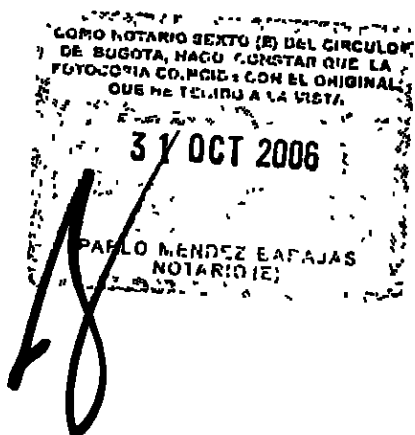


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostille para patentes, modelos de utilidad, diseños industriales, marcas de fábrica, nombres comerciales, enseñas, nombres de dominio, lemas comerciales, licencias.

Representation and Power-of-Attorney with notarial authentication and Apostille for patents, utility models, industrial designs, trademarks, commercial names, trade emblems, domain names, slogans, licenses.

ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTÁ, 8 - COLOMBIA

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 somprar 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, según lo 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

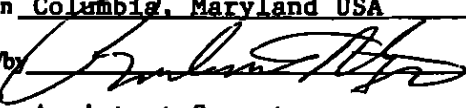
in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831, LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal 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 depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. 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 the 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-contencioso 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

CON NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HACE CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA
31 OCT 2006
P. BLO MENDEZ BARRIAS
NOTARIO (F)

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
Kimberly A. Sauter, Notary Publ.

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 Uncomp
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 purpose of purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the charter of the mentioned
Corporation/Company.

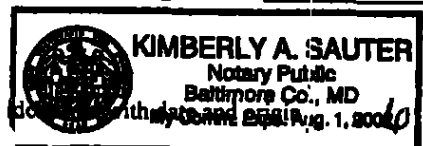
2.4. That Mr. (M^{rs}) Robert A. Maggio
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

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)

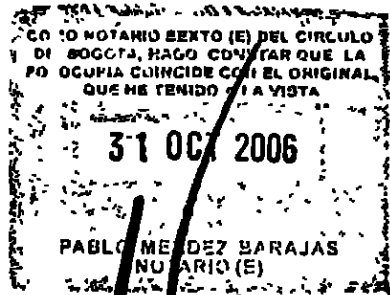
1. Country:
This public document

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

.....



8.

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. Firma

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 1990

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.

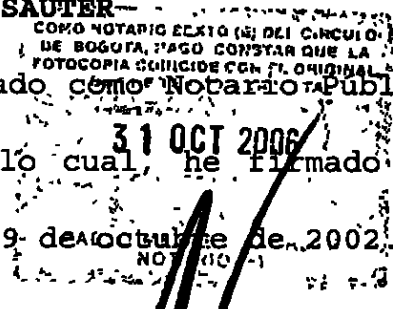
Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello: KIMBERLY A. SAUTER
Notario Público
Condado de Baltimore, MD.
Mi Comisión vence el 1 de Agosto de 2004

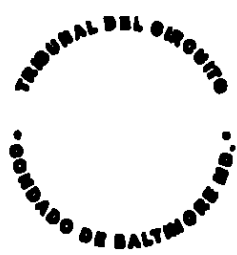


Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

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

10

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

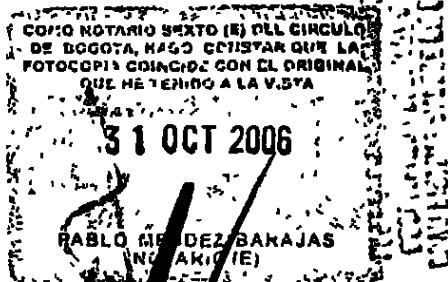
8. Sello:



10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado



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 Vargas

COINCIDE CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL(LOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA, 09 ABR 2003



NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

P 1:08

COPIACIONES

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

DE 264543

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPENA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO (E) DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA COINCIDE CON EL ORIGINAL
QUE HE TENIDO A LA VISTA

31 OCT 2006

PABLO MENDEZ BARAJAS
NOTARIO (E)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
20 October 2005 (20.10.2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/097950 A1

(51) International Patent Classification: C10G 11/05,
B01J 29/06, 29/83, 27/18

(21) International Application Number:
PCT/US2005/010603

(22) International Filing Date: 31 March 2005 (31.03.2005)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
10/817,069 2 April 2004 (02.04.2004) US

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

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): KUMAR, Ranjit
[US/US], 6412 Tara Place, Clarksville, MD 21029 (US).

(74) Agent: CROSS, Charles, 7500 Grace Drive, Columbia,
MD 21045 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the
claims and to be republished in the event of receipt of
amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette

(54) Title: CATALYST COMPOSITIONS COMPRISING METAL PHOSPHATE BOUND ZEOLITE AND METHODS OF US-
ING SAME TO CATALYTICALLY CRACK HYDROCARBONS

(57) Abstract: A catalyst composition comprising metal phosphate binder and zeolite can be used to enhance olefin yields during hydrocarbon cracking processes. The composition typically further comprises aluminum phosphate, and the metal of the metal phosphate is a metal other than aluminum. Depending on the metal chosen, enhanced propylene and isobutylene yields in fluid catalytic cracking processes can be obtained compared to catalysts that do not contain such metal phosphate binders. The catalyst can also comprise non-zeolitic molecular sieves thereby making the composition suitable for use in areas outside of catalytic cracking, e.g., purification and adsorbent applications.

WO 2005/097950 A1

Catalyst Compositions Comprising Metal Phosphate Bound Zeolite and Methods of
Using Same to Catalytically Crack Hydrocarbons

BACKGROUND

[0001] The present invention relates to improved catalysts, and more specifically to catalytic cracking catalysts comprising zeolite and metal phosphate that are particularly selective for the production of C₃ and C₄ olefins.

[0002] Catalysts and zeolites that include a phosphorus component are described in the following references.

[0003] U.S. Pat. No. 3,354,096 describes zeolite-containing adsorbent and catalyst compositions that contain a phosphate binding agent to improve physical strength.

[0004] U.S. Pat. No. 3,649,523 describes hydrocracking catalysts that comprise a zeolite and an aluminum phosphate gel matrix.

[0005] U.S. Pat. Nos. 4,454,241, 4,465,780, 4,498,975 and 4,504,382 describe zeolite catalysts that are prepared from clay which are further modified by the addition of a phosphate compound to enhance catalytic activity.

[0006] U.S. Pat. Nos. 4,567,152, 4,584,091, 4,629,717 and 4,692,236 describe zeolite-containing catalytic cracking catalysts that include phosphorus-containing alumina.

[0007] U.S. Pat. Nos. 4,605,637, 4,578,371, 4,724,066 and 4,839,319 describe phosphorus and aluminum phosphate modified zeolites such as ZSM-5, Beta and ultrastable Y that are used in the preparation of catalytic compositions, including catalytic cracking catalysts.

[0008] U.S. Pat. No. 4,765,884 and U.S. Pat. No. 4,873,211 describe the preparation of cracking catalysts which consist of a zeolite and a precipitated alumina phosphate gel matrix.

[0009] U.S. Pat. No. 5,194,412 describes preparing a cracking catalyst that contains zeolite and an aluminum phosphate binder.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] It is an object of the present invention to provide improved catalytic compositions, especially fluidized cracking catalysts, that comprise a zeolite, aluminum phosphate and metal phosphate that is present in an amount sufficient for it to at least function as a binder for the zeolite and the metal is other than aluminum.

[0011] It is also an object of the present invention to provide improved catalytic compositions that comprise non-zeolitic sieves and metal phosphate that is present in an amount sufficient for it to at least function as a binder for the sieve and the metal is other than aluminum.

[0012] It is a further object to provide a method for preparing zeolite/metal phosphate binder-containing cracking catalysts that are selective for the production of light olefins, e.g., C₃ and C₄ olefins, and further, that selectivity is enhanced compared to the activity of catalysts that do not contain such binders.

[0013] It is yet a further object to provide a means to manipulate and more easily influence olefin yields from processes of catalytic cracking hydrocarbons. For example, aluminum phosphate binders described in U.S. 5,194,412 and catalysts made from those binders have been shown to be useful in enhancing olefin yields in such processes. The new metal phosphate binders described herein offer additional choices to enhance olefin yields, and catalysts comprising preferred embodiments of the metal phosphate binder of this invention, e.g., iron phosphate, unexpectedly enhance yields with respect to certain olefins.

[0014] It is still a further object to provide an FCC process that is capable of producing higher ratios of propylene to butylenes.

[0015] It is still a further object to provide an FCC process that is capable of producing lower ratios of propylene to butylenes.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

[0016] Figure 1 is a schematic flow diagram that illustrates a suitable process for preparing the catalysts of the present invention.

[0017] Figure 2 is the ³¹P NMR spectrum of the sample (Fe) from Example 1 with peaks at -6, -15, -32, -43, and -49 parts per million (ppm), with the -32 peak attributed to an AlPO₄ site.

[0018] Figure 3 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Ca) from Example 2 with peaks at 0, -11, -14, -32, and -43 ppm, with the -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

[0019] Figure 4 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Ca) from Example 3 with peaks at 0, -11, -14, -32, and -43 ppm, with -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

[0020] Figure 5 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Ca) from Example 4 with peaks at 0, -11, -14, -32, and -43 ppm, with the -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

[0021] Figure 6 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Al) from Example 5 with a peak at -32 ppm attributed to an AlPO_4 site.

[0022] Figure 7 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Sr) from Example 6 with peaks at 1, -9, -32, and -43 ppm, with the -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

[0023] Figure 8 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (La) from Example 7 with peaks at 0, -6, -32, and -43 ppm, with the -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

[0024] Figure 9 is the ^{31}P NMR spectrum of the sample (Mg) from Example 8 with peaks at -2, -11, -14, -32, and -43 ppm, with the -32 peak attributed to an AlPO_4 site.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0025] The catalyst composition of this invention comprises zeolite and a metal phosphate that is present in an amount sufficient to at least function as a binder for the zeolite. It has been found that these compositions are highly active catalysts suitable for enhancing yields of light olefins when cracking hydrocarbon feed streams.

[0026] As illustrated in Figure 1, the catalysts of this invention may be prepared by mixing in water a metal salt (1), which is other than an aluminum salt, and one or more zeolite or sieve (2), and then adding a source of phosphorus (3), e.g., phosphoric acid, and optionally a finely divided particulate inorganic oxide component (4), including, but not limited to, clay and alumina. The resulting slurry (5) can then be processed to obtain bound catalytic composites having desired properties, shape and size. Figure 1 schematically illustrates processing the resulting slurry in a mixer (6) and spray drier (8) to form the desired bound catalyst composition.

[0027] In one embodiment for preparing the catalysts of the present invention, zeolite (2) is added as a powder to an aqueous metal salt solution (1) that is other than an aluminum salt to form a slurry, which said slurry is combined with phosphoric acid solution that serves as the phosphorus source (3). It is also preferable to add clay (4) to the slurry. The resulting slurry is then subjected to high shear mixing and milling conditions at (6) to obtain a spray drier feed slurry that is either stored at (7) and/or spray dried at (8). It is also suitable to add metal salt powder and zeolite powder to a phosphoric acid solution, and then adding additional water to form the zeolite/phosphorus/metal salt solution and slurry (5) prior to adding clay and mixing at (6).

[0028] The conditions of adding the aforementioned components and processing the same are selected to form the desired metal phosphate binder in form suitable for use as a catalyst. Such conditions are well known. For example, the pH of the resulting mixture of zeolite, metal salt, phosphorus, and optional clay, other inorganic oxides, and water can be made to have a pH of below 7 preferably below 5 and more preferably below 3. In certain instances, pH's higher than 7 could result in metal phosphate precipitating out of the slurry thereby preventing a binder from being formed when spray dried.

[0029] When spray drying the slurry from (5) to form the catalyst, it is common to spray dry the slurry at gas inlet/outlet temperatures of 300° to 400°C and 100° to 200°C, respectively. The slurry is typically spray dried to have a mean particle size range of 20 to 150 microns and is typically held in a storage container, e g., such as (10) in Figure 1, prior to use.

[0030] While spray drying is generally used to prepare FCC catalysts, other forming/drying techniques such as pelletizing and extruding may be used to prepare compositions that are useful in other catalytic processes such as hydrocracking, hydrotreating, isomerization, dewaxing, etc. Such catalyst forms can be used in fixed bed and/or moving bed applications. Techniques suitable for extruding and pelletizing these compositions are well known to those skilled in the art. For example, the feed composition into an extruder or pelletizer generally is the same as that for a spray drier, except that the solids content of a spray drier feed is generally higher than the feed paste for an extruder.

[0031] Typically, the catalyst of this invention has a total matrix surface of less than $100 \text{ m}^2/\text{g}$, or more typically less than $70 \text{ m}^2/\text{g}$, as measured by BET techniques. When an additional porous inorganic oxide matrix component, such as silica, alumina, magnesia or silica-alumina sols or gels, is added to the catalyst, the matrix component of the invention may have a surface area of up to $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

[0032] The catalyst of this invention also is generally made to possess a Davison Attrition Index (DI) of 0 to 30, and preferably 0 to 20, and more preferably from 0 to 15 as determined by the Davison Attrition Index Test described as follows.

[0033] After being calcined in a muffle furnace for two hours at 538°C , a 7.0 gram sample of catalyst is screened to remove particles in the 0 to 20 micron size range. The particles above 20 microns are then subjected to a 1 hour test in a standard Roller Particle Size Analyzer using a hardened steel jet cup having a precision bored orifice. An air flow of 21 liters a minute is used. The Davison Index is calculated as follows:

$$\text{Davison Index} = \frac{\text{Wt. \% 0-20 micron material formed during test}}{\text{Wt. Original 20 + micron fraction}}$$

[0034] In general, the components selected to use in the above processes should be those that do not invariably prevent formation of the aforementioned metal phosphate binder. The metal selected for the metal salt should be one that reacts with a phosphorus source to form a compound suitable for functioning or otherwise serving as a binder for zeolite. The metal salt, and of course the phosphorus source, should be added in amounts sufficient to prepare a metal phosphate binder for the zeolite. Generally, the amount of phosphorus should be sufficient to convert all of the metal in the salt to phosphate and aluminum in the zeolite to AlPO_4 . To insure sufficient conversion, it is usually desirable to include 0.5 to 1.5% excess phosphoric acid when phosphoric acid is used as the phosphorus source. The amount of phosphorus source used to make the invention also depends on whether aluminum-containing materials other than zeolite and clay are present in the composition. Larger amounts of phosphorus are typically added when such aluminum-containing materials are present.

[0035] By "binder", it is meant a material that provides the function of binding together or adhering the various components of the catalyst composition, especially the zeolite, in a manner such that the resulting composition does not readily disintegrate or break up during a catalytic cracking process. The catalyst of this invention is especially suitable for use as a FCC catalyst, and therefore, it is desirable for the composition of this invention to have attrition properties such that the composition does not readily disintegrate under conventional FCC conditions. For the purposes of this invention, it is usually necessary for the metal phosphate to comprise at least 3% by weight of the catalyst composition, as measured by the amount of oxide of the metal in the metal phosphate using ICP. For the purposes of this invention percentages of metal phosphate reported herein are based on the weight % of the metal's corresponding oxide as measured using ICP techniques. Typically, the composition comprises the metal phosphate in an amount ranging from 4 to 50% by weight of the catalyst composition, as determined by the amount of the metal's corresponding oxide.

[0036] The metal salt used to make the invention may be metal nitrate, chloride, or other suitable soluble metal salts. The metal salt could also be a mixture of two or more metal salts where the two or more metals are capable of forming phosphates. In such embodiments, it is believed an interpenetrating network of two or more phosphates are formed, with both phosphates serving as binders. The metal salt is combined with a source of phosphorus and zeolite in amounts to obtain a M (is a cation) to PO_4 ratio of 0.5 to 2.0 and preferably 1 to 1.5, a pH of below 7 and preferably below 5, more preferably below 3, and a solid concentration of 4 to 25 wt. % as metal phosphate. Generally, the metal is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, including scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals. Preferred metals include iron (ferric or ferrous being suitable), lanthanum and calcium. In other embodiments Group VIII metals are suitable. In general, the metal salt is usually in the form of a metal salt solution when combining it with the zeolite. However, as mentioned above, it is also suitable to add the metal salt as a powder to the phosphoric acid solution and then later adding water to adjust the concentration of the metal salt to the desired levels.

[0037] The phosphorus source should be in a form that will ultimately react with the aforementioned metal to form a metal phosphate binder. For example, the phosphorus source in typical embodiments should be one that remains soluble prior to being spray dried. Otherwise, if the phosphorus source or its resulting phosphate precipitates out of solution prior to spray drying, it will not result in a binder being formed during spray drying. In typical embodiments, the phosphorus source will be phosphoric acid. Another suitable phosphorus source is $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$.

[0038] The zeolite may be any acid resistant zeolite, or a mixture of two or more zeolites, having a silica to alumina molar ratio in excess of about 8 and preferably from about 12 to infinity. Particularly preferred zeolites include zeolite Beta, ZSM zeolites such as ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-50, ultrastable Y zeolite (USY), mordenite, MCM-22, MCM-49, MCM-56, and/or cation, e.g, rare-earth cation, exchanged derivatives thereof. ZSM-5 is a particularly preferred zeolite and is described in U.S. Pat. No. 3,702,886. Zeolite Beta is described in U.S. Pat. No. 3,308,069, and ultrastable Y zeolite is described in U.S. Pat. Nos. 3,293,192 and 3,449,070.

[0039] The binder of this invention can also be used to bind non-zeolitic molecular sieves, optionally as mixtures with zeolitic sieves mentioned above. Suitable non-zeolitic sieves include, but are not limited to, SAPO, AIPO, MCM-41, and mixtures thereof.

[0040] The zeolite and/or sieve may be slurried first with water prior to adding the metal salt. The zeolite and/or sieve may be added as a powder to phosphoric acid or a metal salt solution.

[0041] While clay, such as kaolin clay having a surface area of about 2 to 50 m^2/g , is optional, it is preferably included as a component of catalysts designed for FCC processes. The catalyst of this invention may also comprise additional finely divided inorganic oxide components such as other types of clays, silica, alumina, silica-alumina gels and sols. Other suitable optional components include yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, praseodymia and mixtures thereof. When used, the additional materials are used in an amount which does not significantly adversely affect the performance of the compositions to produce olefins under FCC conditions, the hydrocarbon feed conversion or product

yield of the catalyst. Typical amounts of additional materials that can be present in the invention range from 0 to about 25% by weight of the total composition.

[0042] The catalyst may also comprise binders in addition to the aforementioned metal phosphate. For example, materials can be added to the mixture in mixer (6) of Figure 1 such that a second binder is formed in addition to the metal phosphate binder. Suitable additional binders include, but are not limited to, colloidal alumina, colloidal silica, colloidal aluminum silicate and aluminum phosphate such as the aluminum phosphate binders described in U.S. 5,194,412. With respect to the preparing a second binder of aluminum phosphate, aluminum phosphate binder precursors are added to mixer (6) and the aluminum phosphate binder forms at about the same time as the metal phosphate binder described herein. The colloidal based binders are generally formed by adding the colloidal dispersions to the mixture in (6).

[0043] The metal phosphate formed during the processing stages (6) through (8) of Figure 1 is set as a binder when the composition is exposed to temperatures of at least 200°C. Therefore the binder of this invention is typically formed by calcining the processed, e.g., spray dried, composition at temperatures of at least 200°C, and preferably at a temperature in the range of 400° to 800°C. Formation of the metal phosphate binder can be confirmed by the presence of a metal-phosphate bond as shown in an NMR analysis run under conditions described later below. In typical embodiments of the invention, the catalyst composition is calcined after spray drying and prior to the catalyst being used, e.g., as illustrated at (9) in Figure 1. In certain other embodiments, however, the composition may not be calcined prior to being used. In those embodiments the metal phosphate binder is set when it is exposed to the temperatures prevailing during the catalytic process, and any subsequent catalyst regeneration processes. However, caution should normally be taken to avoid exposing an uncalcined composition to water prior to use. Exposure of these embodiments to significant amounts of water prior to use will likely lead to significant disintegration of the composition.

[0044] In typical embodiments, the catalyst composition contains relatively small amounts of aluminum phosphate, i.e. regardless of whether a second binder comprising aluminum phosphate is employed. In typical embodiments, the composition contains silica- and alumina-containing zeolites, and it is believed that

18

during the manufacture of the invention, zeolite is dealuminated and the resulting alumina will react with the phosphorus in the phosphorus source to form aluminum phosphate. The amount of aluminum phosphate present therefore depends on how much aluminum is present in the zeolite. For example, compositions of this invention containing low silica to alumina ratio zeolites can have more aluminum phosphate than embodiments containing relatively high silica to alumina ratio zeolites. Alumina can also be present in optional binders and/or additives, e.g., colloidal alumina, and alumina in these materials can also provide source of aluminum to form aluminum phosphate. Unless added as a secondary binder or sieve, the amount of aluminum phosphate generally will be less than the amount of metal phosphate binder present in the catalyst composition. In typical embodiments, the catalyst contains less than 10% by weight aluminum phosphate. Indeed, in certain embodiments where non-zeolitic sieves are used, and there are no binders other than the aforementioned metal phosphate, the amount of aluminum phosphate could be essentially zero.

[0045] A typical catalyst composition prepared for use in FCC processes will include the following range of ingredients:

Metal Phosphate (Measured As Metal Oxide)	4 to 50 wt. %
Zeolite and Optional Molecular Sieve:	2 to 80 wt. %
Optional Inorganic Solid:	0 to 88 wt. %

[0046] Preferred FCC catalysts under this invention contain from about 5 to 60 wt. % ZSM 5, 0 to 78 wt. % kaolin, and 4 to 40 wt. % metal phosphate.

[0047] The catalyst may be used in a conventional FCC unit wherein the catalyst is reacted with a hydrocarbon feedstock at 400° to 700°C. and regenerated at 500° to 850°C. to remove coke. The feedstocks for such processes include, but are not limited to, gas-oil, residual oil and mixtures thereof which may contain up to 10 wt. % Conradson Carbon and 0-500 ppm Ni & V. The amount of metals depends on the type of feed and other processes that have been run on the feedstock before processing the feed with the composition of this invention.

[0048] The catalyst may also be used in fixed bed and moving bed catalytic cracking processes. The catalyst for these processes is generally in extrudate or pellet form, and those catalysts typically have parameters on the magnitude of 0.5 to 1.5mm in diameter to 2-5mm in length.

[0049] The amount of olefins produced and the ratios of specific olefins produced will depend on a number of factors, including but not limited to, the type and metals content of the feed being processed, the cracking temperature, the amount of olefins producing additives used, and the type of cracking unit, e.g., FCC versus a deep catalytic cracking (DCC) unit. Based on data on cracked products from a Davison Circulating Riser, the anticipated cracked product stream obtained, using these preferred catalysts, will typically contain from 8 to 40 wt. % C₃ and C₄ olefins.

[0050] The invention can also be used in areas outside of catalytic cracking, especially those compositions of the invention comprising non-zeolitic sieves that are typically used in purification processes. The composition for those applications may also be in the form of particulates, extrudates and/or pellets.

[0051] Having described the basic aspects of the invention, the following specific examples are given merely to illustrate the preferred embodiments of the invention and are not intended to a limit in any way the claims appended hereto.

EXAMPLES

Example 1-Preparation of a Ferric Phosphate Bound Zeolite

[0052] 1690g of FeCl₃·6H₂O was dissolved in 7000g H₂O. To this aqueous solution was added 2000g ZSM-5 (the amount of ZSM 5 in this Example and the amounts reported in the Examples that follow being reported on a dry basis). The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 856g of phosphoric acid was then added and stirred. 1880g of kaolin clay (the amount of clay in this Example and the amounts reported in the Examples that follow being reported on a dry basis) was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled in a Drais mill. The pH of the slurry was 0.03. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in

Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample prepared according to this Example 1 was also subjected to nuclear magnetic resonance analysis to confirm the formation of the metal phosphate. The results appear in FIG. 2. The conditions for running the NMR for this sample and those described herein are as follows. The ^{31}P nuclear magnetic resonance (NMR) experiments were performed on a Chemagnetics Infinity 400 MHz solid-state spectrometer (magnetic field 9.4T) operating at a resonance frequency of 161.825 MHz. A 4 mm Chemagnetics pencil probe was utilized to acquire all of the data. Samples were spun at 12 kHz. Samples were referenced to an external 85% H_3PO_4 solution. All data was acquired using a bloch decay sequence. A pulse length of 4 μs and a recycle delay of 30 seconds were utilized for all samples. One hundred twenty eight (128) acquisitions were performed on all samples except FePO_4 in this Example 1 for which 8000 acquisitions were performed. Fourier Transformation was applied to all time data to obtain the displayed spectra.

Example 2-Preparation of a Calcium Phosphate Bound Zeolite

[0053] 1180g of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 5800g of H_2O . To this aqueous solution was added 1800g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 807g of phosphoric acid was then added and stirred. 1666g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 0.55. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 3.

Example 3-Preparation of a Calcium Phosphate Bound Zeolite (12% Phosphoric Acid)

[0054] Example 2 was repeated, but with a slightly less concentrated phosphoric acid solution. More particularly, 1311g of $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 7000g H_2O . To this solution was added 2000g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 828g of phosphoric acid was then added and stirred. 1900g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 0.10. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 4.

Example 4-Preparation of a Calcium Phosphate Bound Zeolite (7.7% Phosphoric Acid)

[0055] Example 2 was repeated except the concentration of phosphoric acid was significantly reduced to 7.7%. More particularly, 656g of $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 6268g H_2O . To this solution, was added 2000g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 531g of phosphoric acid was then added and stirred. 2365g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 1.41. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also

subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 5.

Example 5 (Comparison)-Preparation of a Aluminum Phosphate Bound Zeolite

[0056] 1184g of $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 5676g H_2O . To this solution was added 2000g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 725g of phosphoric acid was then added and stirred. 2225g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 1.24. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 6

Example 6-Preparation of a Strontium Phosphate Bound Zeolite

[0057] 1072g of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 5800g of H_2O . To this solution was added 1666g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 1166g of phosphoric acid was then added and stirred. 1746g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 0.26. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 7.

Example 7-Preparation of a Lanthanum Phosphate Bound Zeolite

[0058] 1140g of $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 7000g of H_2O . To this solution was added 2000g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 545g of phosphoric acid was then added and stirred. 2105g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 0.18. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 8.

Example 8-Preparation of a Magnesium Phosphate Bound Zeolite

[0059] 1261g of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was dissolved in 5625g of H_2O . To this solution was added 2000g ZSM-5. The resulting slurry was mixed and heated to 80°C for one hour. 649g of phosphoric acid was then added and stirred. 2280g of clay was added to the slurry and mixed for five minutes prior to milling the slurry. The slurry was milled. The pH of the slurry was 1.22. The resulting milled slurry was then spray dried at an inlet temperature and outlet temperature of 399°C and 149°C, respectively to form particles having a mean particle size reported in Table 1. The spray dried catalyst particles were then calcined for forty minutes at 593°C in a lab muffle. The content of the catalyst prepared in this example and various properties of the catalyst, such as average (mean) particle size, average bulk density, etc., are provided in Table 1 below. The sample was also subjected to NMR analysis according to conditions described in Example 1. The results appear in FIG. 9.

Example 9- Olefin Yields Obtained Using the Invention

[0060] Each of the catalysts prepared in Examples 1-8, and two commercially available catalysts, were tested for olefin production in a Davison Circulating Riser that is designed to simulate the conditions of a conventional FCC unit. The

description and operation of the DCR has been published in the following papers: G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

[0061] The inventive catalysts were tested with conventional faujasite-based catalyst, i.e., Aurora 168 LLIM catalyst. Each of the catalysts described in Examples 1-8 were blended with the aforementioned Aurora product at a level of 8% by weight. These blends were compared against the same Aurora product without the invention, as well as compared against the Aurora product containing 8% by weight of OlefinsUltra™ catalyst, an olefins catalyst commercially available from W.R. Grace & Co.-Conn. All of the catalysts were steamed in a fluidized bed for 4 hours at 816°C under 100% steam atmosphere before evaluation. The reactor/stripper temperature of the DCR was 521°C. The regenerator was operated at 704°C and full burn with 1% excess O₂. The feed was heated between 149°C and 371°C to obtain different conversions. The feed used had properties indicated in Table 2 below. The octane number results are generated using G-Con™ analysis, which has been described in "Fluid Catalytic Cracking": Science and Technology, Vol. 76, p. 279, Ed. Mageland Mitchell.

[0062] The interpolated results of the DCR testing are provided in Table 3 below. The parameters marked with the double asterisks (**) are those used to measure the performance of the catalysts relative to light olefins production. It is shown that the catalyst compositions of this invention provide additional compositions for making olefins and in at least one embodiment (Example 1), provides a catalyst having enhanced production compared to standard catalyst (Aurora), a commercially available olefins catalyst (Olefins Ultra) and an aluminum phosphate bound catalyst made according to U.S. Patent 5,194,412 (Example 5).

[0063] The RON results below also indicate that a refiner can use the invention to manipulate and/or enhance olefin yields and at the same time produce higher octane gasoline, albeit at lower gasoline yields.

[0064] Table 3 below also includes a complete listing of yields of other products from cracking the hydrocarbon feedstream. The yields reported were obtained using gas chromatography.

Table I

EXAMPLE	C mp	1	2	3	4	5	6	7	8
	Oil f Ultr t	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5	40 / ZSM5
		10 / F 203	10 / C O	10 / C O	5 / C O	5 / Al2O3	10 / 4 SrO	10 / 4 La2O3	5% MgO
		(F Cl3)	(C Cl2)	(C Cl2)	(C Cl2)	(AlCl3)	(SrCl2)	(LaCl3)	(MgCl2)
		1H @ 80C	1H @ 80C	1H @ 80C	1H @ 80C	1H @ 80C	1H @ 80C	1Hr @ 80C	1Hr @ 80C
		12 4 / P2O5	13 / P2O5	12 / P2O5	7 7 / P2O5	10 5 / P2O5	8 1 / P2O5	7 9 / P2O5	9 4 / P2O5
		(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)	(H3PO4)
		37 6 / Cl y	37 / Cl y	38 / Cl y	47 3 / Cl y	44 5 / Cl y	41 9 / 4 Clay	42 1 / 4 Clay	45 6 / 4 Clay
Al2O3	27	18 1	18 4	18 4	22	26 2	20 1	20 3	21 9
Na2O	0 17	0 11	0 14	0 13	0 1	0 1	0 13	0 11	0 12
MgO	0 06	0 06	0 07	0 06	0 06	0 36	0 06	0 06	4 56
C O	0 07	0 11	8 59	8 64	4 84	0 14	0 11	0 11	0 54
SrO ¹							9 28		
F 203	0 59	10 42	0 56	0 6	0 71	0 71	0 67	1 19	0 72
La2O3	0 03	0 03	0 01	0 01	0 01	0 01	0 02	9 19	0 01
P2O5	11 6	13 33	13 29	13 01	7 69	10 24	8 92	8 99	9 26
APS ⁵	71	66	81	77	74	65	69	66	64
ABD ⁶	0 69	0 73	0 64	0 63	0 66	0 7	0 67	0 66	0 71
DI ⁷	8	10	2	3	3	7	12	5	9
Z SA ⁸	122	113	131	119	121	125	121	121	125
MSA ⁸	24	17	23	34	32	19	30	44	22
TSA ⁹	166	130	154	153	153	144	151	165	147
H @ 1500F St am									
TSA	150	131	132	128	124	137	114	145	89

¹ Oil f Ultr ddt d not co t m tal ph sph t as d f ned h n and comm rc ally l bl f m WR Gr & C -C

² N tk ly

³ Str t m d was lym as d f th sampl from E ampl 6

⁵ APS=m an part l iz as m as d by Mal m Mast rsiz S

⁶ ABD= rag b lk d ty

⁷ D Att t l d m as d as d b d arl

⁸ it f ce ar th t s d t rm ed by t pl t

⁸ m t f ce ar as m as d by t pl t

⁹ t t l su f ce ar as m as red by BET

TABLE 2						
Simulated Distillation, Vol. % F.						
API Gravity @ 60 F	25.5		Al ppm	0	IBP	307
Specific Gravity @ 60 F	0.9012		Ca ppm	0	5	513
Aniline Point, F	196		Mg ppm	0	10	607
Sulfur Wt. %	0.396		Zn ppm	0	20	691
Total Nitrogen Wt %	0.12		P ppm	0	30	740
Basic Nitrogen Wt %	0.05		Pb ppm	0	40	782
Conradson Carbon Wt %	0.68		Cr ppm	0	50	818
Ni ppm	0.4		Mn ppm	0	60	859
V ppm	0.2		Sb ppm	0	70	904
Fe ppm	4		Ba ppm	0.1	80	959
Cu ppm	0		K ppm	0	90	1034
Na, ppm	1.2				95	1103
Refractive Index	1.5026				FPB	1257
Average Molecular Weight	406				PCT	99.3
/ Aromatic Ring Carbons Ca	18.9					
% Paraffinic Carbons Cp	63.6					
Naphthenic Carbons Cn	17.4					
K Factor	11.94					

Table 3

21

	C par #1	C mpan #2	E mpl 1	E ampl 2	E pl 3	E mpl 4	Example 5	Example 6	Example 7	Example 8
C t ly t C mp t (/ by w ght)	A 168LLIM	Olefins Ultra	E 1 (8 /)	E 2 (8 /)	E 3 (8 /)	E 4 (8 /)	E 5 (8 /)	E 6 (8 /)	E 7 (8 /)	E 8 (8 /)
C rs	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
A t ly	7 07	7 62	7 32	7 79	7 11	7 64	7 48	7 39	7 08	7 29
H2 Y ld wt /	0 03	0 03	0 05	0 03	0 04	0 03	0 03	0 03	0 05	0 03
C1 C2 wt /	2 07	2 18	2 23	2 04	2 11	2 03	2 04	1 99	2 05	1 98
C2 wt /	0 63	0 52	0 47	0 52	0 55	0 53	0 51	0 52	0 51	0 54
T t l C3 wt /	4 87	9 56	10 65	8 75	8 31	8 24	8 67	7 91	9 03	7 25
**C3 wt %	4 25	8 75	9 80	8 01	7 57	7 52	7 92	7 20	8 29	6 57
T t l C4 wt /	9 14	12 82	13 28	12 93	12 58	12 51	12 40	12 09	12 92	11 87
C4 wt %	1 81	2 37	2 35	2 23	2 29	2 20	2 27	2 26	2 29	2 16
C4 wt /	0 41	0 49	0 50	0 46	0 47	0 45	0 47	0 46	0 47	0 45
**T tal C4 wt /	6 90	9 98	10 55	10 30	9 74	9 83	9 77	9 56	10 26	9 23
C4 wt /	1 36	1 84	1 93	1 87	1 78	1 80	1 78	1 77	1 84	1 69
C4 wt %	2 39	3 89	4 09	3 97	3 67	3 76	3 73	3 64	3 95	3 45
C4 wt /	1 75	2 39	2 56	2 51	2 44	2 40	2 40	2 35	2 56	2 32
C4 wt %	1 32	1 81	1 92	1 90	1 79	1 82	1 80	1 75	1 85	1 70
G l wt /	51 76	43 00	40 84	43 80	45 09	44 90	44 41	45 54	43 62	46 62
G-C P wt /	3 44	3 47	3 57	3 39	3 38	3 39	3 47	3 39	3 49	3 36
G-C l wt %	20 07	16 24	15 45	16 23	17 07	17 03	16 88	17 51	16 88	18 07
G-C A wt %	29 99	34 04	35 45	32 30	32 65	32 12	33 10	32 34	33 16	32 00
G-C N wt /	11 98	10 11	10 12	10 00	10 15	10 36	10 62	10 51	10 35	10 94
G-C O wt /	34 94	36 36	36 03	38 58	37 71	37 53	36 75	36 63	36 54	36 59
**G-C RONEST	92 19	94 09	94 21	94 08	93 89	93 77	93 66	93 67	93 65	93 31
G-Co MON EST	78 56	79 75	79 87	79 62	79 56	79 45	79 54	79 36	79 41	79 24
UO wt %	22 29	21 66	21 53	21 61	21 49	21 70	21 76	21 56	21 96	21 86
B ft m wt /	7 71	8 34	8 47	8 39	8 51	8 30	8 24	8 44	8 04	8 14
C k wt %	2 21	2 42	2 59	2 32	2 32	2 32	2 31	2 31	2 34	2 40
**C3 /C4	0 62	0 88	0 93	0 78	0 78	0 77	0 81	0 75	0 81	0 71

¹⁰ f d t th am t fcomp t l ted, bas d t tal talyst mp t Th frst mpar ampl comp 100 / A ora 168LLIM taly t F th m g ampl Olefi Ultra catalyst and talysts fr m E am
t 8 w h par t ly bl d d w th A talyst an am t f 8 / by w ght f the t tal compo t and th m g 92 / b g the af rem nt ed A t ly st
¹¹ A 168LLIM cat lvst d t co ta m tal ho h t h d d h d h re d mm re ll h fr m W Gr & C C

21

What is claimed:

1. A catalyst composition comprising
 - (a) zeolite,
 - (b) aluminum phosphate, and
 - (c) metal phosphate present in an amount sufficient for the metal phosphate to at least function as a binder for the zeolite and the metal is other than aluminum
2. A catalyst composition according to claim 1 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals.
3. A catalyst composition according to claim 1 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of iron, lanthanum and calcium.
4. A catalyst composition according to claim 1 comprising at least 5% by weight of the metal phosphate as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.
5. A catalyst composition according to claim 1 comprising about 4% to about 50% by weight of the metal phosphate as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.
6. A catalyst composition according to claim 5 further comprising a member of the group consisting of clay, silica, alumina, silica-alumina, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, praseodymia and mixtures thereof.
7. A catalyst composition according to claim 1 wherein zeolite (a) is selected from ZSM-5, beta zeolite, mordenite, ferrierite and any other zeolite having a silica to alumina molar ratio of twelve or greater.

22

8. A catalyst according to claim 1 wherein the zeolite is ZSM-5.
9. A catalyst according to claim 2 wherein the zeolite is ZSM-5.
10. A catalyst according to claim 3 wherein the zeolite is ZSM-5.
11. A catalyst according to claim 4 wherein the zeolite is ZSM-5.
12. A catalyst according to claim 5 wherein the zeolite is ZSM-5.
13. A catalyst according to claim 6 wherein the zeolite is ZSM-5.
14. A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition is particulated and fluidizable.
15. A catalyst composition according to claim 14 wherein the catalyst has a mean particle size in the range of 20 to 150 microns.
16. A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition is in the form of an extrudate or pellet.
17. A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition has a Davison Attrition Index in the range of 0 to about 30.
18. A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition has a Davison Attrition Index in the range of 0 to about 20.
19. A catalyst composition comprising
 - (a) zeolite,
 - (b) metal phosphate present in an amount sufficient for the metal phosphate to at least function as a binder for the zeolite and the metal

is other than aluminum, wherein the metal phosphate comprises at least 5% by weight of the catalyst composition as measured by amount of the metal's corresponding oxide.

20. A catalyst composition according to claim 19 wherein the metal is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals.
21. A catalyst composition according to claim 19 wherein the metal is selected from the group consisting of iron, lanthanum and calcium.
22. A catalyst composition according to claim 19 further comprising a member of the group consisting of clay, silica, alumina, silica-alumina, yttria, lanthana, ceria, neodymia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, praseodymia and mixtures thereof.
23. A catalyst composition according to claim 19 wherein the zeolite is selected from ZSM-5, mordenite, ferrierite and any other zeolite having a silica to alumina molar ratio of twelve or greater.
24. A catalyst according to claim 19 wherein the zeolite is ZSM-5.
25. A catalyst according to claim 20 wherein the zeolite is ZSM-5.
26. A catalyst according to claim 21 wherein the zeolite is ZSM-5.
27. A catalyst according to claim 22 wherein the zeolite is ZSM-5.
28. A catalyst composition according to claim 19 comprising about 4% to about 50% by weight of the metal phosphate as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.

29. A catalyst according to claim 28 wherein the zeolite is ZSM-5.
30. A catalyst composition according to claim 19 wherein the composition is particulated and fluidizable.
31. A catalyst composition according to claim 30 wherein the catalyst has a mean particle size in the range of 40 to 150 microns.
32. A catalyst composition according to claim 19 wherein the composition has a Davison Attrition Index in the range of 0 to about 30.
33. A catalyst composition according to claim 19 wherein the composition has a Davison Attrition Index in the range of 0 to about 30.
34. A method for catalytic cracking of hydrocarbons that comprises reacting a hydrocarbon under catalytic cracking conditions in the presence of a catalyst comprising
 - (a) zeolite,
 - (b) aluminum phosphate,
 - (c) metal phosphate present in an amount sufficient for it to at least function as a binder for the zeolite and the metal is other than aluminum.
35. A method according to claim 34 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series and Group VIII metals.
36. A method according to claim 34 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of iron, lanthanum and calcium.

37. A method according to claim 34 wherein the catalyst comprises at least 5% by weight of the metal phosphate as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.
38. A method according to claim 34 wherein the catalyst comprises about 4% to about 50% by weight of the metal phosphate as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.
39. A method according to claim 34 wherein zeolite (a) is selected from ZSM-5, mordenite, ferrierite and any other zeolite having a silica to alumina molar ratio of twelve or greater.
40. A method according to claim 34 wherein the zeolite is ZSM-5.
41. A method according to claim 34 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of iron, lanthanide series and the cracked hydrocarbons produced by the method have enhanced propylene yields as measured by C_3/C_4 ratio compared to a catalyst composition that does not comprise the metal phosphate binder.
42. A method according to claim 34 wherein the metal of (c) is selected from the group consisting of Group IIA metals and the cracked hydrocarbons produced by the method have enhanced butylene yields as measured by C_3/C_4 ratio compared to a catalyst composition that does not comprise the metal phosphate binder.
43. A method according to claim 34 wherein the method of catalytic cracking is fluidized and the catalyst composition has a mean particle size in the range of 40 to about 150 microns.
44. A method according claim 34 wherein the method is a fixed bed catalytic cracking process and the catalyst composition is in the form of an extrudate.

45. A method according claim 34 wherein the method is a moving bed catalytic cracking process and the catalyst composition is in the form of an extrudate.
46. A method of making a catalyst composition, the method comprising
- (a) combining a source of metal, other than aluminum, with zeolite
 - (b) adding phosphoric acid to (a)
 - (c) processing (b) under conditions sufficient to produce a bound composition comprising zeolite, and a phosphate of the metal from (a) wherein the metal phosphate is present in an amount sufficient to at least function as a binder for the zeolite.
47. A method according to claim 46 wherein the metal of (a) is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals.
48. A method according to claim 46 wherein the catalyst composition comprises at least 5% by weight of the phosphate of the metal from (a) as measured by amount of the metal's corresponding oxide present in the composition.
49. A method according to claim 46 wherein the source of metal is in the form of a metal salt.
50. A composition comprising (a) a non-zeolitic molecular sieve, and (b) metal phosphate present in an amount sufficient for the metal phosphate to at least function as a binder for the non-zeolitic sieve and the metal is other than aluminum.
51. A composition according to claim 50 wherein the metal of (b) is selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals.

25

52. A composition according to claim 50 wherein the nonzeolitic molecular sieve (a) is selected from the group consisting of SAPO, AlPO, and MCM-41.

26

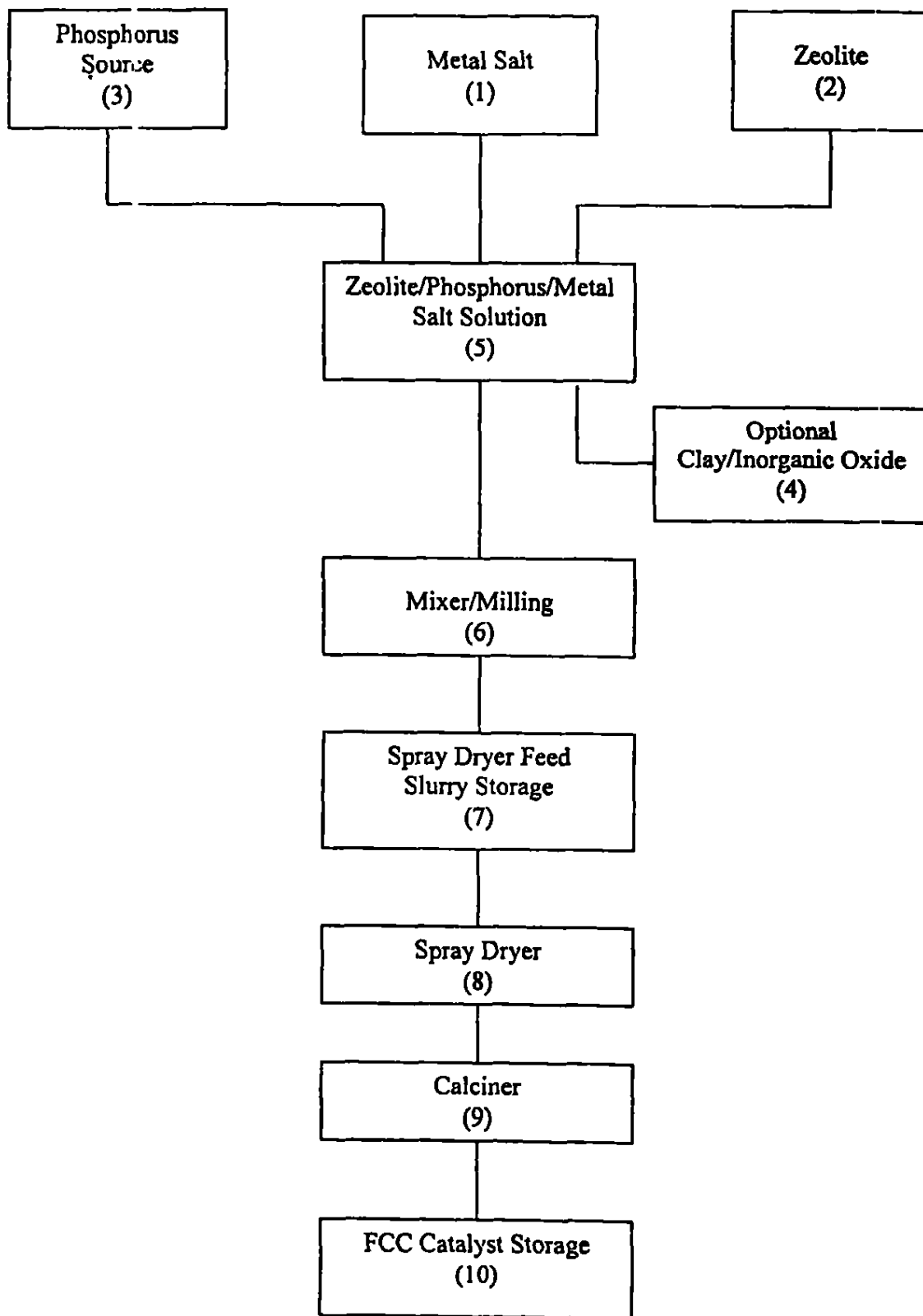


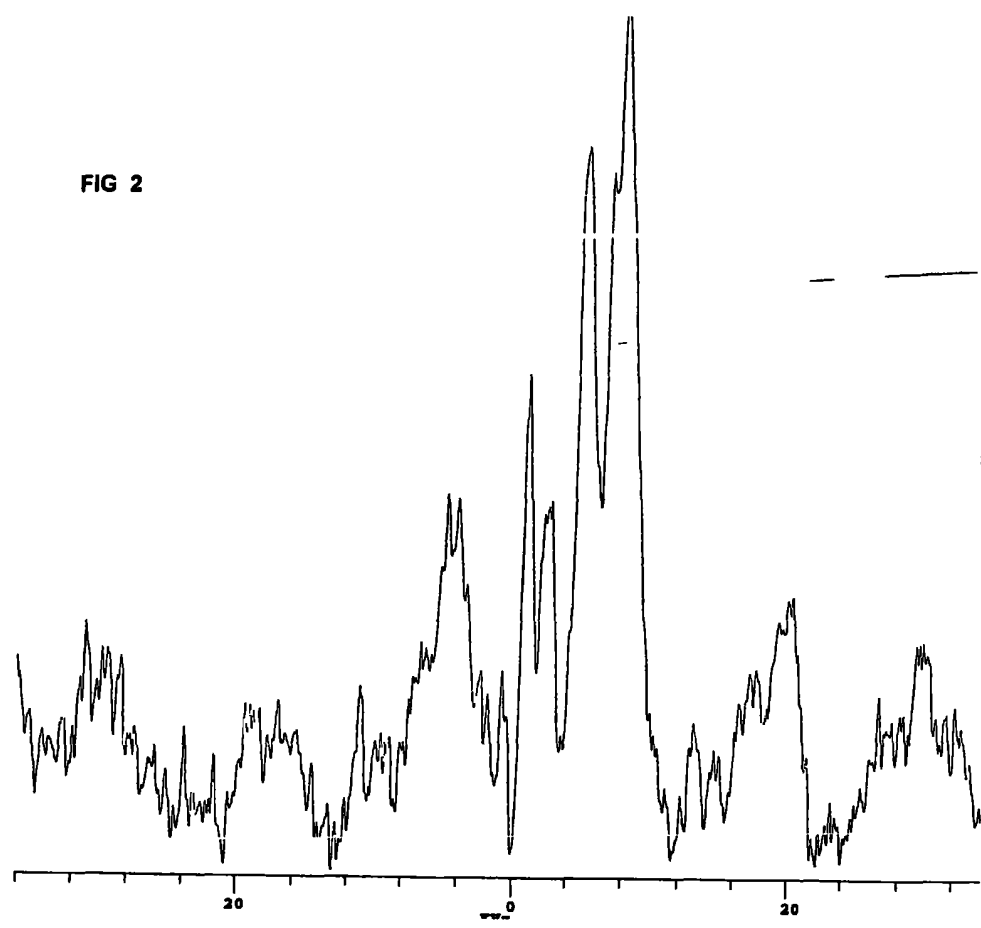
FIG. 1

WO 2005/027940

2/9

PCT/US2004/01060

FIG 2



28

FIG 3

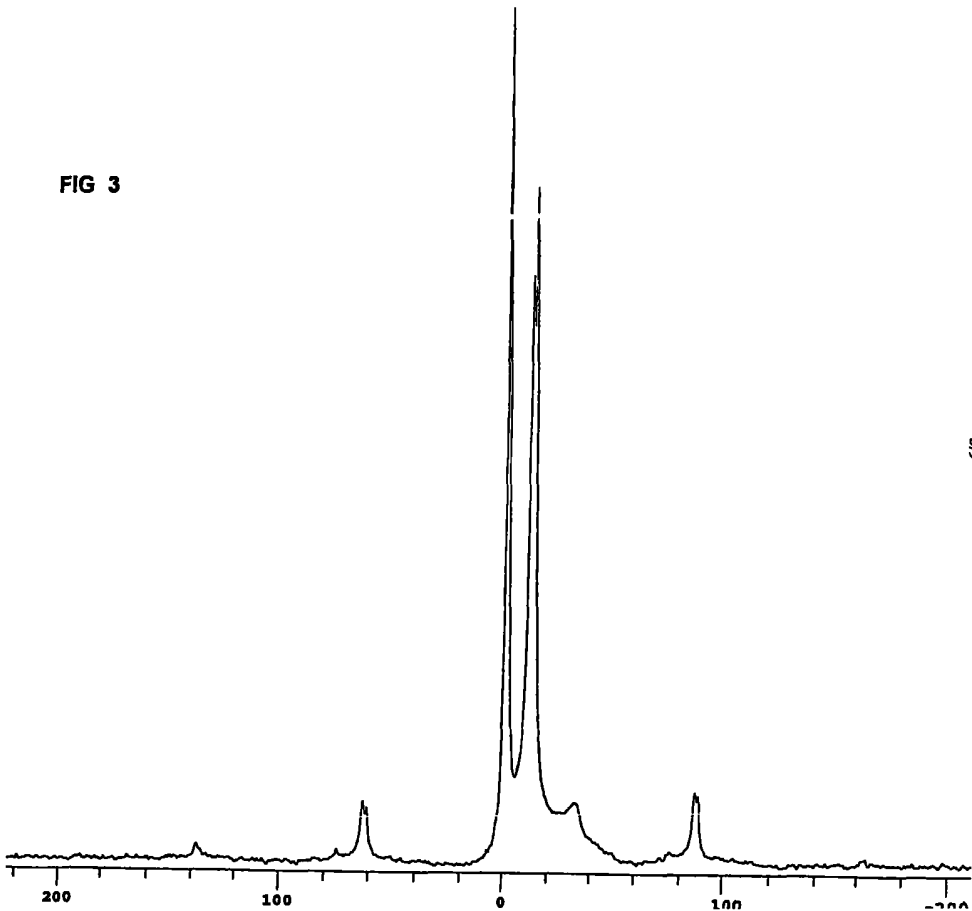
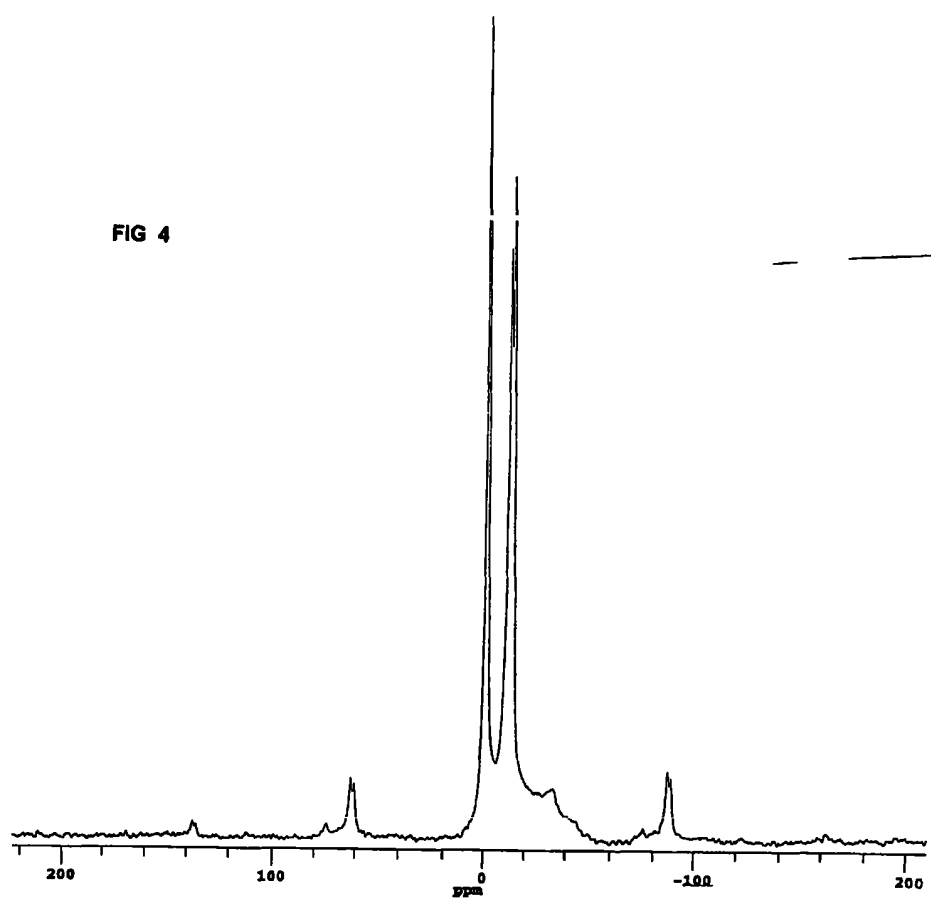
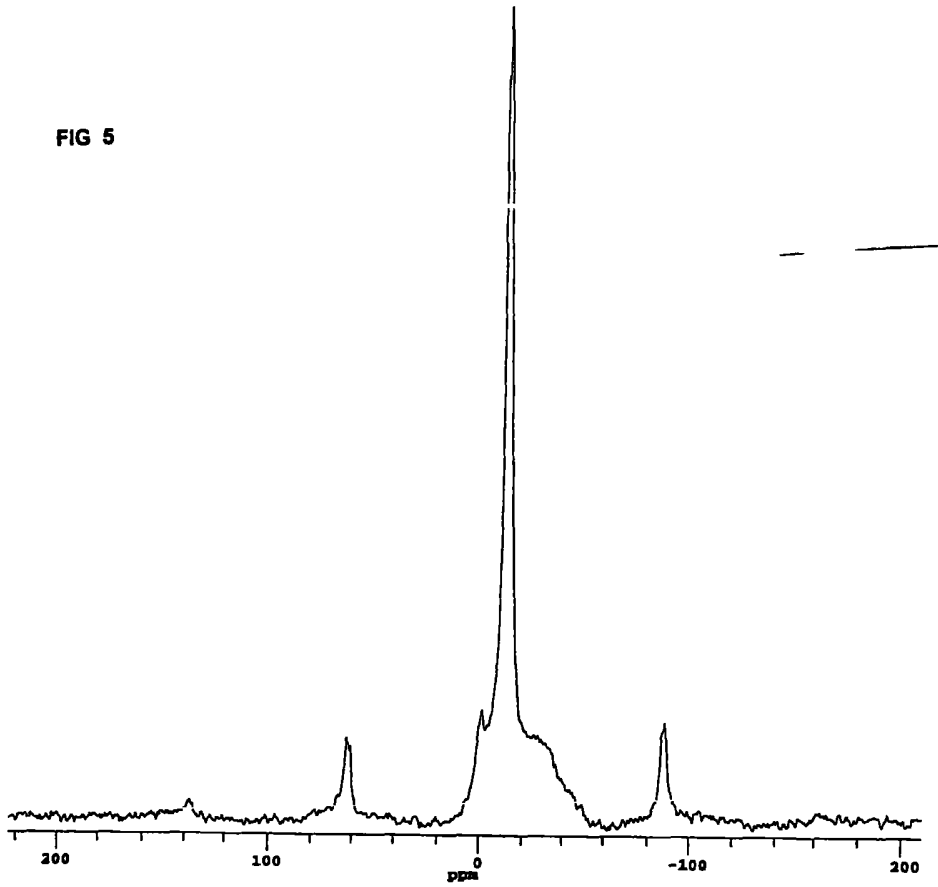


FIG 4



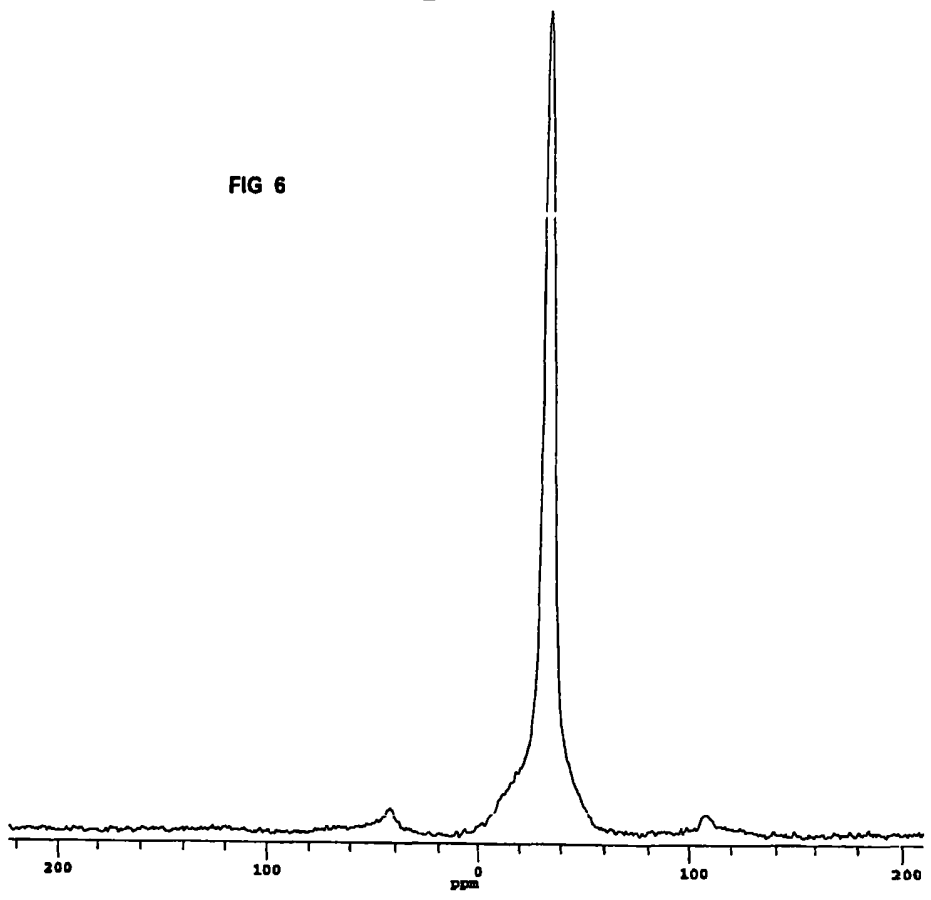
3/0

FIG 5



21

FIG 6

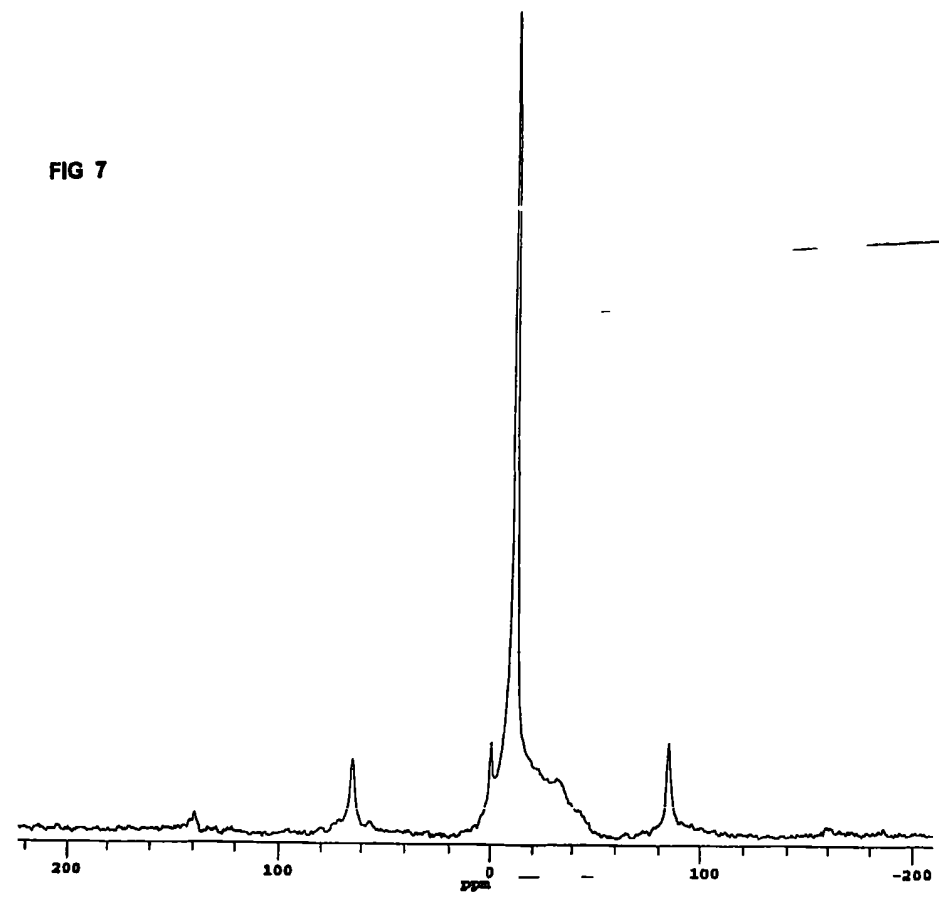


WO 2005/097950

7/9

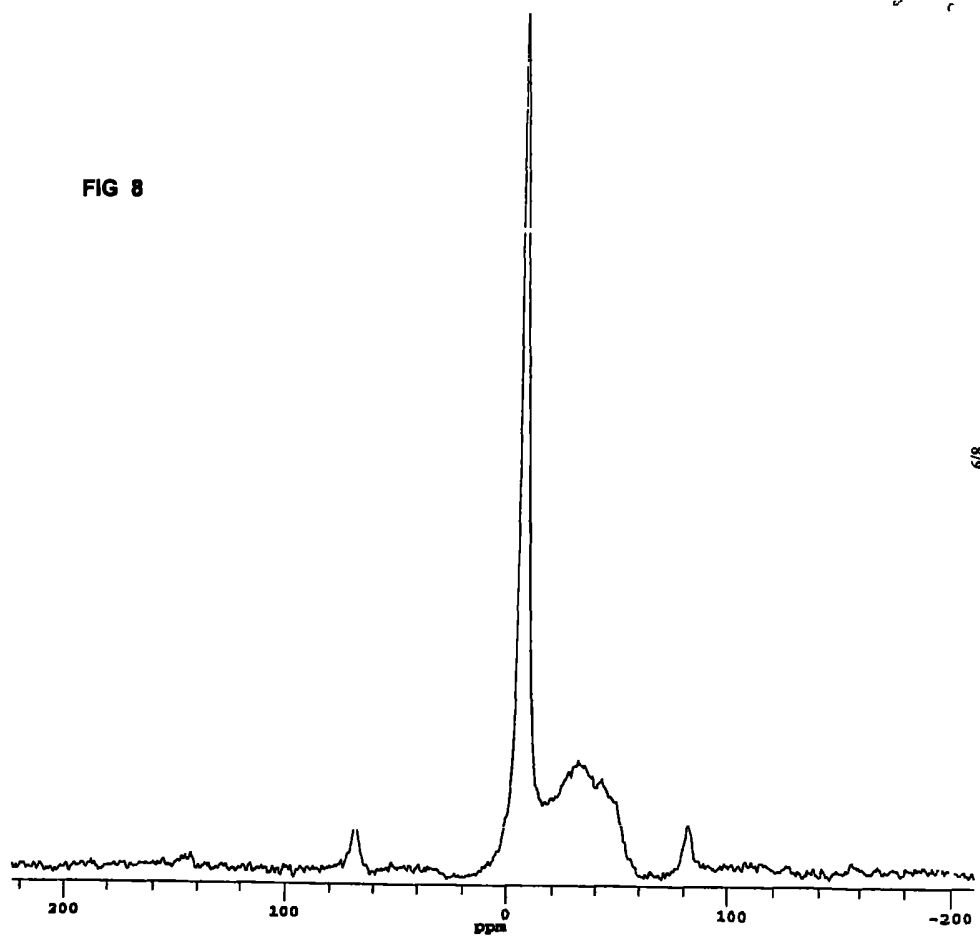
PCT/US2006/010603

FIG 7



[Handwritten signature]

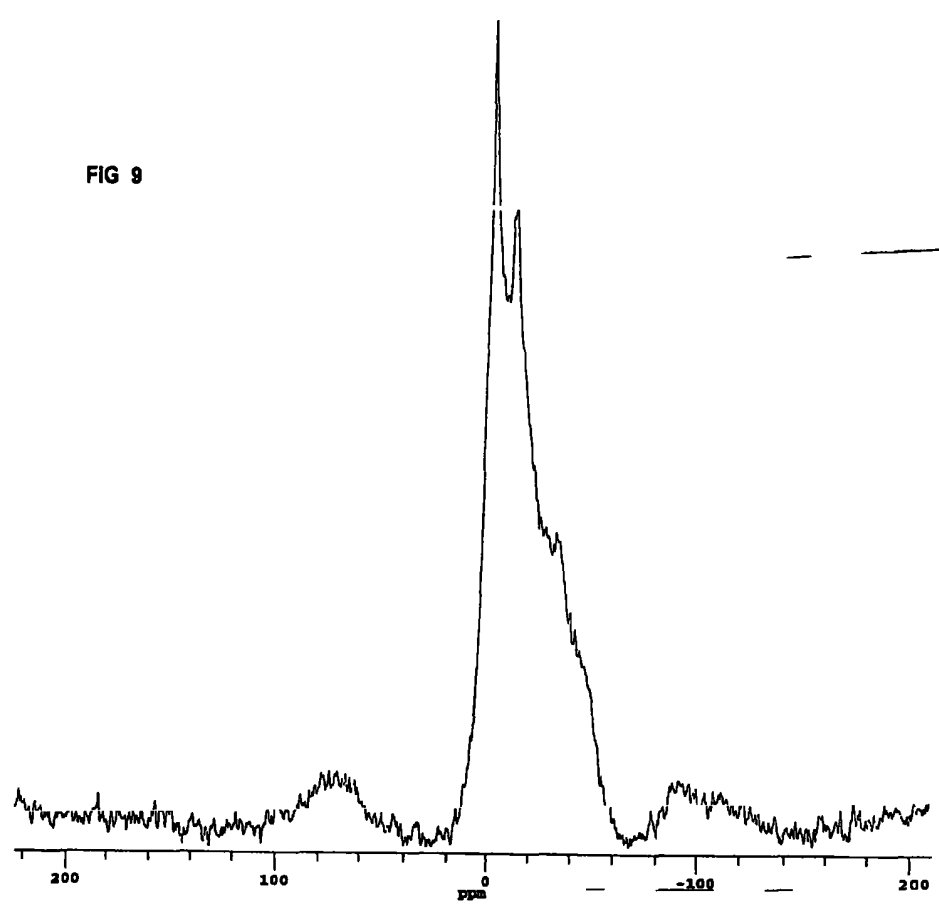
FIG 8



[Handwritten signature]

32

FIG 9



Composiciones Catalizadoras Que Comprenden Zeolita Unida A Metal
Fosfato Y Métodos Para Craquear Catalíticamente Hidrocarburos

Antecedentes

[0001] La presente invención se relaciona con catalizadores mejorados, y más específicamente a catalizadores de craqueo catalítico que comprenden zeolita y fosfato de metal que son particularmente selectivos para la producción de olefinas C3 y C4.

[0002] Los catalizadores y zeolitas que incluyen un componente de fósforo se describen en las siguientes referencias.

[0003] La Patente Estadounidense No. 3,354,096 describe zeolita que tiene contienen composiciones absorbente y catalizadores que contienen un agente de unión de fosfato para mejorar la resistencia física.

[0004] La patente Estadounidense No. 3,649,523 describe catalizadores de hidro craqueo que comprenden una zeolita y un matriz de gel de fosfato aluminio.

[0005] Las patentes Estadounidenses Nos. 4,454,241, 4,465,780, 4,498,975 y 4,504,382 describen catalizadores de zeolita que se preparan a partir de arcilla que se modifica adicionalmente por la adición de un compuesto fosfato para mejorar la actividad catalítica.

[0006] Las patentes Estadounidenses Nos. 4,567,152, 4,584,091, 4,629,717 y 4,692,236 describen catalizadores de craqueo catalíticos que contienen zeolita que incluyen que contiene alúmina.

[0007] La patente Estadounidense No. 4,605,637, 4,578,371, 4,724,063 y 4,839,319 describe zeolitas modificadas con fosfato aluminio y fósforo tal como tal como ZSM-5, Beta y y ultraestable que se utiliza en la preparación de composiciones catalíticas, que incluye catalizadores de craqueo catalítico.

[0008] La patente Estadounidense No. 4,765,884 y la patente Estadounidense No. 4,873,211 describen la preparación de catalizador de craqueo que consisten de una matriz de gel de fosfato alúmina precipitada.

[0009] La patente Estadounidense No. 5,194,412 describe preparar un catalizador de craqueo que contiene zeolita y un ligador de fosfato aluminio.

✎

RESUMEN DE LA INVENCION

[0010] Es un objeto de la presente invención suministrar composiciones catalíticas mejoradas, especialmente catalizadores de craqueo fluidizado, que comprenden una zeolita, fosfato de aluminio y fosfato de metal que están presentes en una cantidad suficiente para al menos una función como un ligador para la zeolita y el metal es diferente de aluminio.

[0011] También es un objeto de la presente invención suministrar composiciones catalíticas mejoradas que comprenden tamices no zeolíticos y fosfato de metal

que esta presente en una cantidad suficiente para esta para al menos un función como un ligador para el tamiz y en metales diferentes de aluminio.

[0012] Es un objeto adicional suministrar un método para preparar catalizadores de craqueo que contienen ligador de fosfato zeolitas-metal que son selectivos para la producción de oleofinas livianas, por ejemplo, olefinas C3 y C4, y adicionalmente, esa selectividad se mejora comparada con la actividad de catalizadores que no contienen tales ligadores.

[0013] Es aún un objeto adicional suministrar nuevos medios para manipular e influenciar más fácilmente los productos de olefina a partir de procesos de craqueo catalítico de hidrocarburos. Por ejemplo, los ligadores de fosfato aluminio descritos en la U.S. 5,194,412 y los catalizadores hechos a partir de estos ligadores han mostrado que son útiles en mejorar productos de olefina en tales procesos. Los nuevos ligadores de fosfatos de metal descritos aquí ofrecen elecciones adicionales para mejorar los productos de olefina, y los catalizadores que comprenden las modalidades preferidas del ligador de fosfato de metal de esta invención, por ejemplo, fosfato de hierro, mejora inesperadamente los productos con respecto a ciertas oleofinas.

[0014] Es todavía un objeto adicional suministrar un proceso FCC que es capaz de producir proporciones mayores de polietileno a butilenos.

[0015] Es todavía un objeto adicional suministrar un proceso FCC que es capaz de producir proporciones más bajas que de polietileno a butilenos

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0016] La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra un proceso adecuado para preparar el catalizador de la presente invención.

[0017] La Figura 2 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Fe) del Ejemplo 1 con picos en -6, -15, -32, -43, y -49 partes por millon (ppm) con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0018] La Figura 3 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Ca) del Ejemplo 2 con picos en 0, -11, -14, -32, y -43 ppm, con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0019] La Figura 4 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Ca) del Ejemplo 3 con picos en 0, -11, -14, -32, y -43 ppm, con pico en -32 a un sitio AlPO_4 .

[0020] La Figura 5 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Ca) del Ejemplo 4 con picos en 0, -11, -14, -32, y -43 ppm, con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0021] La Figura 6 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Al) del Ejemplo 5 con un pico en -32 ppm atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0022] La Figura 7 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Sr) del Ejemplo 6 con picos en 1, -9, -32, y -43 ppm, con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0023] La Figura 8 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (La) del Ejemplo 7 con picos en 0, -6, -32, y -43 ppm, con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

[0024] La Figura 9 es el espectro RMN ^{31}P de la muestra (Mg) del Ejemplo 8 con picos en -2, -11, -14, -32, y -43 ppm, con el pico -32 atribuido a un sitio AlPO_4 .

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0025] La composición catalizadora de esta invención comprende zeolita y un fosfato de metal que está presente en una cantidad suficiente para funcionar al menos como un ligador para la zeolita. Se ha encontrado que estas composiciones son catalizadores altamente activos adecuados para mejorar los productos de olefinas livianas cuando se craquean corrientes de alimentación de hidrocarburo.

[0026] Como se ilustra en la Figura 1, el catalizador de esta invención se puede preparar al mezclar en agua una sal de metal (1) que es diferente a una sal de aluminio, y una o más zeolitas o tamices (2), y luego agregar una fuente de fósforo (3), por ejemplo, ácido fosforito, y opcionalmente un componente de óxido inorgánico particulado finamente dividido (4), que incluye, pero no está limitado a, arcilla y alúmina. La suspensión resultante (5) puede ser procesada para obtener compuestos catalíticos unidos que tienen propiedades forma y tamaño deseados. La Figura 1 ilustra esquemáticamente el procesamiento de la suspensión resultante en un mezclador (6) y secador spray (8) para formar la composición catalizadora de unión.

[0027] En una modalidad para preparar el catalizador de la presente invención, se agrega zeolita (2) como un polvo a una solución de sal de metal acuoso (1) que es diferente a una sal de aluminio para formar una suspensión, que dicha suspensión se combina con solución de ácido fosfórico que sirve como la fuente de fósforo (3).

También es preferible agregar arcilla (4) a la suspensión. La suspensión resultante se somete entonces a condiciones de mezcla y molido de alto corte en (6) para obtener una suspensión de alimentación de secador de spray que luego se almacena en (7) y/o se seca en spray en (8). También es adecuado agregar polvo de sal de metal y polvo de zeolita a una solución de ácido fosfórico, y luego agregar agua adicional para formar la solución de sal de zeolita/fósforo/metal y suspensión (5) antes de agregar arcilla y mezclar en (6).

[0028] Las condiciones para agregar los componentes de mencionados anteriormente y procesar los mismos se seleccionan para formar el ligador de fosfato de metal deseado en forma adecuada para uso como un catalizador. Tales condiciones son bien conocidas. Por ejemplo, el pH de la mezcla resultante de zeolita, sal de metal, fósforo, y opcionalmente arcilla, otros óxidos inorgánicos, y agua se pueden hacer por tener un pH por debajo de 7 preferiblemente por debajo de 5 y más preferiblemente por debajo de 3. En ciertos casos, el pH mayor de 7 puede resultar en precipitar fosfato de metal fuera de la suspensión evitando por lo tanto que se forme ligador cuando se seca con spray.

[0029] Cuando se seca con spray la suspensión de (5) para formar el catalizador, es común secar con spray la suspensión en temperaturas de entradas/salida de gas de 300° a 400°C y 100° a 200°C, respectivamente. La suspensión se seca con spray típicamente tiene un rango de tamaño medio de partícula de 20 a 150 micrones y se mantiene típicamente en un recipiente de almacenamiento, por ejemplo, tal como (10) en la Figura 1 antes de uso.

[0030] Mientras se seca con rocío generalmente se utiliza para preparar catalizadores FCC, otras técnicas para formar/secar tal un peletizar y extruir se

pueden utilizar para preparar composiciones que son útiles en otros procesos catalíticos como hidrocraqueo, hidrotratamiento, isomerización, deserao, etc. Tales formas de catalizador se pueden utilizar en lechos fijos y/o aplicaciones de lechos móviles. Técnicas adecuadas para extruir y peletizar esas composiciones son bien conocidas por aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, la composición de alimentación en extrusor o peletizador generalmente es la misma como aquella para un secador por rociado, excepto que el contenido de una alimentación de secador por rociado generalmente es mayor que aquella pasta de alimentación para un extrusor.

[0031] Típicamente, el catalizador de esta invención tiene una superficie de, matriz total de menos de 100 m²/g, o más típicamente menos de 70 m²/g, según por medición por técnicas BET. Cuando un componente de matriz de óxido inorgánico poroso adicional, tal como sílice, alúmina, magnesia o geles o soles de sílice-alúmina, se agregan al catalizador, el componente de matriz de la invención puede tener un área de superficie de hasta 300 m²/g.

[0032] El catalizador de esta invención también se hace generalmente para poseer un índice de atrición Davison (DI) de 0 a 30, y preferiblemente de 0 a 20, y más preferiblemente 0 a 15 como se determina por el ensayo de índice de atrición Davison descrito como sigue.

[0033] Después de ser calcinado en un horno de mufla durante 2 horas a 538°C, una muestra de 0.7 gram de catalizador se selecciona para remover las partículas en el rango de tamaño de 0 a 20 micrones. Las partículas sobre 20 micrones se someten luego a 1 hora de ensayo en 1 analizador de tamaño de partícula Roller utilizando una copa de chorro de acero endurecido que tiene un orificio perforado

42

de precisión. Se utiliza un flujo de aire de 21 litros un minuto. El Índice Davison se calcula como sigue:

$$\text{Índice Davison} = \frac{\% \text{En peso 0-20 micrones de material formado durante ensayo}}{\text{Peso original 20 + fracción de micron}}$$

[0034] En general, los componentes selecciona APRA uso en los procesos anteriores deben ser aquello que no evitan invariablemente la formación del ligador de fosfato de metal mencionado anteriormente. El metal seleccionado para la sal de metal debe ser una que reaccione con un fuente de fósforo para formar un compuesto adecuado para funcionar o de otra forma servir como un ligador para zeolita. La sal de metal, y por supuesto la fuente de fósforo, se debe agregar en cantidades suficientes para preparar un ligador de fosfato de metal para la zeolita. Generalmente, la cantidad de fósforo debe ser suficiente para convertir todo el metal en la sal a fosfato y aluminio en la zeolita AlPO_4 . Para asegurar suficiente conversión, es usualmente deseable incluir 0.5 a 1.5% de exceso de ácido fosfórico cuando se utiliza ácido fosfórico como la fuente de fósforo. La cantidad de fuente de fósforo utilizada para hacer la invención también depende de si los materiales que contienen aluminios diferentes a zeolita y arcilla que están presentes en la composición. Grandes cantidades de fósforo se agregan típicamente cuando tales materiales que contienen alúmina están presentes.

[0035] Por "ligador" se significa un material que suministra la función de unión o de adhesión de varios componentes de la composición de catalizador, especialmente la zeolita, en una forma tal que la composición resultante no se

desintegra fácilmente o rompe durante un proceso de craqueo catalítico. El catalizador de esta invención es especialmente adecuado para uso como un catalizador FCC, y por lo tanto, es deseable para la composición de esta invención tener propiedades de atrición tal que la composición no se desintegra fácilmente bajo condiciones FCC convencionales. Para los propósitos de esta invención, es usualmente necesario para el fosfato de metal comprender al menos 3% en peso de la composición catalizadora, según se mide por la cantidad de óxido de metal en el fosfato de metal que utiliza ICP. Para los propósitos de esta invención los porcentajes de fosfato de metal reportados aquí se basan en porcentaje en peso del óxido correspondiente del metal según se mide utilizando técnicas ICP. Típicamente, la composición comprende el fosfato de metal en una cantidad que varía de 4 a 50% en peso y de la composición catalizadora, como se determina por la cantidad de óxido de metal correspondiente.

[0036] La sal de metal utilizada para hacer la invención puede ser nitrato de metal, cloruro u otras sales de metal solubles adecuadas. La sal de metal también puede ser una mezcla de dos o más sales de metal en donde los dos o más metales son capaces de formar fosfatos. En tales modalidades, se cree que una red interpenetrante de 2 más fosfatos se forman, con fosfatos que sirven como ligadores. La sal de metal se combina con una fuente de fósforo y zeolita en cantidades para obtener un M (es un catión) a proporción de PO_4 de 0.5 a 2.0 y preferiblemente 1 a 1.5, un pH por debajo de 7 u preferiblemente por debajo de 5, más preferiblemente por debajo de 3, y una concentración de sólido de 4 a 25% en peso como fosfato de metal. Generalmente, el metal se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de serie lantánido, que incluyen escandio, itrio, lantano, y metales de transición. Metales preferidos incluyen hierro (férico o ferroso son adecuados), lantano y calcio. En otras modalidades son

adecuados los metales de Grupo VIII. En general, la sal de metal esta usualmente en la forma de una solución de sal de metal cuando se combina con la zeolita. Sin embargo, como se menciona anteriormente, también es adecuado agregar la sal de metal como un polvo a la solución de ácido fosfórico y luego agregar después agua para ajustar la concentración de la sal de metal a los niveles deseados.

[0037] La fuente de fósforo debe estar en una forma que reaccionara finalmente con el metal mencionado anteriormente para formar un ligador de fosfato de metal. Por ejemplo, la fuente de fósforo en modalidades típicas debe ser una que permanezca soluble antes de ser secada por rociado. De otra forma, si la fuente de fósforo o sus precipitado de fosfato resultantes fuera de la solución anterior se secan al aire por rociado, estará no resultara en un ligador que se forma durante el secado por rociado. En modalidades típicas, la fuente de fósforo será ácido fosfórico. Otra fuente de fósforo adecuada es $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

[0038] La zeolita puede ser cualquier zeolita resistente a ácido, o una mezcla de dos o más zeolitas, que tienen una proporción molar de sílice a alúmina en exceso de aproximadamente 8 y preferiblemente de aproximadamente 12 a infinito. Zeolitas particularmente preferidas incluyen zeolita Beta, ZSM zeolitas tal como ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-20, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-50, zeolita Y ultraestable (USY), mordenita, MCM-22, MCM-49, MCM-56, y/o catión, por ejemplo, catión de tierras raras, derivados de intercambio de estos. La ZSM-5 es una zeolita particularmente preferida y se describe en la Patente Estadounidense No. 3,702,886. La Zeolita Beta se describe en la patente Estadounidense No. 3,308,069, y la zeolita Y ultraestable se describe en las patentes Estadounidenses Nos 3,293,192 y 3,449,070.

45

[0039] El ligador de esta invención también se puede utilizar para unir tamizas moleculares no zeolíticas, opcionalmente como mezclas con tamices zeolíticos mencionados anteriormente. Tamices no zeolíticos adecuados incluyen, pero no están limitados a, SAPO, AIPO, MCM-41, y mezclas de estos.

[0040] La zeolita y/o tamiz puede ser primero suspendida con agua antes de agregar la sal de metal. La zeolita y/o tamiz también se puede agregar como un polvo a ácido fosfórico o una solución de sal de metal.

[0041] Mientras la arcilla, tal como arcilla de caolín tiene una área de superficie de aproximadamente 2 a 50 m²/g, es opcional, es preferiblemente incluida como un componente de catalizador designada para los procesos FCC. El catalizador de esta invención también puede comprender componentes de óxido inorgánico finamente divididos adicionales tal como otros tipos de arcilla, sílice, alúmina, geles y sales de sílice-alúmina. Otros componentes opcionales adecuados incluyen itria, lantana, ceria, neodimia, samaria, europia, gadolinia, titanía, zirconia, praseodimia y mezclas de estos. Cuando se utiliza, los materiales de adición se utilizan en una cantidad que no afecta en forma adversa significativa el desempeño de la composición para producir olefinas de acuerdo con las condiciones FCC la conversión de alimentación de hidrocarburo o rendimiento del producto. Cantidades típicas de materiales adicionales que pueden estar presentes en la invención varían de 0 aproximadamente 25% en peso de la composición total.

[0042] El catalizador también pueden comprender ligadores en adición al fosfato de metal mencionado anteriormente. Por ejemplo, se pueden agregar materiales a la mezcla en un mezclador (6) de la Figura 1 de tal forma que un segundo ligar se

45

forma en adición al ligador de fosfato de metal. Ligadores adicionales adecuados incluyen, pero no están limitados a, alúmina coloidal, sílice coloidal, silicato de aluminio coloidal, y fosfato de aluminio tal como ligadores de fosfato aluminio descritos en la U.S. 5,194,412. Con respecto a la preparación de un segundo ligador de fosfato aluminio, los precursores de ligador de fosfato aluminio se agregan al mezclador (6) y las formas de ligador de fosfato aluminio en aproximadamente al mismo tiempo como el ligador de fosfato de metal se describen aquí. Los ligadores basados en coloides se forman generalmente al agregar las dispersiones coloidales a la mezcla en (6).

[0043] El fosfato de metal formado durante las etapas de procesamiento (6) a (8) de la Figura 1 se establece como un ligador cuando la composición se expone a temperaturas de al menos 200°C. por lo tanto el ligador de esta invención se forma típicamente al calcinar el procesado, por ejemplo, rociado con spray, composición a temperatura de al menos 200°C, y preferiblemente en una temperatura en el rango de 400° a 800°C. La formación de ligador de fosfato de metal se puede confirmar por la presencia de un enlace de metal-fosfato como se muestra en un análisis RMN que corre bajo condiciones descritas adelante. En modalidades típicas de la invención, la composición de catalizador se calcina después de secado por rociado y antes que se utilice el catalizador, por ejemplo, como se ilustra en (9) en la Figura 1. En ciertas otras modalidades, sin embargo, la composición puede ser calcinada antes de ser usada. En aquellas modalidades el ligador de fosfato de metal se establece cuando este se expone a temperaturas que prevalecen durante el proceso catalítico, y cualquier proceso de regeneración catalítica posterior. Sin embargo, se debe tomar precaución normalmente para evitar exponer una composición no calcinada al agua antes del uso. La exposición de estas

modalidades a cantidades significativas de agua antes del uso conducirá probablemente a desintegración significativa de la composición.

[0044] En modalidades típicas, la composición de catalizador contiene relativamente cantidades pequeñas de fosfato de aluminio, es decir con respecto de si se emplea un segundo ligador que comprende fosfato de aluminio. En modalidades típicas, la composición contiene zeolitas que contienen alúmina y sílice, y se considera que durante la fabricación de la invención, la zeolita se desalúmina y la alúmina resultante reaccionara con el fósforo con la fuente del fósforo para formar fosfato de aluminio. La cantidad de aluminio fosfato presente depende por lo tanto de cuanto aluminio esta presente en la zeolita. Por ejemplo, las composiciones de esta invención que contienen zeolitas de proporción sílice alúmina bajo puede contener más fosfato aluminio bajo que las modalidades que contienen zeolitas de proporción relativamente alta de sílice alúmina. La alúmina también puede estar presente en ligadores opcionales y/o aditivos, por ejemplo, alúmina coloidal, y alúmina en estos materiales también puede proporcionar fuente de aluminio para formar fosfato aluminio. A menos que se agregue como un ligador secundario o tamiz, la cantidad de fosfato de aluminio generalmente será menor que la cantidad de ligador de fosfato de metal presente en la composición catalizadora. En modalidades típicas, el catalizador contiene menos del 10% en peso de fosfato de aluminio. De hecho, en ciertas modalidades en donde se utilizan tamices no zeolíticos, y no existen ligadores diferentes al fosfato de metal mencionado anteriormente, la cantidad de fosfato aluminio puede ser esencialmente 0.

[0045] Una composición catalizadora típica preparada para uso en procesos FCC incluirá el siguiente rango de ingrediente:

Fosfato de metal	4 a 50 % en peso
(Medido Como Oxido De Metal)	.
Zeolita y	2 a 80 % en peso
Tamiz Molecular Opcional.	
Solidó Inorgánico Opcional	0 a 88 % en peso

[0046] Catalizadores FCC preferidos de acuerdo con esta invención contiene de aproximadamente 5 a 60% en peso de ZSM 5, 0 a 78 % en peso de caolin, y 4 a 40 % en peso de fosfato de metal.

[0047] El catalizador se puede utilizar en una unidad FCC convencional en donde el catalizador se reacciona con una materia prima de hidrocarburo a 400° a 700°C, y regenerado en 500° a 850°C, par remover el coque. La materia prima para tales procesos incluye, pero no está limitado a, gas-oil, aceite residual y mezclas de estos que puede contener hasta 10% en peso de Carbono Conradson y 0-500 ppm Ni & V. la cantidad de metales depende del tipo de alimentación y otros procesos que se han ejecutado sobre la materia prima antes de procesar la alimentación con la composición de esta invención.

[0048] El catalizador también se puede en lechos fijos y mover los procesos de craqueo catalítico de lechos. Los catalizadores para estos procesos están en la forma generalmente de extrudado o pelet, y aquellos catalizadores típicamente tiene parámetros de magnitud de 0.5 a 1.5 mm diámetro a 2-5 mm de longitud.

[0049] La cantidad de olefinas producidas y la proporción de olefinas específicas producidas dependerá de un número de factores, que incluyen pero no están

limitados a, el tipo y contenidos de metales de la alimentación que se procesa, la temperatura de craqueo, la cantidad de olefinas que producen aditivos utilizado, y el tipo de unidad de craqueo, por ejemplo, FCC versus unidad de craqueo catalítico profunda (DCC). Basado en los productos de craqueo de una Davison Circulating Riser, la corriente de producto de craqueo anticipada obtenida, utilizando estos catalizadores preferidos, contendrá típicamente de 8 a 40% en peso de olefinas C3 y C4.

[0050] La invención también se puede utilizar en áreas externas de craqueo catalítico, especialmente aquellas composiciones de la invención que comprenden tamices no zeolíticos que se utilizan típicamente en procesos de purificación. La composición para aquellas aplicaciones también puede estar en la forma de partículas, extrudados y/o pelets.

[0051] Habiendo descrito los aspectos básicos de la invención, los siguientes ejemplos se dan únicamente para ilustrar las modalidades preferidas de la invención y no están destinados a limitar en ninguna las reivindicaciones adjuntas aquí.

EJEMPLOS

Ejemplo 1- Preparación De Una Zeolita Que Se Une Al Fosfato Férrico

[0052] Se disuelve 1690 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7000 H_2O . a esta solución acuosa se agrega 2000 g ZSM-5 (la cantidad de ZSM 5 en este ejemplo reportadas en los ejemplos que siguen se reporta sobre una base seca). La suspensión resultante se mezcla y se calienta a 8°C durante una hora. 856 g de ácido fosfórico se

agrega luego y se agita. 1880 g de arcilla de caolín (la cantidad de arcilla en este ejemplo y las cantidades reportadas en los ejemplos que siguen se reportan sobre una base seca) se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele en molinos Drais. El pH de la solución es 0.03. La suspensión molida resultante se seca por rocío luego en una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rocío se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño promedio de partículas (media), densidad promedio de masa, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra preparada de acuerdo con este ejemplo 1 también se somete a análisis por resonancia magnética nuclear para confirmar la formación del fosfato de metal. Los resultados aparecen en la Figura 2. Las condiciones para correr el RMN para este ejemplo y aquellos descritos aquí son como sigue. Se desarrollan experimentos de resonancia magnética nuclear (RMN) ^{31}P en un espectrómetro de estado sólido de 400 MHz de Chemagnetics Infinity (campo magnético 9.4T) que opera en una frecuencia de resonancia de 161.825 MHz. Una sonda de lápiz de Chemagnetics de 4 mm se utiliza para adquirir todos los datos. Las muestras se centrifugan en 12 KHz. Las muestras se referencia para una solución externa de 85% H_3PO_4 . Todos los datos se adquieren utilizando una secuencia de desintegración bloch. Una longitud de pulso de 4 μs y un retraso de del ciclo de 30 segundo se utiliza para todas las muestras. Se desarrollan ciento veinte ocho (128) adquisiciones en todas las muestras excepto FePO_4 en este Ejemplo 1 para el cual las 8000 adquisiciones se desarrollan. Se aplica Transformación Fourier a todos los datos de tiempo para obtener el espectro exhibido.

Ejemplo 2-preparación de una zeolita de unión de fosfato de calcio

[0053] Se disuelve 1180 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 5800 g de H_2O . a esta solución se agrega 1180 g ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y calienta a 80°C durante una hora. Se agrega luego 807 g de ácido fosfórico y se agita. 1666 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la suspensión fue de 0.55. La suspensión molida resultante se seca por rocío a una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C , respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rocío se calcinan luego a 40 minutos en 593°C en una mufla lab. El contenido de los catalizadores preparados en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (medio), promedio de densidad de masa, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas EN EL Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 3.

Ejemplo 3-Preparación De Una Zeolita De Unión De Fosfato De Calcio (12% de Ácido Fosfórico)

[0054] Ejemplo 2 se repite, pero con una solución de ácido fosfórico ligeramente menos concentrada. Más particularmente, 1311 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en 7000 g de H_2O . A esta solución se agrega 2000 g ZSM-5. la suspensión resultante se mezcla y se calienta a 80°C durante una hora. Se agrega luego 828 g ácido fosfórico y se agita. 1900 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH

de la suspensión fue de 0.10. La suspensión molida resultante se seca por rocío en una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. La partícula de catalizador secada por rociado se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este Ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (media), promedio de densidad de masa, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 4

Ejemplo 4-preparación de una zeolita de unión de fosfato de calcio (7.7% de ácido fosfórico)

[0055] El ejemplo 2 se repite excepto la concentración de ácido fosfórico que se reduce significativamente al 7.7%. más particularmente, 656 g $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se disuelve en 6268 g de H_2O . A esta solución se agrega 200 g de ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y se calienta a 8°C durante una hora. Luego se agrega 531g de ácido fosfórico y se agita. 2365 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la solución fue de 1.41. La suspensión molida resultante se seca luego por rocío en una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rocío se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de catalizador, tal como tamaño de partícula promedio (media),

densidad de masa promedio, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 5.

Ejemplo 5(Comparación)-Preparación De Una Zeolita De Unión A Fosfato Aluminio

[0056] Se disuelve 1184 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5676 g de H_2O . A esta solución se agrega 2000 g ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y calienta a 80°C durante una hora. 725 g de ácido fosfórico se agrega luego y se agita. 2225 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la suspensión es de 1.24. La suspensión molida resultante se seca luego por rocío de una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C , respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rocío se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (media) densidad de masa promedio, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 6.

Ejemplo 6-Preparación De Una Zeolita De Unión De Fosfato Estroncio

[0057] 1072 g de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disuelve en 5800 g de H_2O . A esta solución se agrega 1666 g ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y calienta a 80°C durante una hora. 1166 g de ácido fosfórico se agrega luego y se agita. 1746 g de

374

arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la suspensión es de 0.26. La suspensión molida resultante se seca luego por rocío de una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rociado se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (media), densidad de masa promedio, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 7.

Ejemplo 7- Preparación De Una Zeolita Unida a Fosfato Lantano

[0058] Se disuelve 1140 g de $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 7000 g de H_2O . A esta solución se agrega 2000 g ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y calienta a 80°C durante una hora. Se agrega 545 g de ácido fosfórico y se agita. 2105 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la suspensión es de 0.18. La suspensión molida resultante se seca luego por rocío de una temperatura de entrada y una temperatura de salida de 399°C y 149°C, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rociado se calcinan luego durante 40 minutos a 593°C en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (media), densidad de masa promedio, etc., se suministran en la Tabla 1

adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 8.

Ejemplo 8- Preparación De Una Zeolita Unida a Fosfato Magnesio

[0059] Se disuelve 1261 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ en 5625 g de H_2O . A esta solución se agrega 2000 g ZSM-5. La suspensión resultante se mezcla y calienta a $80^\circ C$ durante una hora. 649 g de ácido fosfórico se agrega luego y se agita. 2280 g de arcilla se agrega a la suspensión y se mezcla durante 5 minutos antes de moler la suspensión. La suspensión se muele. El pH de la suspensión es de 1.22. La suspensión molida resultante se seca luego por rociado de una temperatura de entrada y una temperatura de salida de $399^\circ C$ y $149^\circ C$, respectivamente para formar partículas que tienen un tamaño de partícula medio reportado en la Tabla 1. Las partículas de catalizador secadas por rociado se calcinan luego durante 40 minutos a $593^\circ C$ en una mufla lab. El contenido del catalizador preparado en este ejemplo y varias propiedades de los catalizadores, tal como tamaño de partícula promedio (media), densidad de masa promedio, etc., se suministran en la Tabla 1 adelante. La muestra también se somete a análisis RMN de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1. Los resultados aparecen en la Figura 9.

Ejemplo 9-Productos De Olefina Obtenidos Utilizando La Invención

[0060] Cada uno de los catalizadores preparados en el Ejemplo 1-8, y dos catalizadores disponibles comercialmente, se ensayan para producción de olefina en un Davison Circulating Riser que se diseña para simular las condiciones de una unidad FCC convencional. La descripción y operación del PCR se ha publicado en los siguientes documentos: G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey,

56

"Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J S Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8

[0061] Los catalizadores inventivos se ensayan con catalizadores basados en faujasita convencional, es decir, catalizador Aurora 168 LLIM. Cada uno de los catalizadores descritos en los Ejemplos 1-8 se mezclan con el producto Aurora mencionado anteriormente en un nivel de 8% en peso. estas mezclas se comparan contra el mismo producto Aurora sin la invención, así como también se comparan contra el producto Aurora que contiene 8 % en peso del catalizador OlefinsUltra™, un catalizador de olefinas disponibles comercialmente de W R. Grace & Co.-Dom Todos los catalizadores se evaporan en un lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C bajo 100% de atmósfera de vapor antes de evaluación La temperatura del reactor/pelador del DCR fue de 521°C. El generador se opera a 704°C y se quema completo con 1% de O₂. la alimentación se calienta entre 149°C y 371°C para obtener diferentes conversiones. La alimentación utilizada tiene propiedades indicadas en la Tabla 2 adelante. Los resultados de los números de octano se generan utilizando análisis de G-Con™, que se ha descrito en "Fluid Catalytic Cracking": Science and Technology, Vol. 76, p 279, Ed. Mageland Mitchell.

[0062] Los resultados interpolados del ensayo DCR se suministran en la Tabla 3 adelante. Los parámetros marcados con asteriscos dobles (**) son aquellos utilizados para medir el desempeño de los catalizadores con relación a la

57

producción de olefinas livianas. Se muestra que las composiciones de catalizador de esta invención suministran composiciones adicionales para hacer olefinas y en al menos una modalidad (Ejemplo 1), suministra un catalizador que tiene producción mejorada comparada con catalizadores estándar (Aurora), un catalizador de olefinas disponibles comercialmente (Olefins Ultra) y un catalizador de fosfato de aluminio hecho de acuerdo con patente Estadounidense 5,194,412 (Ejemplo 5).

[0063] Los resultados RON adelante también indica en que un refinador puede utilizar la invención para manipular y/o mejorar los productos olefina y al mismo tiempo producir gasolina de mayor octano, a pesar de productos de gasolina más bajos.

[0064] La Tabla 3 adelante también incluye una lista producción de otros productos a partir de craqueo de materia prima de hidrocarburo. Los productos reportados se obtienen utilizando cromatografía de gas.

Tabla 1

EJEMPLO	Comparación	1	2	3	4	5	6	7	8
	Comparación	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5	40% ZSM5
		10% P205	10% CaO	10% CaO	5% CaO	5% Al2O3	10% SiO2	10% La2O3	5% MnO
		(TiO2)	(CaO)	(CaO)	(CaO)	(Al2O3)	(CaO)	(La2O3)	(MnO)
		11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C	11% @ 10C
		ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA	ALUMINA
		(P205)	(P205)	(P205)	(P205)	(P205)	(P205)	(P205)	(P205)
		37.6% Arcilla	37.6% Arcilla	37.6% Arcilla	47.3% Arcilla	44.3% Arcilla	41.9% Arcilla	42.1% Arcilla	43.6% Arcilla
Al2O3	27	18.1	18.4	18.4	22	16.2	20.1	20.2	21.9
MnO	0.07	0.11	0.14	0.13	0.1	0.1	0.13	0.11	0.12
MnO	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
CaO	0.07	0.11	0.09	0.06	0.04	0.14	0.11	0.11	0.04
SiO2							0.18		
P205	0.39	10.42	0.36	0.4	0.71	0.71	0.67	1.19	0.72
La2O3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.19	0.01
P205	11.6	12.32	12.20	12.01	7.69	10.24	0.92	0.99	0.26
APS*	73	64	81	77	74	65	66	64	64
ABD*	0.99	0.73	0.64	0.63	0.64	0.7	0.67	0.66	0.71
DA	3	10	2	3	3	7	12	5	9
SSA*	122	112	121	119	121	123	121	121	122
MSA*	24	17	23	24	22	19	20	21	22
TSA	144	130	154	153	152	144	150	165	147
S.H. @ 150°C Vapor									
TSA	150	121	132	128	124	117	144	145	89

¹ Aditivos de olefinas Ultra™ no contienen un fosfato de metal como se define aquí y esta disponible comercialmente de W R Grace & Co Conn

² Arcilla Natka

³ Oxido de estroncio se mide solo para la muestra l Ejemplo 6

⁴ APS = tamaño de partícula medio segun se mide por Malvern Mastersizer S

⁵ ABD = densidad masa promedio

⁶ Índice de Atrcion Davison medido como se describió anteriormente

⁷ Área de superficie de zeolita que se determina por t lote

⁸ Área de superficie matriz como se mide por t lote

⁹ Área de superficie total como se mide por BET

Tabla 2							
Destilacion Simulada Volumen % °F							
API C a edad @ 60 °F	25 °F		ppm	C		25	307
Gravedad Especifica @ 60 F	0 9012		Ca ppm	0		5	513
Punto de Anilina °F	196		Mg ppm	0		10	607
Sulfuro % en peso	0 396		Zn ppm	0		20	691
Total Nitrogeno % en peso	0 12		P ppm	0		30	740
Nitrógeno Básico % en peso	0 05		Pb ppm	0		40	782
Carbón Coradson % en peso	0 68		Cr ppm	0		50	818
Ni ppm	0 4		Mn ppm	0		60	859
V ppm	0 5		Sb ppm	0		70	904
Fe ppm	4		Ba ppm	0 1		80	959
Cu ppm	0		K ppm	0		90	1034
Na ppm	1 2					95	1103
Índice Refractivo	1 5026					FTB	1257
Peso Molecular Promedio	406					PCT	99 3
% Carbonos de Anillo Aromáticos Ca	18 9						
% Carbonos Parafínicos Cp	63 6						
Carbonos Nafténicos Cn	17 4						
Factor K	11 94						

60

Tabla 3

	Comparación #1	Comparación #2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Composición de Catalizador (% en peso) ¹⁰	AuroraTM 168LLIM11 (100%)	Olefinas UltraTM (8%)	Ej 1 (8%)	Ej 2 (8%)	Ej 3 (8%)	Ej 4 (8%)	Ej 5 (8%)	Ej 6 (8%)	Ej 7 (8%)	Ej 8 (8%)
Conversión	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
Actividad	7 07	7 62	7 32	7 79	7 11	7 64	7 48	7 39	7 08	7 29
% en peso P_{ad_2} H ₂	0 03	0 03	0 05	0 03	0 04	0 03	0 03	0 03	0 05	0 03
CI + % en peso C2	2 07	2 18	2 23	2 04	2 11	2 03	2 04	1 99	2 05	1 98
% en peso C2	0 63	0 52	0 47	0 52	0 55	0 53	0 51	0 52	0 51	0 54
% en peso = ** C2	0 69	0 99	1 14	0 85	0 85	0 81	0 87	0 78	0 88	n
% en peso Total C3	4 87	9 56	10 65	8 75	8 31	8 24	8 67	7 91	9 03	7 25
% en peso C3	4 25	8 75	9 80	8 01	7 57	7 52	7 92	7 20	8 29	6 57
% en peso Total C4	9 14	12 82	13 28	12 93	12 58	12 51	12 40	12 09	12 92	11 87
% en peso iC4	1 81	2 37	2 35	2 23	2 29	2 20	2 27	2 26	2 29	2 16
% en peso nC4	0 41	0 49	0 50	0 46	0 47	0 45	0 47	0 46	0 47	0 45
% en peso = Total C4	6 90	9 98	10 55	10 30	9 74	9 83	9 77	9 56	10 26	9 23
% en peso = C4	1 36	1 84	1 93	1 87	1 78	1 80	1 78	1 77	1 84	1 69
% en peso = iC4	2 39	3 89	4 09	3 97	3 67	3 76	3 73	3 64	3 95	3 45
% en peso = tC4	1 75	2 39	2 56	2 51	2 44	2 40	2 40	2 35	2 56	2 32
% en peso = cC4	1 32	1 81	1 92	1 90	1 79	1 82	1 80	1 75	1 85	1 70
% en peso Gasolina	51 76	43 00	40 84	43 80	45 09	44 90	44 41	45 54	43 62	46 62
% en peso G Con P	3 44	3 47	3 57	3 39	3 38	3 39	3 47	3 39	3 49	3 36
% en peso G Con I	20 07	16 24	15 45	16 23	17 07	17 03	16 88	17 51	16 88	18 07
% en peso G Con A	29 99	34 04	35 45	32 30	32 65	32 12	33 10	32 34	33 16	32 00
% en peso G Con N	11 98	10 11	10 12	10 00	10 15	10 36	10 62	10 51	10 35	10 94
% en peso G Con O	34 94	36 36	36 03	38 58	37 71	37 53	36 75	36 63	36 54	36 59
* G Con RON EST	92 19	94 09	94 21	94 08	93 89	93 77	93 66	93 67	93 65	93 31
* G Con MON EST	78 56	79 75	79 87	79 62	79 56	79 45	79 54	79 36	79 41	79 24
% en peso LCO	22 29	21 66	21 53	21 61	21 49	21 70	21 76	21 56	21 96	21 86
% en peso Inferiores	7 71	8 34	8 47	8 39	8 51	8 30	8 24	8 44	8 04	8 14
% en peso Coque	2 21	2 42	2 59	2 32	2 32	2 32	2 31	2 31	2 34	2 40
C3 =/C4=	0 62	0 88	0 93	0 78	0 78	0 77	0 81	0 75	0 81	0 71

98

- ¹⁰ Indica la cantidad de component listado basado en la composición de catalizador total. El primer ejemplo de comparación comprende 100% de catalizador Aurora 168 LLIM. Para los ejemplos restantes los ejemplos catalizador Olefins Ultra y catalizadores de Exam 1-8 cada uno se mezclan separadamente con catalizadores Aurora en una cantidad de 8% en peso de la composición total y el 92% restantes es el catalizador Aurora mencionado anteriormente.
- ¹¹ El catalizador Aurora™ 1168 LLIM no contiene ligador de fosfato de metal como se describe aquí y está disponible comercialmente de W R Grace & Co. Conn.

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es

1. Una composición de catalizador que comprende
 - (a) zeolita,
 - (b) fosfato de aluminio, y
 - (c) fosfato de metal presente en una cantidad suficiente para que el fosfato de metal funcione al menos como un ligador para la zeolita y el metal es diferente de aluminio.
2. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de la serie lantánido, escandio, itrio, lantano, y metales de transición.
3. Una composición catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de hierro, lantano y calcio.
4. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos 5% en peso del fosfato de metal según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición.
5. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 4% a aproximadamente 50% en peso del

fosfato de metal como se mide por la cantidad de oxido correspondiente de metal presente en la composición.

- 6 Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende adicionalmente un miembro del Grupo consiste de arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, itria, lantana, ceria, neodimia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, paraseodimia y mezclas de estos
7. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la zeolita (a) se selecciona de ZSM-5, beta zeolita, mordenita, ferrierita y cualquier otra zeolita que tiene una proporción molar de sílice a alúmina de doce o mayor.
8. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la zeolita es ZSM-5.
- 9 Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la zeolita es ZSM-5.
10. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 3 en donde la zeolita es ZSM-5.
11. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 4 en donde la zeolita es ZSM-5.
12. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en donde la zeolita es ZSM-5.

13. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 6 en donde la zeolita es ZSM-5.
14. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición es particulada y fluidizable.
15. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la catalizador tiene un tamaño de partícula medio en el rango de 20 a 150 micrones.
16. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición esta en la forma de un extrudado o pelet.
17. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición tiene un Índice de Atrición Davison en el rango de 0 a aproximadamente 30.
18. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición tiene un Índice de Atrición Davison en el rango de 0 a aproximadamente 20.
19. Una composición de catalizador que comprende
 - (a) zeolita,
 - (b) fosfato de metal presente en una cantidad suficiente para que funcione el fosfato de metal al menos como un ligador para la zeolita y el metal es diferente de aluminio, en donde el fosfato de metal comprende al menos

5% en peso de la composición catalizadora según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal.

20. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde el metal se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de la serie lantánido, escandio, itrio, lantano, y metales de transición.
21. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde el metal se selecciona del grupo que consiste de hierro, lantano y calcio.
22. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende adicionalmente un miembro del Grupo que consiste de arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, itria, lantano, ceria, neodimia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, paraseodimia y mezclas de estos.
23. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde la zeolita se selecciona de ZSM-5, mordenita, ferrierita y cualquier otra zeolita que tiene una proporción molar de sílice a alúmina de doce o mayor.
24. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 19 en donde la zeolita es ZSM-5.
25. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 en donde la zeolita es ZSM-5.

26. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 21 en donde la zeolita es ZSM-5.
27. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 22 en donde la zeolita es ZSM-5.
28. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 que comprende aproximadamente 4% a aproximadamente 50% en peso del fosfato de metal según se mide por la cantidad de óxido correspondiente del metal presente en la composición.
29. Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 28 en donde la zeolita es ZSM-5.
30. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde la composición es particulada y fluidizable.
31. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 30 en donde el catalizador tiene un tamaño medio de partícula en el rango de 40 a 150 micrones
32. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde la composición tiene un Índice de Atrición Davison en el rango de 0 a aproximadamente 30.

33. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 19 en donde la composición tiene un Índice de Atrición Davison en el rango de 0 a aproximadamente 30.

34. Un método para craqueo catalítico de hidrocarburos que comprende hacer reaccionar un hidrocarburo bajo condiciones de craqueo catalítico en la presencia de un catalizador que comprende

(a) zeolita,

(b) fosfato de aluminio,

(c) fosfato de metal presente en una cantidad suficiente para al menos funcionar como un ligador para la zeolita y el metal es diferente de aluminio.

35. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, series lantánido y metales de Grupo VIII.

36. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de hierro, lantano y calcio.

37. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde la catalizador comprende al menos 5% en peso del fosfato de metal según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición.

38. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el catalizador comprende aproximadamente 4% a aproximadamente 50% en peso del fosfato de metal según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición.
39. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde la zeolita (a) se selecciona de ZSM-5, mordenita, ferrierita y cualquier otra zeolita que tiene una proporción molar de sílice a alúmina de doce o mayor.
40. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde la zeolita es ZSM-5.
41. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de las series de lantánido, hierro e hidrocarburos craqueados producidos por el método tienen productos de propileno mejorados según se mide por la proporción C_3/C_4 comparada con una composición catalizadora que no comprende el ligador de fosfato de metal.
42. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA e hidrocarburos craqueados producidos por el método tienen productos de butileno mejorados según se mide por la proporción C_3/C_4 comparada con una composición catalizadora que no comprende el ligador de fosfato de metal.

43. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el método de craqueo catalítico se fluidiza y la composición catalizadora tiene un tamaño de partícula medio en el rango de 40 a aproximadamente 150 micrones.
44. Un método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el método es un proceso de craqueo catalítico de lecho fijo y la composición de catalizador está en la forma de un extrudado.
45. El método de acuerdo con la reivindicación 34 en donde el método es un proceso de craqueo catalítico de lecho móvil y la composición de catalizador está en la forma de un extrudado.
46. un método para elaborar una composición catalizadora, el método comprende
- (a) combinar una fuente de metal, diferente de aluminio, con zeolita
 - (b) agregar ácido fosfórico a (a)
 - (c) procesar (b) bajo condiciones suficientes para producir una composición de unión que comprende zeolita, y un fosfato del metal de (a) en donde el fosfato de metal está presente en una cantidad suficiente para funcionar al menos como un ligador para la zeolita.
47. Un método de acuerdo con la reivindicación 46 en donde el metal de (a) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de la serie lantánido, escandio, itrio, lantano, y metales de transición.

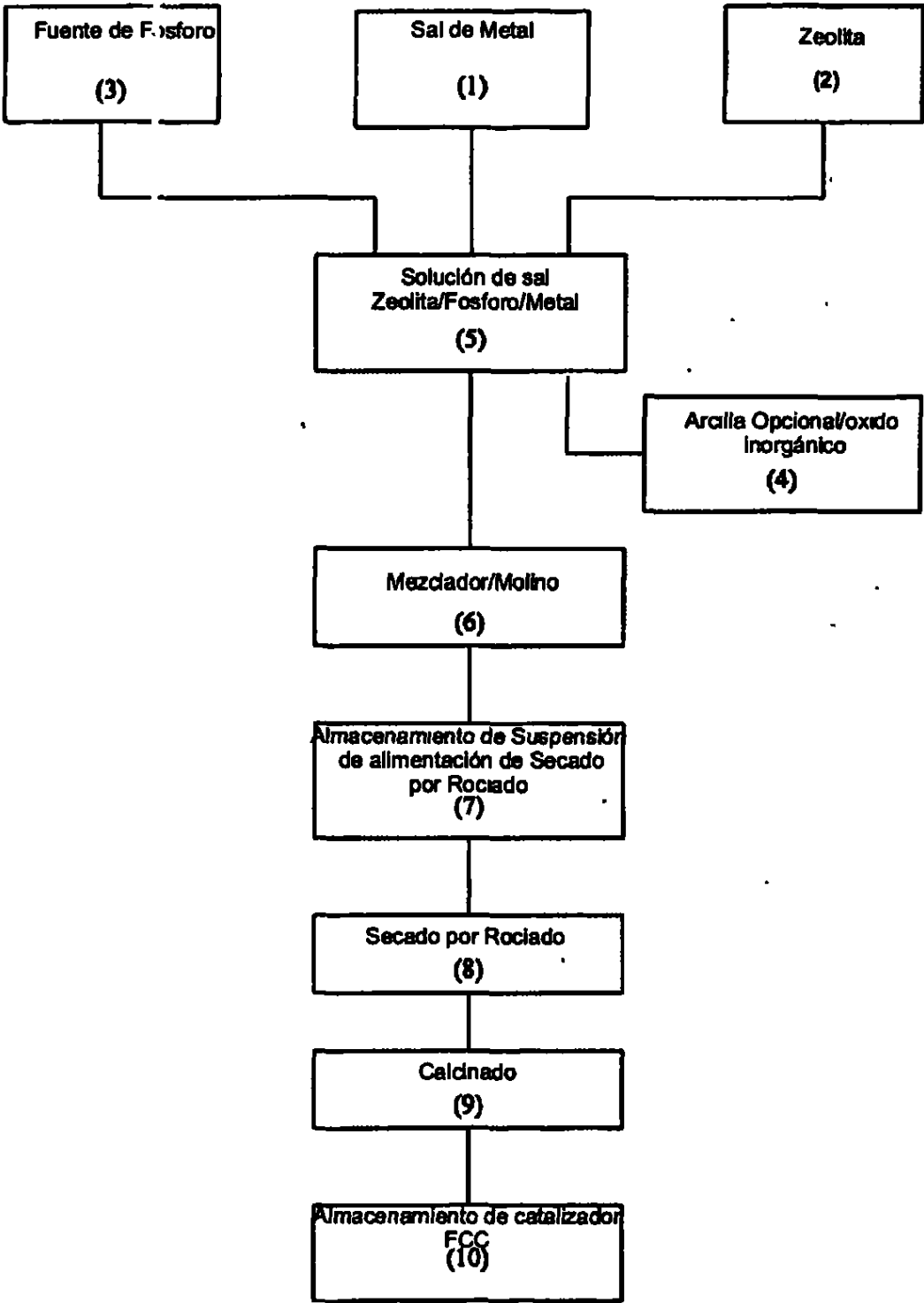
48. Un método de acuerdo con la reivindicación 46 en donde la composición de catalizador comprende al menos 5% en peso del fosfato de metal de (a) según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición.
49. Un método de acuerdo con la reivindicación 46 en donde la fuente de metal está en la forma de una sal de metal.
50. Una composición que comprende un tamiz molecular no zeolítico, y (b) fosfato de metal presente en una cantidad suficiente para que el fosfato de metal funcione al menos como un ligador para el tamiz no zeolítico y el metal es diferente de aluminio.
51. Una composición de acuerdo con la reivindicación 50 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de la serie lantánido, escandio, itrio, lantano, y metales de transición.
52. Una composición de acuerdo con reivindicación 50 en donde el tamiz molecular no zeolítico (a) se selecciona del grupo que consiste de SAPO, AIPO, y MCM-41.

21

Resumen

Una composición catalizadora que comprende ligador de fosfato de metal y zeolita se puede utilizar para mejorar producto de olefina durante procesos de craqueo de hidrocarburo. La composición comprende típica y adicionalmente fosfato de aluminio, y el metal de metal es un metal diferente de aluminio. Dependiendo del metal escogido, los productos de isobutileno y propilenos mejorados en procesos de craqueo catalítico se pueden obtener comparados con catalizadores que no contienen tales ligadores de fosfato de metal. El catalizador puede comprender también tamices moleculares no zeolíticos, haciendo por lo tanto la composición adecuada para uso en áreas externas de craqueo catalítico, por ejemplo, aplicaciones de purificación y adsorbentes.

72



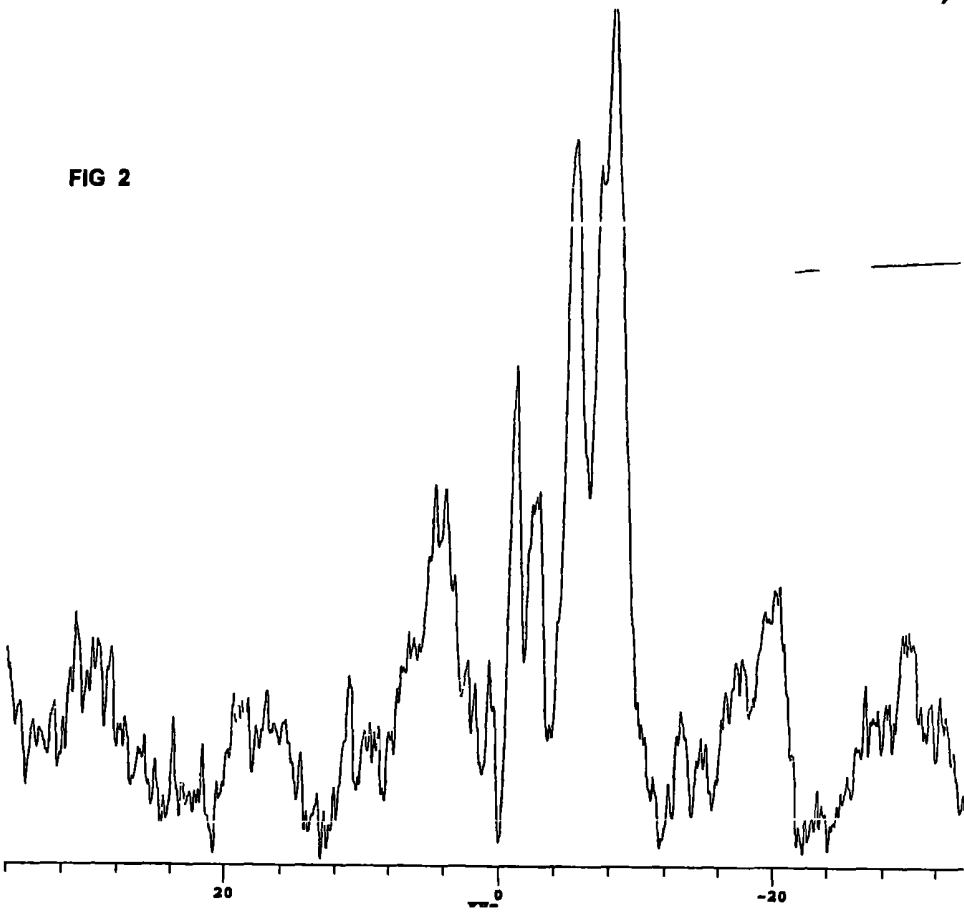
73

WFO 2005/09/29/50

2/9

PCT/US2005/010101

FIG 2



7A

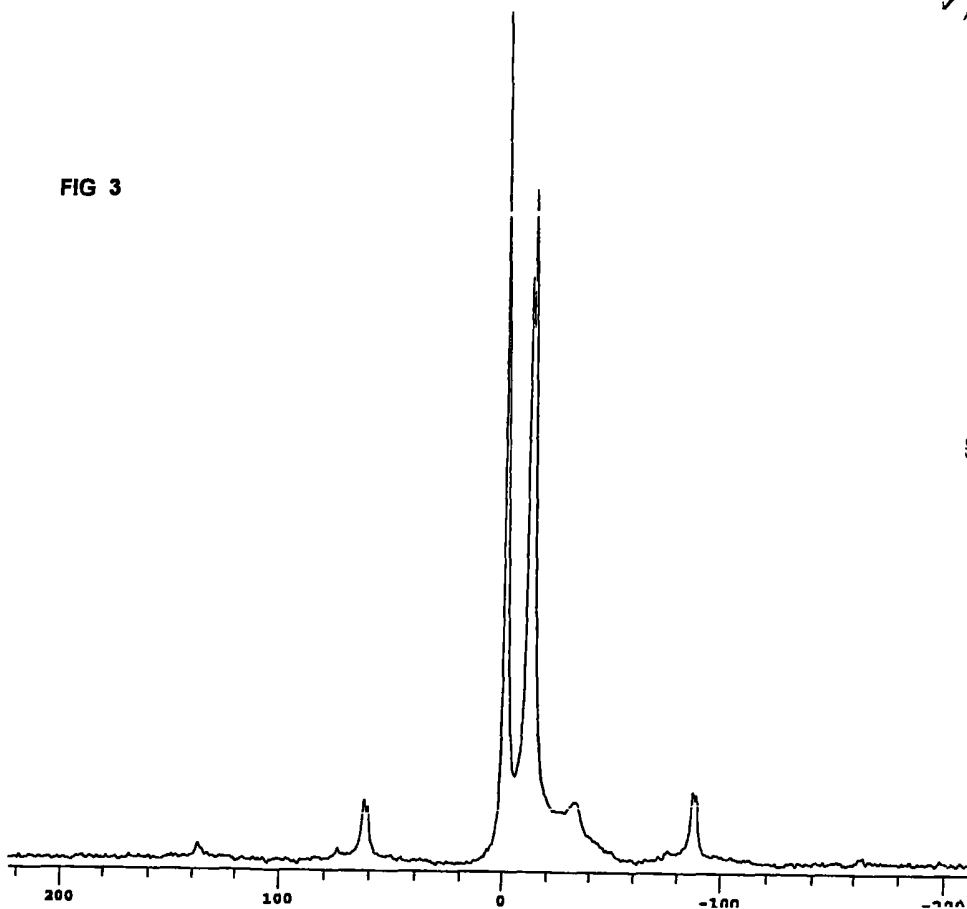
WO 2007/0979 0

3/9

PCT/US2005/010603

~~7A~~

FIG 3



25

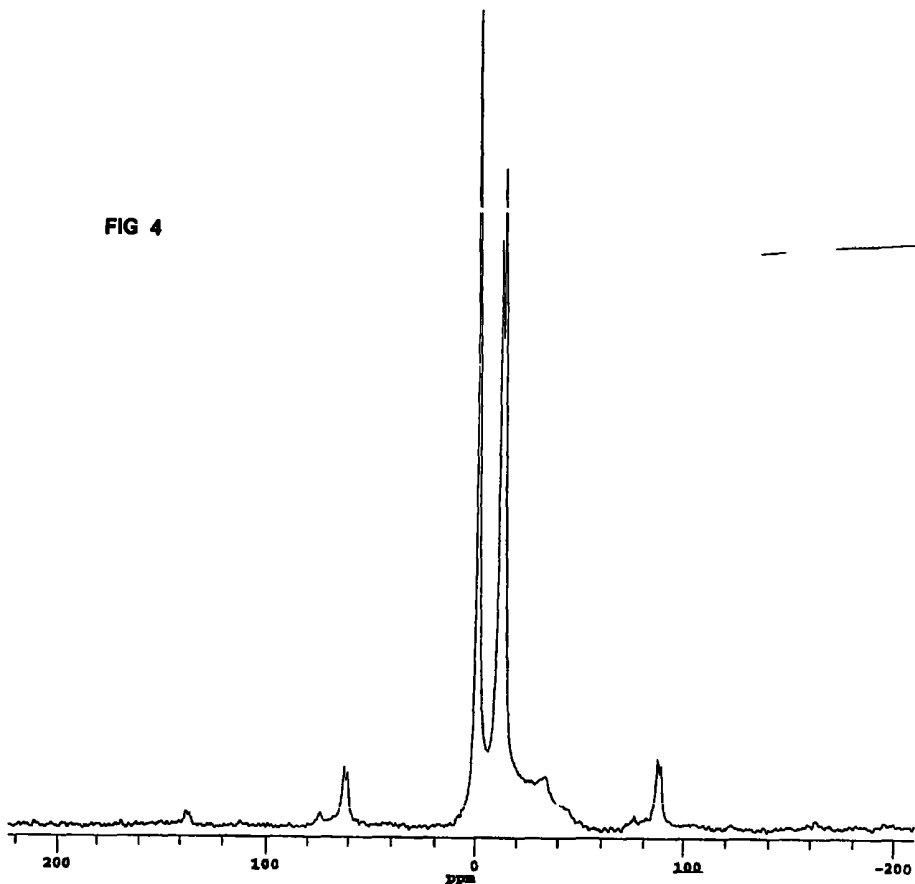
WO 2005/097950

4/9

PCT/US2005/010601

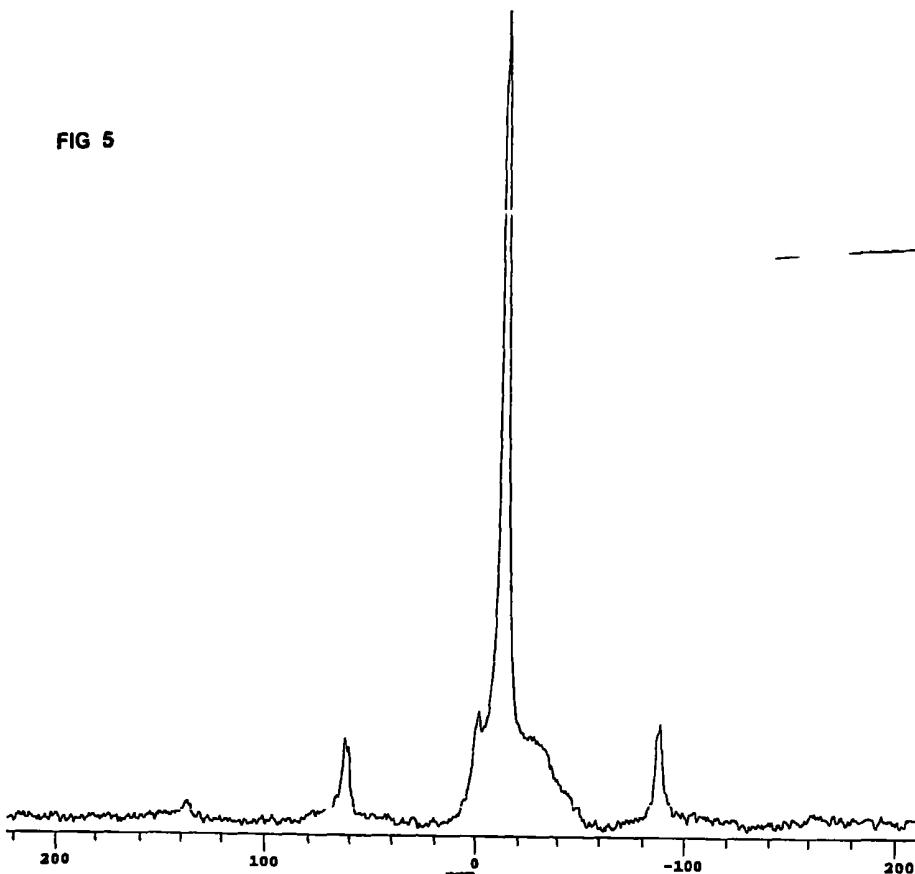
25

FIG 4



Handwritten signature

FIG 5



27

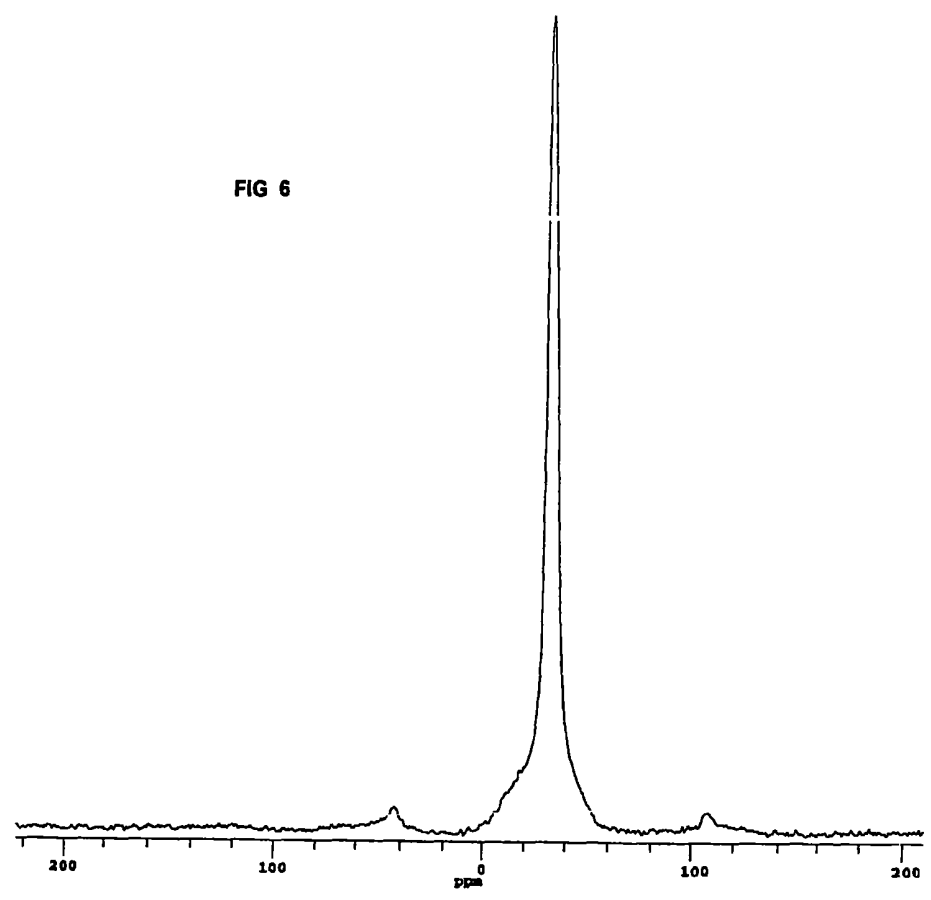
W O 200 /0979-0

6/9

PCT/US2005/010603

~~27~~

FIG 6



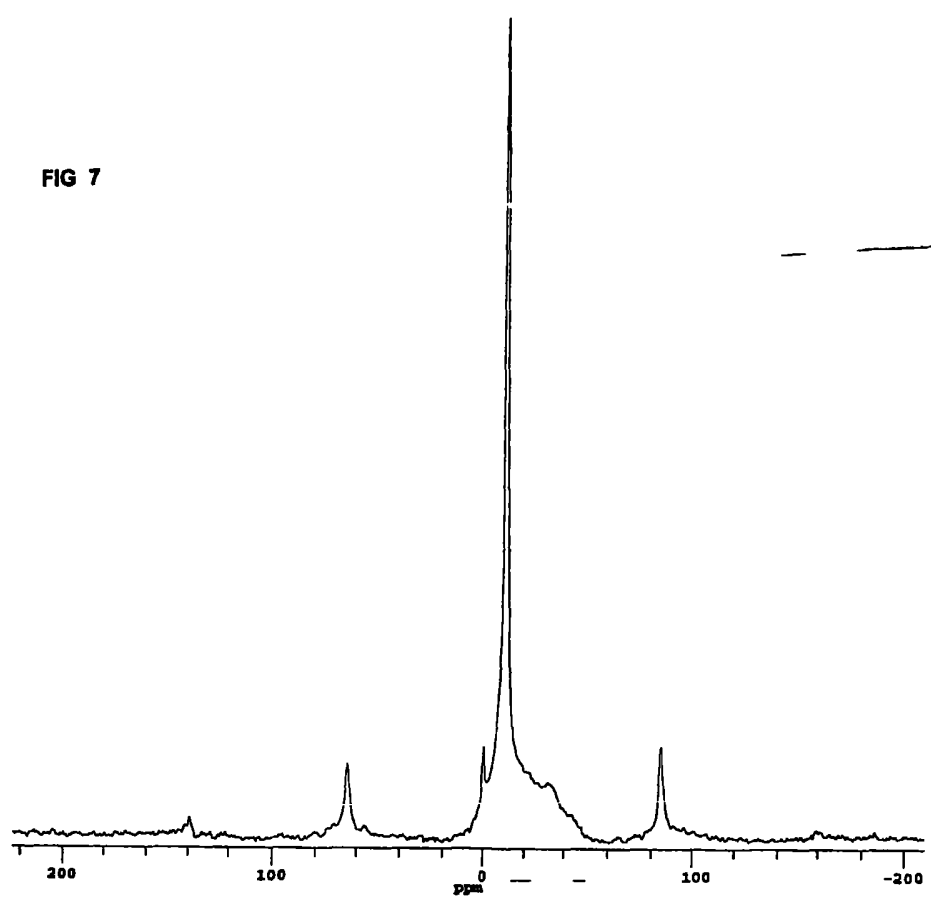
W0 2005/0724

7/9

PCT/US2005/01003

26

FIG 7



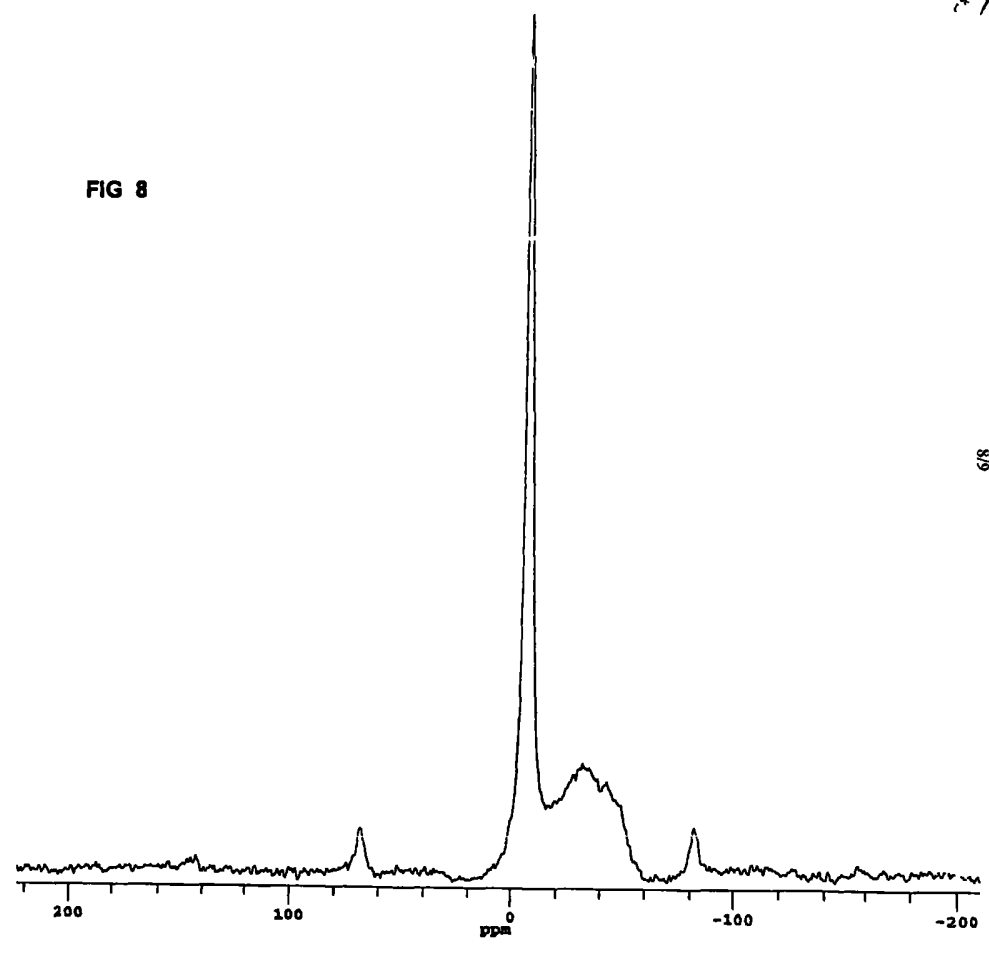
89

WO 2005/09750

8/9

PCT/US2005/010603

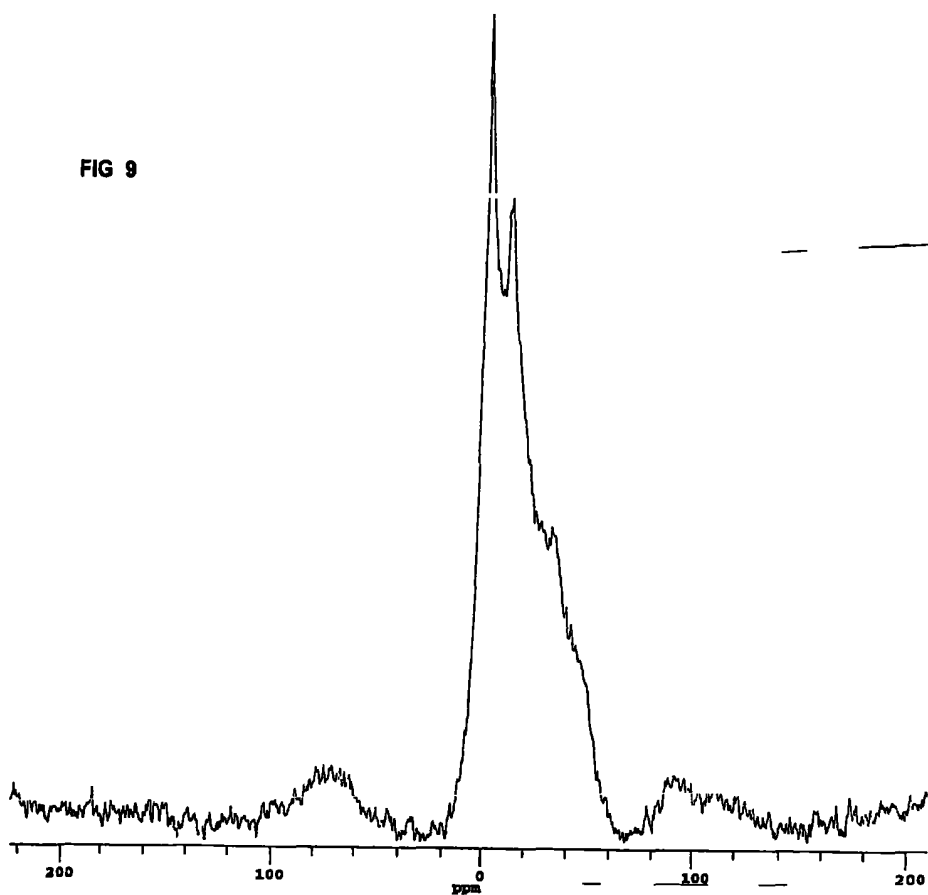
FIG 8



NO 2105(097951)

PCT/US2005/010103

FIG 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/010603

81

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C10G11/05 B01J29/06 B01J29/83 B01J27/18

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 7 C10G B01J

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

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

EPO-Internal, NPI Data, PAJ, IBM-TDB

C DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 903 178 A (CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION; RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROC) 24 March 1999 (1999-03-24) claims 1-4,6-8,10-14,16 paragraphs '0016!', '0017! examples 2-8	19-29
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199429 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class H04, AN 1994-237785 XP002343798 & JP 06 170233 A (SHOKUBAI KASEI KOGYO KK) 21 June 1994 (1994-06-21) abstract ----- -/--	19,20, 22,28, 30,31



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

* 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 document 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

7 September 2005

Date of mailing of the international search report

19/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 LV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jourdan, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2005/010603

22

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	EP 0 523 574 A (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P) 9 November 1994 (1994-11-09) claims 1-4 examples 2,3,22 page 3, lines 22-35,44-53 -----	19,23,28
X	US 6 159 887 A (TRUJILLO ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12) claims 1,2 -----	19
Y	US 5 380 690 A (ZHICHENG ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10) abstract claims 1,5,9 column 3, lines 33-41 column 4, lines 17-37 -----	1-52
Y	EP 0 909 582 A (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION; RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCE) 21 April 1999 (1999-04-21) abstract claims 1,9,13 paragraphs '0020!, '0024! examples 1-3 -----	1-52
Y	US 3 354 096 A (YOUNG DEAN ARTHUR) 21 November 1967 (1967-11-21) cited in the application column 1, lines 10-29 column 3, lines 40-42,50-58 column 4, lines 7-27,55-59 -----	1-52

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US2005/010603

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0903178	A	24-03-1999	CN	1211470 A	24-03-1999
			CN	1211469 A	24-03-1999
			DE	69819989 D1	08-01-2004
			DE	69819989 T2	02-09-2004
			EP	0903178 A1	24-03-1999
			JP	11157831 A	15-06-1999
			NO	984332 A	18-03-1999
			US	6080698 A	27-06-2000
JP 6170213	A	21-06-1994	NONE		
EP 0623574	A	09-11-1994	US	5262371 A	16-11-1993
			DE	69313823 D1	16-10-1997
			DE	69313823 T2	15-01-1998
			EP	0623574 A1	09-11-1994
			ES	2106282 T3	01-11-1997
			US	5292974 A	08-03-1994
US 6159887	A	12-12-2000	BR	9710934 A	09-05-2000
US 5380690	A	10-01-1995	CN	1093101 A	05-10-1994
			NL	9301333 A , C	17-10-1994
EP 0909582	A	21-04-1999	CN	1222558 A , C	14-07-1999
			EP	0909582 A1	21-04-1999
			JP	11192431 A	21-07-1999
			NO	984817 A	16-04-1999
			US	6211104 B1	03-04-2001
US 3354096	A	21-11-1967	NONE		

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No
PCT/US2005/010603

International filing date (day/month/year)
31 03 2005

Priority date (day/month/year)
02 04 2004

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
C10G11/05, B01J29/06, B01J29/83, B01J27/18

Applicant
W R GRACE & CO -CONN.

1 This opinion contains indications relating to the following items.

- ☒ Box No I Basis of the opinion
☐ Box No II Priority
☐ Box No III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐ Box No IV Lack of unity of invention
☒ Box No V Reasoned statement under Rule 43bis 1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability, citations and explanations supporting such statement
☐ Box No VI Certain documents cited
☐ Box No VII Certain defects in the international application
☐ Box No VIII Certain observations on the international application

2 FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66 1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220

3 For further details, see notes to Form PCT/ISA/220

Name and mailing address of the ISA



European Patent Office
D-80298 Munich
Tel +49 89 2399 - 0 Tx 523656 epmu d
Fax +49 89 2399 - 4465

Authorized Officer

Jourdan, A

Telephone No +49 89 2399-8349



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/US2005/10603

45

Box No. 1 Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item
 - ☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
2. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of
 - a. type of material
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
 - ☐ in written format
 - ☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing
 - ☐ contained in the international application as filed
 - ☐ filed together with the international application in computer readable form
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished
4. Additional comments.

26

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Statement

Novelty (N)	Yes	Claims	1-18,32-52
	No	Claims	19-31
Inventive step (I:)	Yes	Claims	
	No	Claims	1-52
Industrial applicability (IA)	Yes	Claims	1-52
	No	Claims	

2 Citations and explanations

see separate sheet

1. Reference is made to the following documents:

- D1: EP-A-0 903 178 (CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION; RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROC) 24 March 1999 (1999-03-24)
- D2: DATABASE WPI Section Ch, Week 199429 Derwent Publications Ltd., London, GE, Class H04, AN 1994-237785 XP002343798 & JP 06 170233 A (SHOKUBAI KASEI KOGYO KK) 21 June 1994 (1994-06-21)
- D3: EP-A-0 623 574 (ARCO CHEMICAL TECHNOLOGY, L.P) 9 November 1994 (1994-11-09)
- D4: US-A-6 159 887 (TRUJILLO ET AL) 12 December 2000 (2000-12-12)
- D5: US-A-5 380 690 (ZHICHENG ET AL) 10 January 1995 (1995-01-10)
- D6: EP-A-0 909 582 (CHINA PETROCHEMICAL CORPORATION; RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCE) 21 April 1999 (1999-04-21)
- D7: US-A-3 354 096 (YOUNG DEAN ARTHUR) 21 November 1967 (1967-11-21)

2. The subject-matter of claims 19-31 lacks novelty according to Art. 33(2) PCT with regard to documents D1-D4.

- 2.1 D1 discloses a catalyst comprising a pentasil molecular sieve which is contacted with an aqueous solution containing a phosphorus-containing compound, preferably phosphoric acid, an alkaline earth salt, preferably a nitrate or chloride of magnesium or calcium and a transition metal salt, preferably a nitrate or chloride of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu or Zn, dried and calcined at 450 to 650 °C. The obtained mixture contains 85-98 wt% pentasil zeolite, 2-8 wt% phosphorus, 0,3-5 wt% alkaline earth and 0,3-5 wt% transition metal (all expressed as oxides and on a dry basis). In the final formulation the catalyst is mixed with alumina sol and kaolin and spray-dried. D1 anticipates the subject-matter of claims 19-29.
- 2.2 D2 discloses a cracking catalyst comprising ammonium Y-type zeolite, kaolin clay, alumina which is treated with an aqueous solution of lanthanum/ceium oxide and phosphoric acid, such that the content of the rare earth oxide in the final catalyst is 5 wt%, then it is spray-dried. D2 is novelty-destroying for the subject-matter of claims 19-20,22,28,30 and 31.

- 2.3 D3 discloses a catalyst composition comprising lithium phosphate and zeolite Y or mordenite. The subject-matter of claims 19, 23 and 28 is not novel over D3.
- 2.4 D4 anticipates the subject-matter of claim 19. D4 discloses a catalyst composition comprising zeolite and 5 to 10 wt% metal phosphate, the metal being beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, zinc, cadmium or lead.
3. The subject-matter of claims 1-52 does not involve an inventive step (Art 33(3) PCT in view of D5 in combination with D6 or D7.

D5 discloses a catalyst composition for the cracking of hydrocarbons having high yields of propylene and butylene. The catalyst composition comprises clay, inorganic oxides and zeolite, the zeolite being a mixture of zeolite Y and high silica pentasil that has been treated with aluminium phosphate sol. Hence, the claimed catalyst differs from the aluminium phosphate treated pentasil of D5 in that metal phosphate other than aluminium phosphate is present.

D6 discloses a catalyst for the same purpose wherein the catalyst is treated with either phosphorus and aluminium or phosphorus and magnesium or phosphorus and calcium. D7 discloses zeolite which is treated mixed ammonium or hydrogen metal phosphate, the metal being aluminium or magnesium, beryllium and iron in order to improve the attrition resistance. Both documents indicate that aluminium can be partially or completely exchanged with the said other metals. For this reason and as no advantage seems to be achieved by the replacement of aluminium by the other metals (see table 3, compare ex. 5 with ex. 1-4 and 6-8), the claimed invention does not involve an inventive step.

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCTd3	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl	C10G 11/05
22) Fecha de solicitud		(71) Solicitante(s)	W.R. GRACE & CO. -CONN
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad 10/817,069	(32) Fecha 02/04/2004	(33) País US
		(72) Inventor(es)	RANJIT KUMAR
		(74) Apoderado	EMILIO FERRERO
(85)	Fecha limite inicio fase nacional	2 de noviembre de 2006	(87) Publicación internacional
(86)	Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 20/10/2005
	Fecha de presentación de la solicitud	31/03/2005	N° publicación: WO 2005/097950 A1
	No de solicitud PCT/JS2005/010603		
(54) Titulo	COMPOSICIONES CATALIZADORAS QUE COMPRENDEN ZEOLITA UNIDA A METAL FOSFATO Y METODOS PARA CRAQUEAR CATALITICAMENTE HIDROCARBUROS		

REIVINDICACIONES

1 Una composición de catalizador que comprende

- (a) zeolita,
- (b) fosfato de aluminio, y
- (c) fosfato de metal presente en una cantidad suficiente para que el fosfato de metal funcione al menos como un ligador para la zeolita y el metal es diferente de aluminio

2 Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de metales de Grupo IIA, metales de la serie lantánido, escandio, itrio, lantano, y metales de transición.

3 Una composición catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el metal de (c) se selecciona del grupo que consiste de hierro, tantalio y calcio.

4 Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende al menos 5% en peso del fosfato de metal según se mide por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición

5 Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 4% a aproximadamente 50% en peso del fosfato de metal como se

medida por la cantidad de óxido correspondiente de metal presente en la composición.

6. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 5 que comprende adicionalmente un miembro del Grupo consiste de arcilla, sílice, alúmina, sílice-alúmina, itria, lantana, cerna, neodimia, samaria, europia, gadolinia, titania, zirconia, paraseodimia y mezclas de estos

7 Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la zeolita (a) se selecciona de ZSM-5, beta zeolita, mordenita, ferrieta y cualquier otra zeolita que tiene una proporción molar de sílice a alúmina de doce o mayor

8 Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la zeolita es ZSM-5

9 Un catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la zeolita es ZSM-5.

90

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-112004-00000-0000
Fec 2006-11-02 17:29:15 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tra 11 PATENTEIYII
Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 80

NIT : 800176039-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 06 81.718
FECHA : OCTUBRE 23 DE 2006

***** CONSIGNACION *****

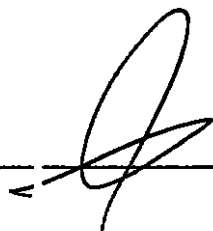
DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	54739448	23/10/2006	40,813,500.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	463,000.00
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	463,000.00
		TOTAL :	\$ 463,000.00

CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE :



RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

COLO 06032 841 008 3

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION

[X]

MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [X]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [X]
- ◆ Descripción de la invención [X]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [X]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de 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 []

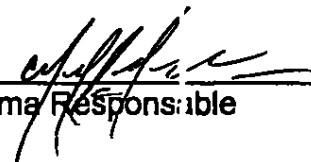
INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha Nov. 2/06.

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@sic.gov.co
www.sic.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

92

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
FERRERO EMILIO
Apoderado(a) y/o Representante de
W.R. GRACE & CO. - CONN

REFERENCIA	Radicación No.	6 112004
	Solicitud internacional	PCT/US2005/010303
	Fecha inicio fase nacional	02/11/2006
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No.	

14690

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la división de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha _____
adpa11 22 DIC. 2006