

10



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

07-56337

21 EXPEDIENTE No

54 TÍTULO

CATALIZADOR PARA OLEFINAS LIGERAS Y LPG EN UNIDADES

CATALITICAS FLUIDIZADAS

51 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71 SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO -CONN

DOMICILIO

MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74 APODERADO

EMILIO FERRERO

C.C. 438,019 de Usaquén

22 BOGOTÁ, D C ,

FECH 05 06 2007

C2127



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No 07 058337 00000-0000

Fecha 2007-08-04 16:58:19 Dep 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Eje 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Folios 121

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 21044-4098
Estados Unidos de América

Domicilio

Columbia
Maryland
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

CC

☐

NIT

☐

CE

☐

Otro

☐

Cual

Numero

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre

EMILIO FERRERO

Dirección

Carrera 4ª No 72-35

Teléfono

347 38 11

Fax

211 88 50

E-mail

clientes@camyp.com

Domicilio

Bogotá Colombia

IDENTIFICACIÓN

CC

☒

NIT

☐

CE

☐

Otro

☐

Cual

Numero

438 019 T P 31 929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1

Wu Cheng CHENG

10308 Paddington Ct,
Ellicott City
Maryland 21042
Estados Unidos de América

2

Meenakshi Sundaram
KRISHNAMOORTHY

5210 Cedar Lane
#112 Columbia
Maryland 21044
Estados Unidos de América

3

Ranjit KUMAR

6412 Tara Place
Clarksville
Maryland 21029
Estados Unidos de América

4

XinJin ZHAO

1731 Cattail Meadows Drive
Woodbine
Maryland 21797
Estados Unidos de América

5

Michael Scott ZIEBARTH

12071 Little Patuxent Parkway
Columbia
Maryland 21044
Estados Unidos de América

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No PCT/US2005/039916 Fecha 3 de noviembre de 2005
Publicación Internacional No WO 2006/050487 A1 Fecha 11 de mayo de 2006

6

Título (54)

CATALIZADOR PARA OLEFINAS LIGERAS Y LPG EN UNIDADES CATALITICAS FLUIDIZADAS

7

Clasificación Internacional (51) BO1J 29/80

8	Priondad	(33) País de Ongen	(32) Fecha	(31) Numero de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>5 de noviembre de 2004</u>	<u>60/825.544</u>

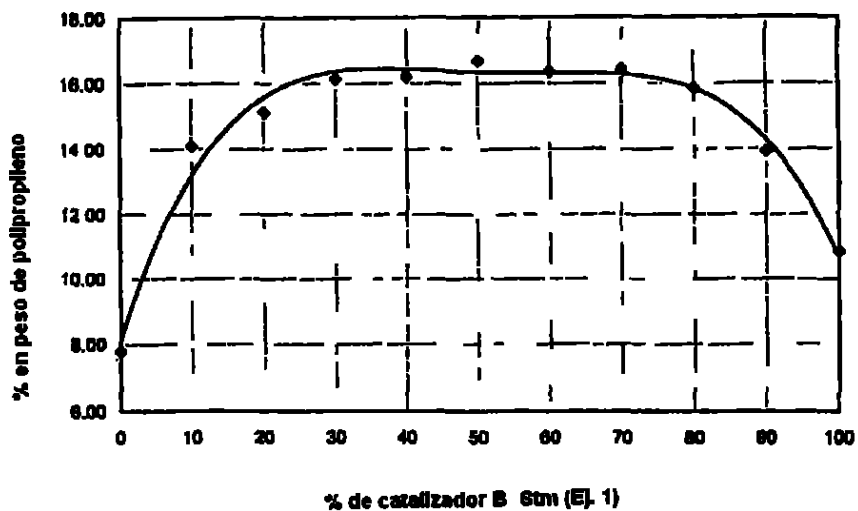
9	Comprobante de pago No <u>07-38.324</u>	Fecha <u>Mayo 14 de 2007</u>
----------	--	-------------------------------------

10	Anexos
☒	Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482 000 oo
☐	Comprobante de pago por reivindicación de priondad
☒	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

FIG



12

Solicito la concesión de la patente

NOMBRE

EMILIO FERRERO

FIRMA

Emilio Ferrero

C C 438 019 de Usaquén T P 31 929

MGT

DOCUMENTOS ANEXOS

1 ☒ Publicación Internacional WO 2006/050487 A1

2 Descripción

Páginas 38 en el idioma original

Páginas 55 en español

Reivindicaciones Número (s) 96

Figuras Numero (s) 1

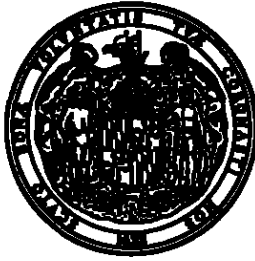
3 ☒ Forma PCT/ISA/210 Informe de Búsqueda Internacional

4 ☒ Extracto de publicación



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





The State of Maryland

Office of the Secretary of State

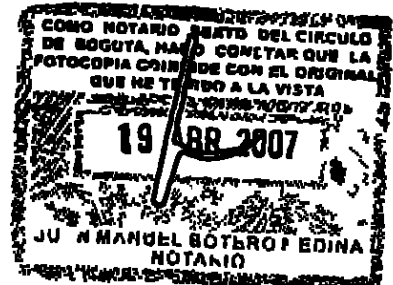
Apostille

(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/stamp of the Circuit Court for Baltimore County

Certified

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



- 10 Signature

John J. Willis

Secretary of State

No 86826

8.25/
06032
6452



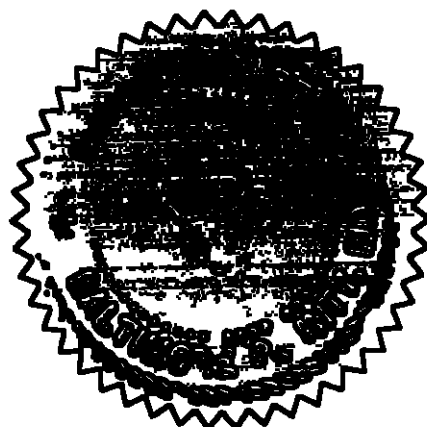
State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

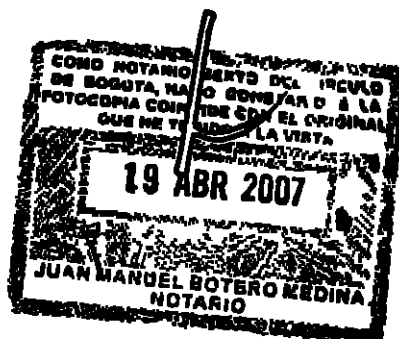
Whereof I have hereunto set my hand and affixed the seal of the Court this 9th day of October 2002

4


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County Maryland



11



Representación y Poder con autenticación notarial y Apostilla 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

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

W R GRACE & CO -CONN

domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U S.A

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

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

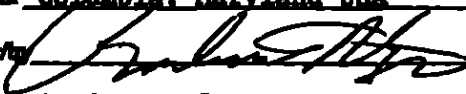
in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929 GONZALO PERDOMO tpa. 831 LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832 domiciled at Carrera 4a N 72 35 Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representative 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 alternates in their turn ceases, the representation can be taken over in their sequence, by the principal, the first or second alternate, depending on the case, and the same fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternate 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 contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs, the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin, its renewal, assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity infringement granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights, actions and suits

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

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

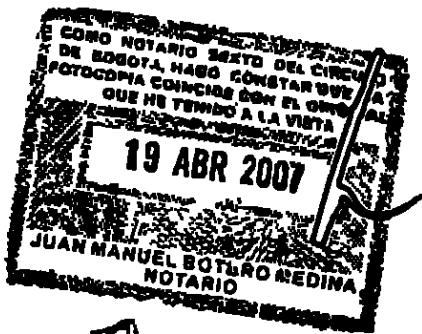
Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002

en/in Columbia, Maryland USA

por/for 

Assistant Secretary

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



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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) yo sé 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

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 Public

Notario Público o Funcionario Autorizado - Notary Public or Attesting Official

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

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

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.

Certifico

I certify

1 Que he visto los siguientes documentos.*

1 That I have seen the following documents *

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov, 1899

CHART of UNCOMP
Connecticut, Nov 18, 1899

2 Que dichos documentos prueban lo siguiente.

2 That the above documents duly prove the following:

2.1 Que W R GRACE & CO -CONN

2.1 That 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

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

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

2.2 That the domicile of said Corporation/Company is
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

2.3 That the purpose or 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 Que el(los) Sr (Sres.) Robert A. Maggio
está(n) autorizado(s) para otorgar el presente Poder

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

Ciudad Columbia

City Columbia

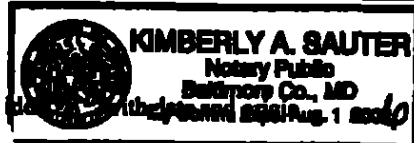
Estado Maryland

State Maryland

Hoy 3 de Octubre de 2002

This 3rd day of October 2002

Notario Público o Funcionario Autorizado - Notary Public or Attesting Official



* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

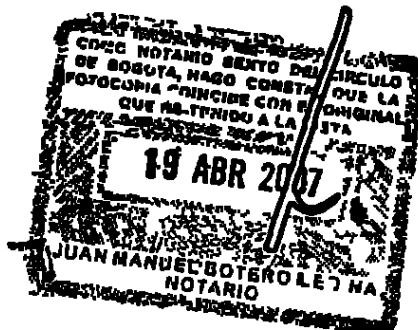
* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Certified

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



9

TRADUCCIÓN OFICIAL No 09 04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia

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

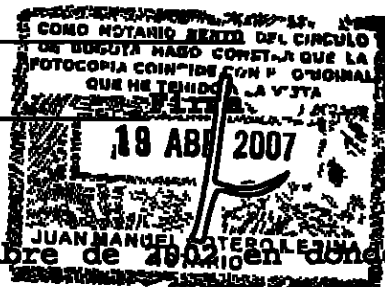
Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002

en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América

por Firma Ilegible

Subsecretario

Firma W R Grace & Co -Conn



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

Firma Ilegible

Kimberly A Sauter, Notario Público

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLES - INGLES ESPAÑOL
RES 0001 DE ENERO 4 DE 1990
MINISTERIO DE JUSTICIA

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

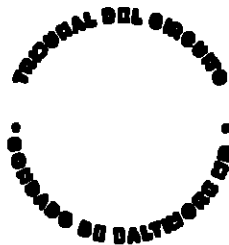


Yo, Suzanne C Mensh, Secretario del Tribunal de Circuito para el
Condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro por el
presente certifico que KIMBERLY A SAUTER

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 d 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

Oficina del Secretario de Estado

Ap stilla

(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

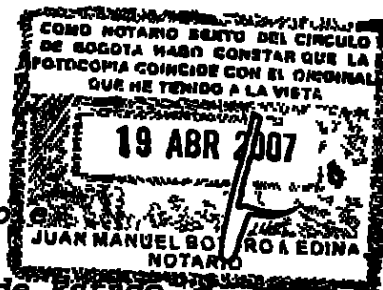
- 8 Sello



- 10 Firma

Firma ilegible

Secretario de Estado



N 86826

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

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL INGLÉS - INGLÉS 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(N) CON LA FIRMA REGISTRADA POR
EL(LOS) EN ESTA NOTARIA

SANTAFE DE BOGOTA 09 ABR 2003




MR SE ALBER
T. 2004. 01. 03. 11:08

663

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

DE 214543
CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIO SEXTO DEL CIRCULO
DE BOGOTA, HAGO CONSTAR QUE LA
FOTOCOPIA CONCORDA CON EL ORIGINAL
QUE ME TENDRO LA VISTA

19 ABR 2007

JUAN MANUEL BOTERO LEBINA
NOTARIO

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



PCT



(43) International Publication Date
11 May 2006 (11.05.2006)

(10) International Publication Number
WO 2006/050487 A1

(51) International Patent Classification

B01J 29/80 (2006 01) C10G 11/05 (2006 01)

(31) International Application Number

PCT/US2005/039916

(22) International Filing Date

3 November 2005 (03 11 2005)

(25) Filing Language

English

(26) Publication Language

English

(30) Priority Data

60/635,544 5 November 2004 (05 11 2004) US

(71) Applicant (for all designated States except US): W. R. GRACE & CO.- CONN. [US/US] 7500 Grace Drive Columbia, Maryland 21044-4098 (US)

(72) Inventors and

(75) Inventors/Applicants (for US only) CHENG Wu Cheng [US/US] 10308 Puddington Ct. Ellicott City Maryland 21042 (US). KRISHNAMOORTHY Meenakshi Sandarum [IN/US] 5210 Cedar Lane, #112, Columbia, Maryland 21044 (US). KUMAR, Ranjit [US/US] 6412 Tara Place, Clarksville, Maryland 21029

(US). ZHANG, Xiaojin [US/US] 1731 Catton Meadows Drive Woodbine Maryland 21797 (US). ZIEBARTH Michael Scott [US/US] 12071 Little Paxton Parkway Columbia Maryland 21044 (US).

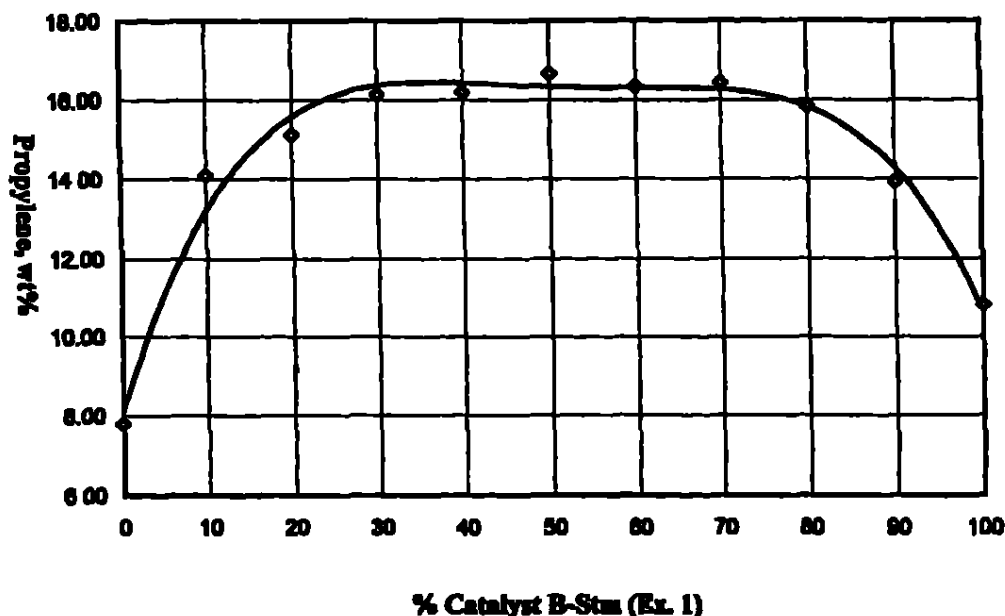
(74) Agent CROSS, Charles A. 7500 Grace Drive Columbia Maryland 21045 (US).

(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, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NA, NG, 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, LV, 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).

[Continued on next page]

(54) Title: CATALYST FOR LIGHT OLEFINS AND LPG IN FLUIDIZED CATALYTIC UNITS



(57) Abstract. A catalyst composition comprising at least about 10% by weight pentasil at least about 12% by weight Y-type zeolite at a pentasil to Y zeolite ratio of at least 0.25 and wherein the pentasil and Y zeolite comprise at least about thirty-five percent of the catalyst have been shown to optimize light olefin yields and LPG from FCC processes. Embodiments having matrix surface areas greater than 25m²/g phosphorous and rare earth are preferred. The compositions of this invention are particularly useful in typical fluid catalytic cracking (FCC) processes.

WO 2006/050487 A1

WO 2006/050487 A1



Declaration under Rule 4.17

- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(III))

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

Published:

- with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

BACKGROUND

Field Of The Invention

[0001] The invention relates to use of catalysts to enhance yields of olefins and liquefied petroleum gas (LPG) produced in a fluidized catalytic cracking (FCC) process

Description Of Related Art

[0002] A discussion relating to use of ZSM-5-based catalysts to enhance olefin yields in FCC processes is found in U S 5,997,728. The following description of related art is based on that discussion.

[0003] Catalysts used in FCC processes are in particle form, usually have an average particle size in the range of 20 to 200 microns, and circulate between a cracking reactor and a catalyst regenerator. In the reactor, hydrocarbon feed contacts hot, regenerated catalyst which vaporizes and cracks the feed at about 400°C to 700°C, usually 500°C to about 550°C. The cracking reaction deposits carbonaceous hydrocarbons or coke on the catalyst, thereby deactivating it. The cracked products are separated from the coked catalyst. The coked catalyst is stripped of volatiles, usually with steam, in a catalyst stripper and then regenerated. The catalyst regenerator burns coke from the catalyst with oxygen containing gas, usually air, to restore catalyst activity and heat catalyst to, e.g., 500°C to 900°C, usually 600°C to 750°C. The hot regenerated catalyst recycles to the cracking reactor to crack more fresh feed. Flue gas from the regenerator may be treated to remove particulates or convert CO, and then discharged into the atmosphere. The FCC process, and its development, is described in the Fluid Catalytic Cracking Report, Amos A. Avidan, Michael Edwards and Hartley Owen, in the Jan. 8, 1990 edition of the Oil & Gas Journal.

[0004] The product distribution from current FCC processes comprises a number of constituents, with gasoline being of primary interest to most refiners. Light olefins and LPG are also found in the FCC product, and are increasingly becoming of interest to refiners as those products become more valuable. The light olefins produced can be used for a number of purposes, e.g., they are upgraded via sulfuric or HF alkylation

to high quality alkylate. LPG is used for cooking and/or heating purposes. Accordingly, operators of FCC units can vary the content of their products depending upon the markets they are serving and the value associated with each of the components found in an FCC product.

[0005] Propylene is a particular light olefin in high demand. It is used in many of the world's largest and fastest growing synthetic materials and thermoplastics. Refiners are relying more and more on their FCC units to meet the increased demand for propylene, thus shifting the focus of the traditional FCC unit away from transportation fuels and more toward petrochemical feedstock production as operators seek opportunities to maximize margins.

[0006] If a refinery cannot expand its existing unit, FCC operators have rather limited options for increasing light olefin production. Reported options include

- a. FCC processes employing ZSM-5 and large pore zeolite that share matrix, i.e., an integral catalyst.
- b. FCC processes using additive ZSM-5 catalyst.
- c. Production of cracked gas from gas oil over pentasil zeolites at high cracking severity.

[0007] These approaches are reviewed in more detail below.

Integral Catalysts Containing Large Pore Zeolite Catalyst + ZSM-5

[0008] U.S. Pat. No. 3,758,403 discloses adding ZSM-5 to conventional large pore zeolite cracking catalyst formulations, including adding ZSM-5 during manufacture of the large pore zeolite catalyst particles so that the ZSM-5 is integrated into the catalyst particle. Based on '403, use of large pore zeolite cracking catalyst containing large amounts of ZSM-5 additive that has been integrated into the catalyst gives only modest increases in light olefin production. A 100% increase in ZSM-5 content (from 5 wt % ZSM-5 to 10 wt % ZSM-5) increased the propylene yield less than 20%, and decreased slightly the potential gasoline yield (C₅+gasoline plus alkylate).

[0009] U.S. Patent No. 6,566,293 discloses another type of integral catalyst wherein phosphorus is combined with the ZSM-5 and calcined prior to their addition to matrix, and optionally, and in certain instances, preferably large pore zeolite Y.

74

The resulting slurry of calcined ZSM-5/phosphorus and matrix-containing slurry is then spray dried into catalyst. The '293 patent reports that these catalysts are efficient in olefins production, while also maintaining bottoms cracking. See also "FCC Meets Future Needs", Hydrocarbon Engineering, January 2003

ZSM-5 Additives

[0010] Refiners have also been adding ZSM-5 containing catalysts as additive catalysts to their FCC units, with 10-50 wt %, more usually 12 to 25 wt %, ZSM-5 in an amorphous support. In this instance, the ZSM-5 is added as particles that are separate from the particles containing the conventional large pore zeolite catalysts. ZSM-5 has been primarily added to FCC units for gasoline octane enhancement, but as mentioned above, it is also used to enhance light olefins. Such additives have physical properties that allow them to circulate with the large pore zeolite cracking catalyst. Using ZSM-5 in a separate additive allows a refiner to retain the ability to use the myriad types of commercially available large pore zeolite cracking catalyst available today

[0011] U S Pat. No. 4,309,280 discloses adding very small amounts of powdered, neat ZSM-5 catalyst, characterized by a particle size below 5 microns. Adding as little as 0.25 wt % ZSM-5 powder to the FCC catalyst inventory increased LPG production by 50%. Small amounts of neat powder behaved much like larger amounts of ZSM-5 disposed in larger particles.

[0012] A method of adding a modest amount of ZSM-5 to an FCC unit is disclosed in U S Pat. No. 4,994,424. ZSM-5 additive is added to the equilibrium catalyst in a programmed manner so an immediate boost in octane number, typically 1/2-2 octane number, is achieved.

[0013] U S Pat. No. 4,927,523, discloses adding large amounts of ZSM-5 to a unit without exceeding wet gas compressor limits. Large amounts were added, and cracking severity reduced until the ZSM-5 activity tempered from circulating through the FCC unit for several days.

[0014] Development on ZSM-5 additives has also been directed at stabilizing them with phosphorus or making the additives more attrition resistant. Phosphorus stabilized ZSM-5 additive is believed to retain activity for a longer period of time,

thereby reducing the makeup rate of ZSM-5 additive required. Even with phosphorus stabilization, refiners interested in maintaining gasoline yield fear dilution of the large pore zeolite cracking catalyst by addition of ZSM-5, e.g., over 2 or 3 wt % ZSM-5 crystal. Use of more than 5 or 10 wt % additive will reduce yields of gasoline and seriously impair conversion. Most refiners therefore are still faced with using ZSM-5 additives at amounts significantly smaller than the upper limits recited above.

[0015] Moreover, the aforementioned Hydrocarbon Engineering article highlights that adding more ZSM-5-based additives, even those that are stabilized by phosphorus, has diminishing returns, because more Y zeolite is usually added to reduce cracking catalyst dilution caused by the additional amount of ZSM-5. The addition of more zeolite Y in turn increases hydrogen transfer to the molecules that ZSM-5 converts into olefins. The net effect of increasing the Y zeolite is reduced light olefins because the olefins saturated by the hydrogen are not available for conversion by ZSM-5 into light olefins. As a result the authors suggest adopting a new embodiment of integral catalyst such as that described above.

[0016] Based on the experience embodied in the aforementioned patents, ZSM-5 additive has been recognized as a way to increase C₃ and C₄ olefin yields and gasoline octane. It, however, is used at the cost of loss in gasoline yield. It is therefore submitted that based on the understanding in the art ZSM-5 would be of most benefit to refiners when used in small amounts, preferably in FCC units operating at modest severity levels.

[0017] The art has also recognized that olefins yields from FCC processes can be affected by rare earth content of Y zeolite-based catalysts containing relatively low level of ZSM-5-based olefins additives. See "ZSM-5 Additive in Fluid Catalytic Cracking II, Effect of Hydrogen Transfer Characteristics of the Base Cracking Catalysts and Feedstocks", Zhao et al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol 38, pp. 3854-3859 (1999). For example, rare earth is widely used in zeolite Y-based catalysts to increase activity and conversion of the feedstock into FCC products. These exchanged zeolites are then formulated with matrix and binder to form the finished catalyst compositions, or further blended with ZSM-5 to form the final catalyst additive. Typical REY-based catalyst contains about 2% by weight rare earth, which usually equates to the Y zeolite containing about 5% by weight, based on the zeolite. Zhao et al. have found,

however, that using REY having 2% by weight rare earth reduces olefins yields when compared to Y zeolites that contain smaller amounts of RE, including no RE at all. It is believed RE exchanged Y zeolite increases hydrogen transfer reactions, which in turn leads to saturation of olefins in the gasoline range. As indicated earlier, olefin molecules in the gasoline range can be converted into propylene and butylenes, and their saturation removes molecules that could be converted into light olefins. Accordingly, there is a suggestion in the art that one could enhance olefin yields by reducing rare earth content when formulating catalyst containing RE exchanged zeolites and ZSM-5.

High Severity Conversion Using Pentasil

[0018] U S Pat. No 4,980,053, describes examples of converting vacuum gas oil to more than 50 wt % cracked gas over zeolites ranging from pentasil to USY, and mixtures thereof. The process is basically a pyrolysis process, which uses a catalyst to operate at somewhat milder conditions than thermal pyrolysis processes.

[0019] The catalysts A-D described in the '053 patent were used in a process run at conditions much more severe than those used in typical catalytic cracking—580°C (1076°F), at a 1 LHSV, a cat.oil ratio of 5, and steam.hydrocarbon ratio of 0.3

Catalyst	A	B	C	D
<u>wt % of</u>				
cracked gas	52.0	51.2	54.0	55.6
propylene	11.61	17.39	21.56	21.61
butylene	15.64	14.47	15.64	15.09
CS-205 C	31.0	33.1	27.0	27.5
Conversion	93.3	90.3	87.6	89.1

[0020] While the zeolite content of the catalysts is not specified, the patentees of the '053 patent report that "the yields of gaseous olefins over catalyst C (Pentasil) and D (D=mix of pentasil+USY) are higher than the others." As far as gasoline yields, and conversion, the mixture in D gives less conversion and less gasoline yield than a

single particle catalyst (A=Pentasil+REY) Use of a mixture also reduced butylenes yields slightly, as compared to single particle catalyst A. Catalyst B is reported to be a USY-type zeolite catalyst.

[0021] Example 2 of '053 reports production of fairly aromatic gasoline, containing more than 50 wt % aromatics. This was to be expected from the high temperatures and severe conditions. The octane number of the gasoline was 84.6 (motor method). The di-olefin content of the gasoline was not reported.

[0022] These results show use of separate additives of pentasil zeolite can reduce conversion and butylene and gasoline yield, as compared to use of single particle catalyst with both types of zeolite in a common matrix, during a pyrolysis process.

[0023] As a solution to the various problems mentioned above, U.S. 5,997,728 discloses a catalytic cracking process for converting a heavy hydrocarbon feed to lighter products comprising, charging a heavy hydrocarbon feed comprising hydrocarbons boiling above 650°F to a riser catalytic cracking reactor; charging a hot fluidized solids mixture, from a catalyst regenerator to the base of said riser reactor, said mixture comprising: a physical mixture of regenerated base FCC cracking catalyst and separate particles of shape selective zeolite cracking catalyst additive, said mixture containing 87.5 to 65 wt % base FCC catalyst and 12.5 to 35 wt % additive, and wherein said additive comprises a catalytically effective amount of a zeolite having a silica/alumina ratio above 12 and a Constraint Index of 1-12 (e.g. ZSM-5) in an amorphous support. The feed is catalytically cracked at conditions including a riser outlet temperature of about 925 to 1050°F to produce catalytically cracked products including ethylene, propylene, and a C₅+ gasoline fraction. The cracked product from this process is said to produce after fractionation at least 44.0 wt % C₅+ 15 LV % propylene, (i.e., about 9% by weight propylene), and no more than 2.0 wt % ethylene.

Summary of Related Art

[0024] Based on the teachings of the earlier mentioned '403 patent, use of ever increasing amounts of ZSM-5 and large pore zeolite in a common particle produced rapidly diminishing returns from the incremental amounts of ZSM-5.

[0025] Using separate ZSM-5 additives in large amounts produces diminishing returns at high severity. The authors of '728 suggest that most refiners were tending to use a more severe operation to increase conversion, and improve gasoline yield and octane.

[0026] Based on the pyrolysis work reported in '053, use of large amounts of separate ZSM-5 additive at high severity reduced both conversion and gasoline yield, and would produce a highly aromatic gasoline, which is not desirable for reasons not further addressed herein.

[0027] The authors of '728 suggest that higher yields of light olefins are needed by refiners and that there seems to be no attractive way to produce them using existing FCC technology. The authors of '728 decided to conduct experimental work with larger amounts of separate additive ZSM-5 catalyst, and with somewhat higher severity FCC operation.

[0028] The authors of '728 report that yields of light olefins can be optimized while still maintaining gasoline yields by using unprecedented amounts of shape selective additive catalyst, and that these unexpected yield patterns can be achieved at more severe catalytic cracking conditions, e.g., higher catalyst to oil ratios. However, refiners that desire higher olefin yields, but are not also looking to maintain gasoline yields, would not be motivated to use the catalysts described in '728 to maximize olefins. Those catalysts have at least 65% base catalyst containing Y-type zeolite, which are modified with rare earth. Y-type zeolites exchanged with rare earth have been shown by Zhao et al. to saturate gasoline olefins, thereby removing molecules that would be available for conversion into propylene and butylenes. Moreover, most FCC units are not designed to accommodate conditions that are more severe than those typically used in FCC processes.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0029] The increase in the number of refiners wishing to obtain propylene yields significantly above 10 wt. % and LPG yields above 30 wt. % poses a new challenge for existing catalyst technology, as these yields typically cannot be achieved with currently available ZSM-5 additives. Excessive amounts of ZSM-5 based additive in

the FCC catalyst inventory have been shown to dilute the base catalyst activity and reduce unit conversion. An objective of this invention thus is to develop a catalyst where the cracking function is modified through the inclusion of shape-selective cracking function that ultimately converts gasoline range hydrocarbons to light olefins, e.g., propylene, and LPG. More particularly, it has been discovered that specific formulations of Y-type zeolite and relatively high amounts of pentasil can be used to enhance light olefin yields to levels not expected by the prior art. Unless expressly indicated otherwise, "light olefins" is meant to refer to C₃ and C₄ olefins. More specifically, the formulations of this invention comprise.

- a. about twelve to about sixty percent by weight Y-type zeolite;
- b. at least about ten percent by weight pentasil, wherein pentasil and Y-type zeolite is present in a weight ratio of at least 0.25 and no more than 3.0, and
- c. the Y-type zeolite and pentasil comprises at least about thirty-five percent by weight of the catalyst composition.

[0030] In preferred embodiments, the Y-type zeolite and pentasil are in separate particles, i.e., the Y-type zeolite is present in particles that are separate from particles containing the pentasil. It is also preferable that the overall catalyst compositions comprise matrix having surface area of at least 25m²/g, up to about twelve percent by weight phosphorus (as P₂O₅) and also up to about eight percent by weight rare earth (as an oxide) based on the catalyst composition. It is especially preferred that the catalyst has a total surface area (matrix surface area plus zeolite surface area) of at least about 150 m²/gram. These formulations can be manufactured to have relatively good attrition resistance (having a Davison Index less than 20).

[0031] Without being bound by any particular theory, it has been discovered that by carefully selecting the amount of rare earth in exchanged Y-type zeolites and using high surface area matrix, one can increase the content of Y-type zeolite and pentasil above those amounts typically found in standard FCC catalyst, and thereby then, enhancing olefin yields beyond those catalysts available currently.

[0032] It is believed that catalyst formulations containing Y-type zeolites and pentasils act in two ways to produce olefins. Without being bound by any particular theory, it is believed the Y-type zeolite and matrix converts feedstock from large

molecules into a product of which a large percentage contains gasoline range olefinic molecules (C_3 to C_{12} .) The pentasil converts these gasoline range molecules into smaller olefinic molecules, e.g., C_3 and C_4 olefins. Accordingly, when increasing pentasil at the expense of Y-type zeolite in a given formulation there is a point where the amount of olefins produced by the pentasil reaches a plateau. Indeed, the plateau is reflected in the prior art that notes diminishing returns as one increases the amount of pentasil in the catalyst. In other words, if too much pentasil is added at the expense of Y zeolite, fewer gasoline range olefins are available for conversion by ZSM-5 to light olefins. Therefore there has been a tendency in the past to not decrease the amount of Y-type zeolite and accepting the incremental production of light olefins from pentasil addition. Indeed the earlier mentioned Hydrocarbon Engineering article suggests an integral catalyst approach to overcome this problem.

[0033] Applicants, however, have developed a formulation wherein one increases the amount of Y-type zeolite that can be included in the catalyst composition, employs relatively high amounts of pentasil, and is able to increase light olefin production. Without being held to any particular theory, it is believed that the conversion activity of the Y-type zeolite is more fully utilized in a role of enhancing light olefins production as opposed to being limited as the result of being concerned by its hydrogen transfer activity. For example, the Y type zeolite in preferred embodiments of the invention contains a certain amount of rare earth, which previous art suggests to limit to levels well below 2% by weight. The invention furthermore includes a relatively high surface area matrix, e.g., that of $25m^2/g$ or greater. In particular, by choosing the aforementioned parameters, one is able to introduce enough Y-type zeolite to maintain conversion of feedstock into olefinic molecules in the gasoline range, but at the same time (through use of somewhat reduced levels of rare earth) achieve some reduction in saturation of those molecules, thereby providing more molecules that the pentasil can convert to a light olefin. Preparing the Y-type zeolite in this fashion in combination with increasing the amount of pentasil provides a formulation that produces light olefins and LPG by a magnitude not recognized by previous catalyst compositions. It is believed that the increased matrix surface area further acts to enhance olefin yields from the invention due to the invention's activity in producing gasoline range molecules that the pentasil can convert into olefins.

[0034] In summary, the catalysts of the invention comprise Y-type zeolite that provides excellent stability and activity retention. The intrinsic hydrogen transfer activity of the Y-type zeolite is selected to maximize gasoline range hydrocarbons that are subsequently converted to LPG, notably propylene, by the pentasil. The catalyst also preferably comprises matrix that can upgrade LCO to lighter products while maintaining low coke and dry gas yields. Thus, the preferred matrix further enhances the yield of gasoline range hydrocarbons for conversion to LPG by the pentasil. The invention also can be made with binders so that the final catalyst exhibits excellent attrition resistance for enhanced unit retention.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURE

[0035] The Figure illustrates a propylene (C₃) yield of the invention versus yield from alternative catalyst compositions.

DETAILED DESCRIPTION

Y-Type Zeolite

[0036] Y-type zeolites suitable for this invention include those typically used in FCC processes. These zeolites include zeolite Y (U.S. Pat. No. 3,130,007); ultrastable Y zeolite (USY) (U.S. Pat. No. 3,449,070); rare earth exchanged Y (REY) (U.S. Pat. No. 4,415,438), rare earth exchanged USY (REUSY), dealuminated Y (DeAlY) (U.S. Pat. No. 3,442,792, U.S. Pat. No. 4,331,694), and ultrahydrophobic Y (UHPY) (U.S. Pat. No. 4,401,556). These zeolites are large-pore molecular sieves having pore sizes greater than about 7 Angstroms. In current commercial practice most cracking catalysts contain these zeolites.

[0037] Zeolites prepared from treating clay with acid are also suitable for use as the Y-type zeolite in the invention. Such zeolites and methods for preparing the same are known and are described in U.S. Patents 5,395,808, the contents of which are incorporated by reference.

[0038] Standard Y-type zeolite is typically produced by crystallization of sodium silicate and sodium aluminate. The zeolite can be converted to USY-type by

dealumination, which increases the silicon/aluminum atomic ratio of the parent standard Y zeolite structure. Dealumination can be achieved by steam calcination or by chemical treatment.

[0039] Certain embodiments of Y zeolites may require reduction of the sodium content, as well as conversion to the acid (protonated) form of zeolite Y. For example, this can be accomplished by employing the procedure of converting the zeolite to an intermediate ammonium form through ammonium ion exchange, followed by calcination to provide the hydrogen form. The source of the ammonium ion is not critical, and the source can be ammonium hydroxide or an ammonium salt such as ammonium nitrate, ammonium sulfate, ammonium chloride and mixtures thereof. These reagents are usually in aqueous solutions. By way of illustration, aqueous solutions of the aforementioned ammonium sources (i.e., NH_4OH , NH_4NO_3 , NH_4Cl and $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) have been used to effect ammonium ion exchange. The pH of the ion exchange is generally maintained at about 3 to 8. Ammonium exchange may be conducted for a period of time ranging from about 0.5 to about 20 hours at a temperature ranging from ambient up to about 100°C . The exchange may be conducted in a single stage or in multiple stages. Calcination of the ammonium exchanged zeolite will produce its acid form. Calcination can be effected at temperatures up to about 550°C . The conditions of these procedures are well known in the art.

[0040] Rare earth exchanged Y-type zeolites used in the invention can be prepared by ion exchange, during which cations, e.g., sodium cations, present in the zeolite structure are replaced with rare earth cations. The exchange solutions usually contain mixtures of rare earth metal salts such as those salts of cerium, lanthanum, neodymium, praseodymium, naturally occurring rare-earths and mixtures thereof and are used to provide REY and REUSY grades. These zeolites may be further calcined, e.g., to provide CREY and CREUSY types of material. Indeed, REY, REUSY, CREY, and CREUSY are the most preferred for this invention.

[0041] Rare earth can also be included in the invention by adding rare earth containing particles into a spray drier feed containing the Y-type zeolite, adding a rare earth compound, e.g., rare earth salt, to the spray drier feed, or by treating the spray dried Y-type zeolite particle with a rare earth-containing solution.

[0042] Metal cation exchanged zeolites, e.g., MgUSY, ZnUSY and MnUSY zeolites, can also be employed and are formed by using exchange solutions containing the metal salts of Mg, Zn or Mn or mixtures thereof in the same manner as described above with respect to the formation of REUSY except that salts of magnesium, zinc or manganese is used in lieu of the rare-earth metal salt used to form REUSY

[0043] When including rare earth with the Y-type zeolite for use in this invention, the amount of rare earth is not only selected to provide activity and conversion, but also selected at an amount that does not overly saturate olefinic molecules in the gasoline range, e.g., C₃ to C₁₂. For example, when rare earth is included in the invention via exchange onto the Y-type zeolite, the amount of rare earth based on the zeolite Y for this invention is usually no more than about sixteen percent by weight, as measured by rare earth oxide. The rare earth content (as rare earth oxide) of this invention, via exchange or any other source mentioned above, however, is typically in the range of about 2 to about 8% by weight based on the Y-type zeolite. When adding rare earth and type Y zeolite to the invention in the same particle, the amount of rare earth can comprise up to 10% by weight of any Y-type zeolite-containing particle, but in general should only comprise about one to about eight percent by weight of Y-type zeolite-containing catalyst particles. Based on the total catalyst composition, rare earth (as rare earth oxide) can comprise up to about eight percent, but more typically rare earth comprises about 0.5 to about 6% of the total catalyst composition. The aforementioned ranges are summarized in the Table below

Basis	General Range Of Rare Earth (% by weight)	More Typical Range Of Rare Earth (% by weight)
Y Zeolite	0-16	2-8
Y Zeolite-Containing Catalyst Particles	0-10	1-8
Total Catalyst Composition	0-8	0.5-6

[0044] The unit cell size of a preferred fresh Y-zeolite is about 24.45 to 24.7 Å. The unit cell size (UCS) of zeolite can be measured by x-ray analysis under the procedure of ASTM D3942. There is normally a direct relationship between the

relative amounts of silicon and aluminum atoms in the zeolite and the size of its unit cell. This relationship is fully described in *Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use* (1974) by D W Breck at Page 94, which teaching is incorporated herein in its entirety by reference. Although both the zeolite, per se, and the matrix of a fluid cracking catalyst usually contain both silica and alumina, the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of the catalyst matrix should not be confused with that of the zeolite. When an equilibrium catalyst is subjected to X-ray analysis, it only measures the UCS of the crystalline zeolite contained therein.

[0045] In general, the amount of Y-type zeolite in the catalyst composition is in an amount sufficient to produce molecules in the gasoline range. This invention generally contains about 12 to about 60% by weight Y-type zeolite, with specific amounts depending on amount of activity desired. Generally increasing the amount of Y enhances gasoline yield, which in turn provides molecules for the pentasil to convert into olefins. In certain embodiments the invention contains Y type zeolite in amounts such that gasoline produced by the Y type zeolite is cracked further by the zeolite into olefins. The amount of Y-type zeolite is also generally such that the total amount of Y-type zeolite and the pentasil described below comprises at least about 35% by weight of the total catalyst composition.

Pentasil

[0046] The pentasils suitable for this invention include those zeolite structures having a five-membered ring. In preferred embodiments the catalyst composition of this invention comprises one or more pentasils having an X-ray diffraction pattern of ZSM-5 or ZSM-11. Suitable pentasils include those described in US Patent 5,380,690, the contents incorporated by reference. Commercially available synthetic shape selective zeolites are also suitable.

[0047] The preferred pentasils generally have a Constraint Index of 1-12. Details of the Constraint Index test are provided in *J Catalysis* 67, 218-222 (1981) and in US Pat. No. 4,711,710 both of which are incorporated herein by reference. Such pentasils are exemplified by intermediate pore zeolites, e.g., those zeolites having pore sizes of from about 4 to about 7 Angstroms. ZSM-5 (US Pat. No. 3,702,856 and Re.29,948) and ZSM-11 (US Pat. No. 3,709,979) are preferred. Methods for

preparing these synthetic pentasil are well known in the art. The preferred embodiments of pentasil have relatively low silica to alumina ratios, e.g., less than 100:1, preferably less than 50:1. A preferred embodiment of this invention has a silica to alumina ratio less than 30:1. The pentasil may also be exchanged with metal cations. Suitable metals include those metal dopants described in US 2004/011029 the contents of which are incorporated by reference. Briefly these metals can be alkaline earth metals, transition metals, rare earth metals, phosphorus, boron, noble metals and combinations thereof.

[0048] The pentasil is generally present in amounts sufficient to enhance the olefin yields compared to Y-type zeolite-based compositions that do not contain such pentasils. More specifically, it has been discovered that by formulating the catalyst composition to contain pentasil in a range of about 10% to about 50%, and a pentasil to Y-type zeolite ratio of at least 0.25, a catalyst composition containing significant amounts of both Y-type zeolite and pentasil can provide enhanced olefin yields, especially when the catalyst has the aforementioned amounts of rare earth and matrix surface area. Typical embodiments of the invention comprise about 10% to about 30% by weight pentasil, and more typically the pentasil content is in the range of about 10 to about 20% by weight. As indicated earlier, the amount of pentasil present is generally such that the amount of pentasil and Y-type zeolite described above is at least 35% by weight of the total catalyst composition. The ratio of pentasil to Y type zeolite should in general be no more than about 3:0.

Other Components

[0049] The catalyst composition also preferably contains matrix, which is typically an inorganic oxide that has activity with respect to modifying the product of the FCC process, and in particular, activity to produce gasoline range olefinic molecules, upon which the pentasils described above can act. Inorganic oxides suitable as matrix include, but are not limited to, non-zeolitic inorganic oxides, such as silica, alumina, silica-alumina, magnesia, boria, titania, zirconia and mixtures thereof. The matrices may include one or more of various known clays, such as montmorillonite, kaolin, halloysite, bentonite, attapulgite, and the like. See U.S. Pat. No. 3,867,308, U.S. Pat. No. 3,957,689 and U.S. Pat. No. 4,458,023. Other suitable

clays include those that are leached by acid or base to increase the clay's surface area, e.g., increasing the clay's surface area to about 50 to about 350 m²/g as measured by BET. The matrix component may be present in the catalyst in amounts ranging from 0 to about 60 weight percent. In certain embodiments, alumina is used and can comprise from about 10 to about 50 weight percent of the total catalyst composition.

[0050] The matrix is usually provided and incorporated into the catalyst when formulating the catalyst as particles. When preparing the composition from a blend of pentasil-containing particles and Y-type zeolite-containing particles, the matrix is added to one or both sets of particles. Although not preferred, the matrix can also be added to a blend of pentasil and Y-type zeolite which is then spray dried together to form what is described earlier as an integral catalyst, i.e., both components are found in each catalyst particle. Such integral catalysts, however, suffer from reduced activity compared to a combination of separately prepared catalysts. In either the blend or integral embodiment, it is preferable to select a matrix that provides a surface area (as measured by BET) of at least about 25 m²/g, preferably 45 to 130 m²/g. It is particularly preferable that the particles containing the Y-type zeolite comprise the aforementioned high surface area matrix. The examples below indicate that a higher surface area matrix enhances olefins yield. The total surface area of the catalyst composition is generally at least about 150 m²/g, either fresh or as treated at 1500°F for four hours with 100% steam.

[0051] The catalyst composition also optionally, but preferably, contains phosphorus. The phosphorus is selected to stabilize the pentasil. The phosphorus can be added to the pentasil prior to forming catalyst particles containing the pentasil. The phosphorus stabilizes the pentasil's surface area and activity with respect to converting molecules in the gasoline range and thereby enhances the olefin yields in an FCC process. Phosphorus-containing compounds suitable for this invention include phosphoric acid (H₃PO₄), phosphorous acid (H₃PO₃), salts of phosphoric acid, salts of phosphorous acid and mixtures thereof. Ammonium salts such as monoammonium phosphate (NH₄)H₂PO₄, diammonium phosphate (NH₄)₂HPO₄, monoammonium phosphite (NH₄)H₂PO₃, diammonium phosphite (NH₄)₂HPO₃, and mixtures thereof can also be used. Other suitable phosphorous compounds are described in WO 98/41595, the contents of which are incorporated herein by

reference. Those compounds include phosphines, phosphonic acid, phosphonates and the like.

[0052] For embodiments containing phosphorous, the phosphorous is added in amounts such that the catalyst composition generally comprises about 1 to 12% by weight phosphorous. In embodiments wherein the Y-type zeolite and pentasil are in separate particles, the phosphorous is typically present in the pentasil-containing particles and typically present in such particles in an amount ranging from about 6 to 24% by weight.

[0053] As mentioned earlier, the catalyst of this invention is preferably prepared by combining separately prepared Y-type zeolite catalyst and pentasil catalyst. The two catalyst components should be selected so that the amount and ratios of Y-type zeolite and pentasil are as follows

- a. about 12 to about 60% by weight Y-type zeolite,
- b. at least about 10% by weight pentasil such that the ratio of pentasil and Y-type zeolite is at least 0.25, but no more than 3.0, and
- c. the amount of Y-type zeolite and pentasil is at least about 35% by weight of the catalyst composition.

[0054] Relatively high pentasil, e.g., ZSM-5, content additives are especially suitable when preparing embodiments comprising two separate zeolite components. Catalysts comprising at least 30% by weight pentasil are described in WO 2002/0049133, the contents of which are incorporated by reference, and are particularly suitable. These catalysts not only provide a relatively high concentration of the pentasil necessary to make the invention, but also are made in a manner such that they have relatively superior attrition resistance.

[0055] Such high pentasil content catalysts can be combined with highly active Y-type zeolite catalysts such as those described in WO 02/083304, the contents of which are incorporated by reference. Briefly, the term "kinetic conversion activity" refers to the activity of the catalyst after being deactivated and measured in accordance with ASTM microactivity test (ASTM-5154) at a catalyst to oil ratio such as that described in Table 1 of WO 02/083304. The kinetic conversion activity is reported and measured as a percentage conversion of heavy hydrocarbon feedstock (i.e., the percentage of product formed from a unit of feedstock wherein product is coke and

21

formed material having a boiling point of up to 221°C) divided by the quantity of 100 minus the percentage conversion of the heavy feedstock. While the exact kinetic conversion activity of a catalyst depends on the particular zeolites present, a preferred catalyst composition of this invention, e.g., those comprising both Y-type zeolite and pentasil, exhibits high kinetic conversion activity of at least about 2.3, preferably at least 3, normally between about 3.5 to about 5.5, and with from 4 to 5 more preferable because they can be readily attained. A high kinetic conversion activity provides a means for more efficiently and effectively converting feedstock to desired gasoline range olefinic molecules having boiling points of up to about 220°C. Such activity is primarily attained through the amount of Y-type zeolite added to the catalyst. For example, catalyst compositions having a kinetic conversion activity of at least 2.3 generally comprise at least 20% by weight Y-type zeolite. To attain catalysts having activities of at least 3 and activities in the range of about 3.5 to about 5.5, the catalyst compositions generally comprise at least 25%, more preferably 30% and most preferably 35% by weight Y-type zeolite. The kinetic conversion activity of the catalyst can also be modified, and higher activities can be attained, by the inclusion of rare earth into the catalyst composition.

[0056] Both the Y-type zeolite and pentasil catalysts are prepared using manufacturing methods known to those skilled in the art.

[0057] For example, methods for preparing the pentasil component of the invention are described in WO 02/0049133. Briefly, a method for preparing the pentasil component comprises

- a. preparing an aqueous slurry comprising pentasil, optionally, phosphorous-containing compound, matrix, and any other additional components, in amounts which will result in a final dried product of step (b) having from about 30-85% pentasil, and about 0-24% by weight phosphorous (as measured P_2O_5),
- b. spray drying the slurry of step (a) at a low pH, such as a pH of less than about 3, preferably less than about 2, and
- c. recovering a spray-dried product.

[0058] Methods for slurring, milling, spray drying, calcining, and recovering particles suitable as a catalyst are also known in the art. See U.S. Pat. No. 3,444,097,

as well as WO 98/41595 and U S Pat. No 5,366,948. The catalyst particle size should be in the range of 20-200 microns, and have an average particle size of 60-100 microns. The pentasil component should therefore be made to have an average particle size in that range.

[0059] To prepare the Y-type zeolite component, a slurry may be formed by deagglomerating a suitable Y-type zeolite, preferably in an aqueous solution. A slurry of matrix may be formed by mixing the desired optional components mentioned above such as clay and/or other inorganic oxides in an aqueous solution. The zeolite slurry and any slurry of optional components, e.g., matrix, are then mixed thoroughly and spray dried to form catalyst particles, for example, having an average particle size of less than 200 microns in diameter, preferably in the ranges mentioned above for the pentasil component. The Y-type zeolite component may also include phosphorous or a phosphorous compound for any of the functions generally attributed thereto, for example, stability of the Y-type zeolite. The phosphorous can be incorporated with the Y-type zeolite as described in U S Patent No 5,378,670, the contents of which are incorporated by reference.

[0060] Catalyst composition having relatively high kinetic conversion activity can be prepared according to WO 02/083304. Highly active compositions can be prepared using Y-type zeolite catalysts comprising at least 70% USY, preferably REUSY, with remainder of the catalyst being binder and/or matrix.

[0061] As described above, the pentasil and Y-type zeolite comprises at least about 35% by weight of the composition. The remaining portion of the catalyst, 65% or less, comprise preferred optional components such as phosphorous, matrix, and rare earth, as well as other optional components such as binder, metals traps, and other types of components typically found in products used in FCC processes. These optional components can be alumina sol, silica sol, and peptized alumina binders for the Y-type zeolite. Alumina sol binders, and preferably alumina hydrosol binders, are particularly suitable.

[0062] The binder may also comprise a metal phosphate binder wherein the metal can be selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, including scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals. In certain embodiments Group VIII metal phosphates are suitable. A method for making metal

phosphates is known to those skilled in the art and described in pending U S Patent Application 10/817,069, filed April 2, 2004, the contents of which are incorporated by reference Aluminum phosphate binders such as those disclosed in U S Patents 5,194,412 and 5,286,369 are also suitable

[0063] Briefly, the phosphates in the above-mentioned metal phosphate binders are prepared by mixing in water a metal salt and a source of phosphorus. When using such binders the metal salt and source of phosphorous can be added to an aqueous slurry containing the Y-type zeolite, the pentasil, mixtures thereof and/or optionally matrix. The metal salt used to make the invention may be metal nitrate, chloride, or another suitable soluble metal salt. 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. The metal salt is combined with a source of phosphorus 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. In general, the metal salt is usually in the form of a metal salt solution. However, as mentioned above, it is also suitable to add the metal salt as a powder to a phosphoric acid solution and then later adding water to adjust the concentration of the metal salt to the desired levels

[0064] 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 likely result in an effective binder being formed during spray drying. In typical embodiments, the phosphorus source will be phosphoric acid. Another suitable phosphorus source is $(NH_4)H_2PO_4$

[0065] The catalyst composition preferably has an attrition resistance suitable to withstand conditions typically found in FCC processes. Preparing catalysts to have such properties is known in the art and measurement of this property is often made using the Davison Attrition Index. To determine the Davison Attrition Index (DI) of the invention 7.0 cc of sample catalyst is screened to remove particles in the 0 to 20 micron range. Those remaining particles are then contacted in a hardened steel jet cup having a precision bored orifice through which an air jet of humidified (60%) air

is passed at 21 liter/minute for 1 hour. The DI is defined as the percent of 0-20 micron fines generated during the test relative to the amount of >20 micron material initially present, i.e., the formula below

$$DI = 100 \times \frac{\text{wt \% of 0-20 micron material formed during test}}{\text{wt of original 20 microns or greater material before test}}$$

[0066] The lower the DI number, the more attrition resistant is the catalyst. Commercially acceptable attrition resistance is indicated by a DI of less than about 20, preferably less than 10, and most preferably less than 5

[0067] If the catalyst of this invention is to comprise integral particles, such particles can be prepared by incorporating the pentasil and Y-type zeolite component in the same spray drier feed at concentrations that result in the concentrations and ratios described earlier. Another integrated embodiment could comprise incorporating separately prepared pentasil or Y-type zeolite particles into a spray drier feed for the other

[0068] Based on the foregoing, the following especially preferred embodiments of the catalyst will comprise

- a. about twelve to about sixty percent by weight Y-type zeolite;
- b. at least about ten percent by weight pentasil wherein pentasil and Y-type zeolite is present in a weight ratio (pentasil : Y-type zeolite) of at least 0.25 and no more than 3.0; wherein the Y-type zeolite and pentasil are contained in separate particles, and the Y-type zeolite and pentasil comprise at least thirty-five percent by weight of the catalyst composition,
- c. about one to about twelve percent phosphorous as measured by P_2O_5 content;
- d. about 0.5 to about 6% rare earth, with the Y-type zeolite-containing particles comprising about 1 to about 8% rare earth as measured by rare earth oxide content;
- e. matrix having a surface area of at least $25m^2/g$;

23

- f a Davison Index of about 20 or less; and
- g. a kinetic conversion activity of at least about 2.3

[0069] Even more preferred embodiments of the catalyst just described above will comprise one or more of the following features.

- a. at least about 25%, more preferably at least 30 and most preferably 35% by Y-type zeolite;
- b. about 10 to about 30%, more preferably 10 to about 20% pentasil,
- c. Y-type zeolite particles comprising about 2 to about 8% rare earth,
- d. a total surface area of at least 150 m²/g,
- e. a Davison Index less than about 10, more preferably less than 5, and
- f. a kinetic conversion activity of at least 3.0, and more preferably in the range of about 3.5 to about 5.5

Use in Cracking Processes

[0070] The catalyst of this invention is particularly suitable for use in conventional FCC processes where hydrocarbon feedstocks are cracked into lower molecular weight compounds, i.e., gasoline, in the absence of added hydrogen. Typical FCC processes entail cracking a hydrocarbon feedstock in a cracking reactor unit (FCCU) or reactor stage in the presence of fluid cracking catalyst particles to produce liquid and gaseous product streams. The product streams are removed and the catalyst particles are subsequently passed to a regenerator stage where the particles are regenerated by exposure to an oxidizing atmosphere to remove contaminant. The regenerated particles are then circulated back to the cracking zone to catalyze further hydrocarbon cracking. In this manner, an inventory of catalyst particles is circulated between the cracking stage and the regenerator stage during the overall cracking process.

[0071] The catalyst of this invention can be added to the FCCU without changing the mode of operating the aforementioned process. Alternatively, the invention can be used in an FCCU having conditions modified to enhance olefin yields. The catalyst may be added directly to the cracking stage, to the regeneration stage of the cracking apparatus or at any other suitable point. The catalyst may be added to the circulating catalyst particle inventory while the cracking process is underway or they

may be present in the inventory at the start-up of the FCC operation. As an example, the compositions of this invention can be added to a FCCU when replacing existing equilibrium catalyst inventory with fresh catalyst. The replacement of equilibrium zeolite catalyst by fresh catalyst is normally done on a cost versus activity basis. The refiner usually balances the cost of introducing new catalyst to the inventory with respect to the production of desired hydrocarbon product fractions. Under FCCU reactor conditions carbocation reactions occur to cause molecular size reduction of the petroleum hydrocarbon feedstock introduced into the reactor. As fresh catalyst equilibrates within an FCCU, it is exposed to various conditions, such as the deposition of feedstock contaminants produced during that reaction and severe regeneration operating conditions. Thus, equilibrium catalysts may contain high levels of metal contaminants, exhibit somewhat lower activity, have lower aluminum atom content in the zeolite framework and have different physical properties than fresh catalyst. In normal operation, refiners withdraw small amount of the equilibrium catalyst from the regenerators and replace it with fresh catalyst to control the quality (e.g., its activity and metal content) of the circulating catalyst inventory

[0072] When using this invention, a FCC unit can be run using conventional conditions, wherein the reaction temperatures range from about 400° to 700°C with regeneration occurring at temperatures of from about 500° to 900°C. The particular conditions depend on the petroleum feedstock being treated, the product streams desired and other conditions well known to refiners. For example, lighter feedstock can be cracked at lower temperatures. The catalyst (i.e., inventory) is circulated through the unit in a continuous manner between catalytic cracking reaction and regeneration while maintaining the equilibrium catalyst in the reactor. Certain embodiments of the invention have been shown to be effective in units operating at somewhat severe conditions.

[0073] The invention can be used in other cracking processes that employ ZSM-5-containing catalysts. While designed for use in FCC processes conducted at conventional to somewhat more severe conditions, the invention can be used in other sometimes much more severe operations. These processes include those known as Deep Catalytic Cracking (DCC), Catalytic Pyrolysis Process (CPP), and Ultra

Catalytic Cracking (UCC) Conditions for these processes, and typical FCC conditions, are listed in the table below

	<u>FCC</u>	<u>DCC</u>	<u>CPP</u>	<u>UCC</u>
Temperature, °C	500-550	505-575	560-650	550-570
Cat./Oil	5 to 10	9 to 15	15-25	18 to 22
Pressure, atmospheres	1 to 2	0.7 to 1.5	0.8	1 to 4
Steam Dilution, wt% of feed	1 to 5	10 to 30	30 to 50	20 to 35
WHSV*	125-200	0.2-20	—	50 to 80

*weight hourly space velocity (hr⁻¹)

[0074] Those of ordinary skill in the art are familiar as to when such processes can be used with the invention. When the invention is used in such processes, certain modifications to the invention may be required, e.g., activity and attrition may require alteration, in order to optimize the compositions' effectiveness in those processes. Such modifications are known to those skilled in the art.

[0075] The invention can be used to crack a variety of hydrocarbon feedstocks.

[0076] Typical feedstocks include in whole or in part, a gas oil (e.g., light, medium, or heavy gas oil) having an initial boiling point above about 120°C [250°F], a 50% point of at least about 315°C [600°F], and an end point up to about 850°C [1562°F]. The feedstock may also include deep cut gas oil, vacuum gas oil, thermal oil, residual oil, cycle stock, whole top crude, tar sand oil, shale oil, synthetic fuel, heavy hydrocarbon fractions derived from the destructive hydrogenation of coal, tar, pitches, asphalts, hydrotreated feedstocks derived from any of the foregoing, and the like. As will be recognized, the distillation of higher boiling petroleum fractions above about 400°C must be carried out under vacuum in order to avoid thermal cracking. The boiling temperatures utilized herein are expressed in terms of convenience of the boiling point corrected to atmospheric pressure. Even high metal content resids or deeper cut gas oils having an end point of up to about 850°C can be cracked using the invention.

[0077] The invention is particularly useful for cracking hydrocarbon feeds having natural nitrogen levels at 100 ppm or higher, which is the nitrogen content of most FCC feedstocks.

[0078] While improvement in yields vary with feedstock and FCC conditions, employing the invention in conventionally run FCC units running on typical feedstock can result in propylene yield of at least 10% based on feedstock, preferably at least 12% and most preferably at least 15%. LPG yields from processes using the invention can be at least 25% by weight of feedstock, preferably at least 30% and most preferably at least about 32%. These yields can be achieved without significantly increasing capital expenditure to modify a conventional FCC unit, nor require running the unit at extremely severe conditions. Gasoline yields using the invention are generally less than 44% by weight of the feedstock, more typically below 42% and in certain instances, less than 40%. The aforementioned yield data is based on tests run on a Davison Circulating Riser, the operating conditions of which are described later below.

[0079] To further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given. The examples are given for illustrative purposes only and are not meant to be a limitation on the claims appended hereto. It should be understood that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0080] All parts and percentages in the examples, as well as the remainder of the specification, which refers to solid compositions or concentrations, are by weight unless otherwise specified. However, all parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification referring to gas compositions are molar or by volume unless otherwise specified.

[0081] Further, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions, physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range so recited.

[0082] The following is a list of definitions for abbreviations appearing in the examples below.

[0083] SA means total surface area.

[0084] ZSA means zeolite surface area.

[0085] MSA means matrix surface area.

[0086] BET means Brunauer, Emmett and Teller method using nitrogen adsorption for measuring surface area, including SA, ZSA, and MSA. Unless expressly indicated otherwise, all surface area measurements provided herein are BET surface area measurements made on fresh catalysts. By "fresh catalysts" it is meant the catalysts have not been calcined nor have they been subjected to hydrothermal treatment.

[0087] IBP means initial boiling point.

[0088] FBP means final boiling point.

[0089] RON means research octane number

[0090] MON means motor octane number

[0091] wt. means weight.

[0092] cc means cubic centimeter

[0093] g means gram.

[0094] ABD means average bulk density

[0095] EST means estimated.

EXAMPLES

Example 1 The Invention

[0096] Catalyst A, containing 45% USY zeolite, 33% clay and 22% by weight silica sol binder was prepared as follows. An aqueous slurry of USY (4 wt% Na_2O) was blended with Natka clay and then milled in a Drais mill. Silica sol binder was added to the milled slurry and mixed well before spray drying in a Bowen spray dryer. The silica sol binder was prepared from sodium silicate and acid alum. The resulting spray dried product was washed with ammonium sulfate solution, followed by water to give a catalyst with a Na_2O level of less than 0.45 wt%. The product was steam deactivated in a fluidized bed reactor for 4 hours at 816°C in a 100% steam at atmospheric pressure. The deactivated catalyst is designated Catalyst A-Stm.

[0097] Catalyst B, containing 40% ZSM-5, was prepared as described in US 2002/0049133. The catalyst was steam deactivated in a fluidized bed reactor for 4 hours at 816°C in a 100% steam atmosphere. The deactivated catalyst is designated Catalyst B-Stm.

[0098] A series of different combinations of Catalyst A and Catalyst B were prepared that contained from 100% Catalyst A to 100% Catalyst B in 10% increments. The properties of the catalyst combinations are shown in Table 1. A comparison of the properties, before and after steaming, shows that the range from 70% Catalyst A/30% Catalyst B to 30% Catalyst A/70% Catalyst B, all contain greater than 10% ZSM-5, have a ZSM-5/Y ratio of greater than 0.25 and less than 3.0, and all have a fresh and steamed total surface area of greater than 150 m²/g.

26

Table 1

wt% Catalyst A		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
wt% Catalyst B		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
wt% ZSM-5		0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
wt% Y		45	40.5	36	31.5	27	22.5	18	13.5	9	4.5	0
ZSM-5/Y ratio		0	0.099	0.222	0.381	0.593	0.889	1.333	2.074	3.556	8	
Al ₂ O ₃	wt%	27.44	27.07	27.08	27.66	26.91	27.42	26.79	26.75	26.68	27.15	27.00
Na ₂ O	wt%	0.385	0.357	0.34	0.314	0.299	0.281	0.244	0.239	0.211	0.187	0.162
P ₂ O ₅	wt%	0.431	1.5	2.447	3.511	4.779	5.964	6.722	8.32	9.579	10.44	11.72
RE ₂ O ₃	wt%	0.098	0.101	0.104	0.103	0.109	0.112	0.111	0.118	0.123	0.126	0.121
Calcined 2 hours @ 593°C												
SA	m ² /g	278	264	249	235	220	206	192	177	163	148	134
ZSA	m ² /g	233	221	209	197	185	173	161	149	137	125	113
MSA	m ² /g	45	43	40	38	35	33	31	28	26	23	21
Steamed 4 hours @ 816°C/ 100% Steam												
SA	m ² /g	206	200	193	187	181	175	168	162	156	149	143
ZSA	m ² /g	171	165	158	152	145	139	133	126	120	113	107
MSA	m ² /g	35	35	35	35	35	36	36	36	36	36	36

[0099] The steamed catalyst combinations were tested in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit on a paraffinic feed (properties listed in Table 2) at 549°C

Table 2
Feed Properties

API	30
K Factor	12.07
Total Nitrogen (wt%)	0.04
Sulfur (wt%)	0.381
Conradson Carbon (wt%)	0.05
% Paraffinic Ring Carbons, (Cp)	72.3
% Naphthemic Ring Carbons, (Cn)	5.3
% Aromatic Ring Carbons, (Ca)	22.4
<u>Simulated Distillation, Vol. %, °C</u>	
IBP	233
10%	305
30%	361
50%	401
70%	433
90%	482
FBP	560

[0100] Several runs were carried out for each catalyst using catalyst to oil ratios between 3 and 10. The catalyst to oil ratio was varied by changing the catalyst weight and keeping the feed weight constant. The feed weight utilized for each run was 1.5g and the feed injection rate was 3.0 g/minute. The ACE data at a constant catalyst to oil ratio of 7 (Figure 1) shows that the propylene yield reaches a broad maximum centered at a 1:1 ratio of Catalyst A-Stm and Catalyst B-Stm. Propylene yields of greater than 16 wt% are achieved for combinations containing between 70% Catalyst A-Stm/30% Catalyst B-Stm and 30% Catalyst A-Stm/70% Catalyst B-Stm. The gasoline yields, for these combinations, are all less than 35 wt% (Table 3). Combinations with less than 30% Catalyst A-Stm (13.5% Y zeolite) shows a significant loss in bottoms cracking and conversion. Combinations with less than 30% Catalyst B-Stm (12% ZSM-5) produce lower amounts of propylene and LPG. The yields provided in Table 3 are percentages based on feedstock.

Table 3

Wt % Catalyst A-Stm	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Wt % Catalyst B-Stm	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Cat./Oil = 7											
Conversion (wt%)	81.59	82.60	82.21	82.31	81.42	80.75	79.59	76.47	71.60	62.13	45.38
Hydrogen, wt%	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.06	0.07	0.07	0.07
Ethylene, wt%	0.76	1.78	2.37	3.02	3.41	3.83	4.17	4.35	4.41	4.20	3.47
Total C ₁ 's & C ₂ 's, wt%	1.75	2.71	3.22	3.90	4.25	4.65	4.99	5.10	5.12	4.92	4.21
Total Dry Gas, wt%	1.80	2.75	3.27	3.95	4.31	4.71	5.05	5.16	5.19	4.99	4.28
Propylene, wt%	7.79	14.10	15.13	16.14	16.19	16.67	16.34	16.43	15.83	13.93	10.81
Total C ₃ 's, wt%	9.23	16.38	17.68	19.04	19.30	19.98	20.01	20.10	19.56	17.47	13.80
Total C ₄ 's, wt%	10.31	12.84	13.43	13.96	14.08	14.42	14.23	14.37	13.95	12.20	11.56
Total C ₄ 's, wt%	17.75	21.51	21.99	22.42	22.03	21.81	21.23	20.34	19.14	16.09	14.61
C ₅ + Gasoline, wt%	50.60	39.85	37.00	34.81	34.14	32.76	31.87	29.62	26.67	22.75	11.93
RON EST	91.65	94.15	93.87	93.52	93.16	92.60	92.14	91.17	91.40	88.79	87.40
MON EST	80.53	82.13	81.71	81.42	80.96	80.45	80.08	79.15	78.92	77.04	74.92
LCO, wt%	14.52	13.77	13.97	13.83	14.30	14.83	15.37	17.06	19.45	22.72	25.65
Bottoms, wt%	3.88	3.63	3.82	3.86	4.28	4.43	5.04	6.46	8.95	15.15	28.97
Coke, wt%	2.21	2.10	2.26	2.08	1.65	1.49	1.43	1.25	1.05	0.83	0.77
Gasoline Paraffins, wt% of feed	2.09	1.71	1.94	2.11	2.31	2.49	2.59	2.74	2.72	2.89	2.14
Gasoline Isoparaffins, wt% of feed	12.82	5.86	4.79	3.83	3.72	3.30	3.23	3.07	2.74	2.20	0.95
Gasoline Aromatics, wt% of feed	20.66	22.74	21.36	21.43	20.03	19.46	18.58	16.36	12.82	11.47	3.81
Gasoline Napthenes, wt% of feed	4.31	3.53	3.28	2.99	2.95	2.77	2.68	2.35	1.86	1.40	0.51
Gasoline Olefins, wt% of feed	10.71	6.01	5.63	4.45	5.12	4.76	4.79	5.10	6.54	4.78	4.52

-30-

WO 2006/051487

PCT/US2005/039916

27

Example 2 Matrix Surface Area

[0101] Catalyst C, containing 55% USY, 5% Boehmite alumina and 20% alumina sol binder, 2% RE₂O₃ on zeolite and remainder clay, was prepared as follows. An aqueous slurry of 9.8 kg USY zeolite (1% Na₂O, 34% solids) was blended with 367g of rare earth salt solution (27% RE₂O₃), 300g (dry basis) of a particulate Boehmite alumina, 1200g Natka clay (dry basis) and 5.2 kg of aluminum hydrochloride (23% Al₂O₃). The slurry was mixed well and then milled in a Drais mill. The milled catalyst slurry was spray dried in a Bowen spray drier. The spray-dried product was calcined for 40 minutes at 400°C. The calcined product was then washed using conventional techniques to lower the Na₂O level. The catalyst was steamed in a fluidized bed reactor for 4 hours at 816°C in a 100% steam atmosphere. The deactivated Catalyst C was combined in a 1:1 ratio with Catalyst B-Stm. The catalyst combination is designated Catalyst CB-Stm. The surface area of Catalyst CB-Stm is shown in Table 4. The yields provided in Table 4 are percentages based on feedstock.

Table 4

	Catalyst CB-Stm	Catalyst DB-Stm
Total Surface Area (m ² /g)	203	187
Zeolite Surface Area (m ² /g)	149	146
Matrix Surface Area (m ² /g)	54	41
Cat./Oil Ratio	7.4	7.4
Conversion, wt. %	77.2	77.2
Hydrogen, wt%	0.09	0.07
Ethylene, wt%	4.09	3.85
Propylene, wt%	15.65	15.11
Total C ₃ 's, wt%	18.22	17.69
Total C ₄ 's, wt%	12.68	12.33
Total C ₄ 's, wt%	18.18	18.37
C ₅ + Gasoline, wt%	31.50	32.36
RON EST	96.79	96.87
MON EST	83.73	83.87
Gasoline Paraffins, wt% of feed	1.20	1.17
Gasoline Isoparaffins, wt% of feed	2.73	2.86
Gasoline Aromatics, wt% of feed	21.50	22.12
Gasoline Naphthenes, wt% of feed	2.26	2.44
Gasoline Olefins, wt% of feed	3.77	3.71
LCO, wt%	16.93	16.74
Bottoms, wt%	5.90	6.09
Coke, wt%	3.63	3.44

Example 3

[0102] Catalyst D, containing 55% USY, 20% alumina sol binder, 5% Boehmite alumina and 2% RE₂O₃ on zeolite was prepared as follows. An aqueous slurry of USY (1% Na₂O on zeolite) was blended with aluminum chlorohydrate, Boehmite alumina, rare earth salt, and Natka clay. The slurry was mixed well and then milled in a Drais mill. The milled catalyst slurry was spray dried in a Bowen spray drier. The spray-dried product was calcined for 40 minutes at 593°C. The catalyst was steamed in a fluidized bed reactor for 4 hours at 816°C in a 100% steam atmosphere. The deactivated Catalyst D was combined in a 1:1 ratio with Catalyst B-Stm. The catalyst combination is designated Catalyst DB-Stm. The surface area of Catalyst DB-Stm is shown in Table 4.

Example 4

[0103] The deactivated Catalysts CB-Stm and DB-Stm were tested in the ACE unit on gas oil feed (Table 5) at 549°C.

Table 5
Feed Properties

API		25.5
K Factor		11.94
Total Nitrogen	(wt%)	0.12
Sulfur	(wt%)	0.369
Conradson Carbon	(wt%)	0.68
% Paraffinic Ring Carbons, (Cp)		63.6
% Naphthenic Ring Carbons, (Cn)		17.4
% Aromatic Ring Carbons, (Ca)		18.9
<u>Simulated Distillation, Vol. %, °C</u>		
IBP		153
10%		319
30%		393
50%		437
70%		484
90%		557
FBP		681

[0104] The ACE unit conditions are described in Example 1. The ACE data (Table 4) shows that Catalyst CB-Stm, with the higher matrix surface area, produces more propylene and more butylenes than Catalyst DB-Stm, which has lower matrix surface area, but which at 41 m²/g also provides satisfactory yields.

Example 5 Rare Earth

[0105] Catalyst E containing 55% USY, 30% alumina sol binder, 5% particulate Boehmite alumina, and 10% clay was prepared as follows. An aqueous slurry of USY zeolite (1 wt% Na₂O on zeolite) was blended with aluminum chlorohydrate, particulate alumina, and Natka clay. The slurry was mixed well and then milled in a Drais mill. The milled catalyst slurry was spray dried in a Bowen spray drier. The spray-dried product was calcined for 40 minutes at 400°C. The catalyst was then washed to remove additional Na₂O.

Example 6

[0106] Catalysts F and G, were prepared with 45% USY zeolite, 5% particulate Boehmite alumina, 20% alumina sol binder and 29% clay. The catalysts contained 1.8% and 3.6% RE₂O₃/zeolite, respectively. To prepare the catalysts, an aqueous slurry of USY was blended with aluminum chlorohydrate, particulate alumina and Natka clay and a rare earth salt. The slurry was mixed well and then milled in a Drais mill. The milled catalyst slurry was spray dried in a Bowen spray drier. The spray-dried product was calcined for 40 minutes at 400°C. The catalyst was then washed to remove Na₂O.

Example 7

[0107] Catalyst H was prepared with 60% USY zeolite, 35% alumina sol binder and 2% clay. The catalyst was prepared with 4.7% RE₂O₃/zeolite. To prepare the catalyst, an aqueous slurry of USY was blended with aluminum chlorohydrate, a rare earth salt and Natka clay. The slurry was mixed well and then milled in a Drais mill. The milled catalyst slurry was spray dried in a Bowen spray drier. The spray-dried

product was calcined for 40 minutes at 400°C. The catalyst was then washed to remove Na₂O.

Example 8

[0108] The performance evaluation of Catalysts E, F, G, and H was conducted by using the Davison Circulating Riser (DCR). The description and operation of this unit has been discussed in detail in the following publications: 1) 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, and 2) 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.

[0109] A commercial FCC feed was used for testing and its properties are shown in Table 6.

Table 6
Feed Properties

API Gravity @60°F	24.6
Sulfur, wt. %	0.358
Conradson Carbon, wt. %	0.27
K Factor	11.95
% Paraffinic Ring Carbons, (Cp)	62.6
% Naphthenic Ring Carbons, (Cn)	16.1
% Aromatic Ring Carbons, (Ca)	21.3
<u>Simulated Distillation, vol. %, °C</u>	
IBP	226
10	359
30	407
50	442
70	479
90	534
FBP	619

[0110] In each of the experiments, the DCR was operated under "full burn" regeneration conditions, where "full burn" is defined as the condition wherein the amount of air added to the regenerator is sufficient to convert all the coke species on the spent FCC catalyst to CO₂.

[0111] Catalysts E, F, G, and H were hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 100% steam for 4 hours at 816°C. Catalyst B (40% ZSM-5) was hydrothermally deactivated in a fluidized bed reactor with 100% steam for 24 h at 816°C. Steamed catalyst combinations of 70% Catalyst F 30% Catalyst B (Catalyst FB-Stm); 70% Catalyst G 30% Catalyst B (Catalyst GB-Stm), 70% Catalyst H. 30% Catalyst B (Catalyst HB-Stm) were prepared. Since Catalyst E does not contain any RE₂O₃, and therefore has lower cracking activity, it was combined with only 18% Catalyst B (Catalyst EB-Stm). The steam deactivated properties of the catalyst combinations are shown in Table 7.

Table 7					
		Catalyst EB-Stm	Catalyst FB-Stm	Catalyst GB-Stm	Catalyst HB-Stm
Al ₂ O ₃	wt. %	45.78	42.11	41.30	41.56
RE ₂ O ₃	wt. %	0.03	0.69	1.28	1.98
Na ₂ O	wt. %	0.48	0.28	0.27	0.32
Fe	wt. %	0.24	0.32	0.31	0.19
TiO ₂	wt. %	0.25	0.37	0.36	0.07
P ₂ O ₅	wt. %	2.13	3.54	3.51	3.51
SA	m ² /g	239	223	222	263
Zeolite	m ² /g	146	137	137	167
Matrix	m ² /g	93	86	85	96
Unit Cell		24.24	24.26	24.27	24.29
ABD	g/cc	0.70	0.66	0.67	0.67
DI		6	11	14	8

[0112] The DCR was charged initially with approximately 1800 g of each catalyst combination. The conditions used were a riser top temperature of 545°C, a regenerator temperature of 727°C with 1% excess O₂ in the regenerator (and operating in full combustion mode). The conversion to useful products, was varied by changing the feed preheat temperature prior to introduction into the unit. Steady state yields

were determined at each conversion for all the catalysts. The results of the DCR study are provided in Table 8. The yields provided in Table 8 are percentages based on feedstock.

Table 8

	Catalyst EB-Stm	Catalyst FB-Stm	Catalyst GB-Stm	Catalyst HB-Stm
wt.% RE ₂ O ₃ /Y Zeolite	0.0	1.8	3.6	4.7
Cat./Oil	8.5	8.5	8.5	8.5
Conversion, wt%	76.00	78.13	79.66	80.10
H ₂ Yield, wt%	0.05	0.05	0.05	0.04
C ₁ + C ₂ 's, wt%	3.24	3.07	3.22	3.21
C ₃ ^m , wt%	1.35	1.40	1.49	1.49
Total C ₃ , wt%	11.87	12.86	13.27	13.23
C ₄ ^m , wt%	10.88	11.79	12.02	11.93
Total C ₄ , wt%	15.66	16.68	17.23	17.17
Total C ₅ ^m , wt%	12.66	12.70	12.35	11.90
LPG, wt%	27.53	29.54	30.49	30.40
Gasoline, wt%	42.87	42.54	42.41	42.65
Gasoline Paraffins, wt% of feed	2.69	2.71	2.76	2.81
Gasoline Isoparaffins, wt% of feed	14.82	17.07	19.43	20.81
Gasoline Aromatics, wt% of feed	34.04	36.33	37.96	38.88
Gasoline Napthenes, wt% of feed	7.28	7.62	7.67	7.74
Gasoline Olefins, wt% of feed	41.17	36.27	32.18	29.76
RON EST	96.51	96.48	96.37	96.32
MON EST	81.53	82.12	82.57	82.85
LCO, wt%	17.54	16.22	15.17	14.91
Bottoms, wt%	6.47	5.66	5.17	4.99
Coke, wt%	2.22	2.83	3.38	3.70

W/O 2M6/RQ4/17

PCT/US2004/029916

[0113] The DCR data (Table 8) shows that the Catalyst EB-Stm combination, which does not contain RE_2O_3 , has lower cracking activity and therefore makes less propylene and LPG than the other catalysts. The propylene and LPG yields increase as the RE_2O_3 on Y zeolite increases above 1.8 wt%. The catalysts all make less than 43 wt% gasoline.

It is claimed

- 1 A catalyst composition comprising
 - a. about twelve to about sixty percent by weight Y-type zeolite,
 - b. at least about ten percent by weight pentasil and wherein pentasil and Y-type zeolite is present in a weight ratio (pentasil Y-type zeolite) of at least 0.25 and no more than 3.0, and
 - c. the Y-type zeolite and pentasil comprises at least about thirty-five percent by weight of the catalyst composition.
- 2 A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition further comprises phosphorus.
- 3 A catalyst composition according to claim 2 wherein the composition comprises up to about 12% by weight phosphorus, as measured by the content of P_2O_5 .
- 4 A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition further comprises matrix having a surface area of at least $25m^2/g$.
- 5 A catalyst composition according to claim 2 wherein the pentasil and the Y-type zeolite are contained in separate particles and the pentasil-containing particles comprise phosphorus.
6. A catalyst composition according to claim 5 wherein the pentasil-containing particles comprises phosphorus in amounts in the range of about six to about twenty-four % by weight, as measured by the content of P_2O_5 .

- 7 A catalyst composition according to claim 2 wherein the pentasil and the Y-type zeolite are in separate particles and the Y-type zeolite-containing particles comprise phosphorus
- 8 A catalyst composition according to claim 7 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise 0.01 to about 3 weight percent phosphorus as measured by P_2O_5 .
- 9 A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition has a surface area of at least $150m^2/g$.
- 10 A catalyst composition according to claim 1 wherein the composition has a surface area of at least $150m^2/g$ after being treated at $816^\circ C$ for 4 hours with 100% steam.
- 11 A catalyst composition according to claim 1 comprising about ten percent to about fifty percent by weight pentasil
- 12 A catalyst composition according to claim 1 comprising up to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 13 A catalyst composition according to claim 1 comprising 0.5 to about six percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 14 A catalyst composition according to claim 5 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise up to about ten percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide
- 15 A catalyst composition according to claim 5 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise about one to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.

- 16 A catalyst composition according to claim 1 having a Davison Attrition Index of about 20 or less
- 17 A catalyst composition according to claim 1 having a Davison Attrition Index of about 10 or less
- 18 A catalyst composition according to claim 1 having a Davison Attrition Index of about 5 or less
- 19 A catalyst composition according to claim 1 wherein the pentasil and Y-type zeolite are contained in separate particles.
- 20 A catalyst composition according to claim 19 wherein (a) the pentasil-containing particles comprise phosphorous, (b) the catalyst composition further comprises up to about eight percent rare earth, as measured by rare earth oxide, and (c) the catalyst further comprises matrix having a surface area of at least $25\text{m}^2/\text{g}$.
- 21 A catalyst composition according to claim 20 comprising about one to about twelve percent by weight phosphorous.
- 22 A catalyst composition according to claim 20 comprising 0.5 to about six percent rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 23 A catalyst composition according to claim 20 wherein the Y-type zeolite-containing particles in the catalyst composition comprise up to about ten percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 24 A catalyst composition according to claim 20 wherein the Y-type zeolite-containing particles in the catalyst composition comprise one to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.

- 25 A catalyst composition according to claim 20 comprising matrix having a surface area in the range of about 45 to about 130m²/g.
- 26 A catalyst composition according to claim 20 having a total surface area of at least about 150m²/g.
- 27 A catalyst composition according to claim 21 having a surface area of at least about 150m²/g.
- 28 A catalyst composition according to claim 20 comprising about ten to about fifty weight percent pentasil
- 29 A catalyst composition according to claim 28 wherein the pentasil is ZSM-5 or ZSM-11
- 30 A catalyst composition according to claim 21 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise 0.5 to about six percent rare earth, as measured by rare earth oxide
- 31 A catalyst composition according to claim 30 wherein the Y-type zeolite is exchanged with cerium cations, lanthanum cations, neodymium cation, praseodymium cations, or mixtures thereof.
- 32 A catalyst composition according to claim 1 wherein the catalyst composition has a kinetic conversion activity of at least about 2.3
- 33 A catalyst composition according to claim 1 wherein the catalyst composition has a kinetic conversion activity of at least about 3
- 34 A catalyst composition according to claim 1 wherein the catalyst composition has a kinetic conversion activity in the range of about 3.5 to about 5.5

- 35 A catalyst composition according to claim 1 wherein the catalyst composition has a kinetic conversion activity in the range of about 4 to about 5
- 36 A catalytic cracking process comprising:
- a. introducing a hydrocarbon feedstock into a reaction zone of a catalytic cracking unit comprised of a reaction zone, stripping zone, and a regeneration zone, which feedstock is characterized as having an initial boiling point from about 120°C with end points up to about 850°C,
 - b. catalytically cracking said feedstock in said reaction zone at a temperature from about 400°C to about 700°C, by causing the feedstock to be in contact with a cracking catalyst comprising:
 - i. about twelve to about sixty percent by weight Y-type zeolite,
 - ii. at least about ten percent by weight pentasil and wherein pentasil and Y-type zeolite is present in a weight ratio pentasil Y-type zeolite of at least 0.25 and no more than 3.0,
 - iii. the Y-type zeolite and pentasil comprises at least about thirty-five percent by weight of the catalyst composition, and
 - c. stripping recovered used catalyst particles with a stripping fluid in a stripping zone to remove therefrom some hydrocarbonaceous material, and
 - d. recovering stripped hydrocarbonaceous material from the stripping zone and circulating stripped used catalyst particles to the regenerator or regeneration zone; and
 - e. regenerating said coked catalyst in a regeneration zone by burning-off a substantial amount of the coke on said catalyst, and with any added fuel

component to maintain the regenerated catalyst at a temperature which will maintain the catalytic cracking reactor at a temperature from about 400°C to about 700°C, and

f recycling said regenerated hot catalyst to the reaction zone.

37 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) further comprises phosphorous.

38 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) further comprises matrix having a surface area of at least 25m²/g.

39 A process according to claim 36 wherein the process is a fluidized catalytic cracking process.

40 A process according to claim 39 wherein the catalyst in step (b) comprises pentasil and Y-type zeolite that are contained in separate particles and the pentasil-containing particles comprise phosphorus.

41 A process according to claim 40 wherein the catalyst in step (b) comprises pentasil and Y-type zeolite that are contained in separate particles and the Y-type zeolite-containing particles comprise phosphorus.

42 A process according to claim 40 wherein the catalyst in step (b) comprises phosphorous in amounts in the range of about one to about twelve % by weight, as measured by the content of P₂O₅.

43 A process according to claim 40 wherein the pentasil-containing particles comprises phosphorus in amounts in the range of about six to about twenty-four % by weight, as measured by the content of P₂O₅.

- 44 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) has a surface area of at least 150m²/g.
- 45 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) has a surface area of at least 150m²/g after being treated at 1500°F for 4 hours with 100% steam.
- 46 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) comprises about ten percent to about fifty percent by weight pentasil
- 47 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) comprises up to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 48 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) comprises 0.5 to about six percent rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 49 A process according to claim 40 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise up to about ten percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 50 A process according to claim 40 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise about one to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 51 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) has a Davison Attrition Index of about 20 or less.
- 52 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) has a Davison Attrition Index of about 10 or less.
- 53 A process according to claim 36 wherein the catalyst in step (b) has a Davison Attrition Index of about 5 or less.

- 54 A process according to claim 39 wherein the catalyst in step (b) comprises pentasil and Y-type zeolite in separate particles.
- 55 A process according to claim 54 wherein the catalyst in step (b) comprises (a) pentasil-containing particles comprising phosphorous, (b) up to about eight percent rare earth, as measured by rare earth oxide, and (c) matrix having a surface area of at least $25\text{m}^2/\text{g}$
- 56 A process according to claim 55 wherein the catalyst in step (b) comprises about one to about twelve percent by weight phosphorous.
- 57 A process according to claim 55 wherein the catalyst in step (b) comprises matrix having a surface area in the range of about 45 to about $130\text{m}^2/\text{g}$.
- 58 A process according to claim 55 wherein the catalyst in step (b) has a surface area of at least about $150\text{m}^2/\text{g}$.
- 59 A process according to claim 57 wherein the catalyst in step (b) has a surface area of at least about $150\text{m}^2/\text{g}$.
- 60 A process according to claim 55 wherein the catalyst in step (b) comprises about ten to about fifty weight percent pentasil.
- 61 A process according to claim 55 wherein the catalyst in step (b) comprises about 0.5 to about six percent rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 62 A process according to claim 54 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise up to about ten percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.

- 63 A process according to claim 54 wherein the Y-type zeolite-containing particles comprise about one to about eight percent by weight rare earth, as measured by rare earth oxide.
- 64 A process according to claim 60 wherein the catalyst in step (b) comprises pentasil that is ZSM-5
- 65 A process according to claim 60 wherein the catalyst in step (b) comprises pentasil that is ZSM-11
- 66 A process according to claim 61 wherein the catalyst in step (b) comprises Y-type zeolite that is exchanged with cerium cations, lanthanum cations, neodymium cations, praseodymium cations, or mixtures thereof.
- 67 A process according to claim 55 wherein step (b) of said process produces a product comprising at least about ten percent by weight propylene
- 68 A process according to claim 55 wherein step (b) of said process produces a product comprising at least about 12 percent by weight propylene.
- 69 A process according to claim 55 wherein step (b) of said process produces a product comprising at least about 15 percent by weight propylene.
- 70 A process according to claim 55 wherein step (b) of said process produces a product comprising at least about 16 percent by weight propylene.
- 71 A process according to claim 36 wherein step (b) of said process produces a product comprising light olefins comprising C₃ and C₄ olefins.
- 72 A process according to claim 36 wherein step (b) of said process produces at least 25% by weight liquefied petroleum gas based on the weight of the feedstock.

- 73 A process according to claim 36 wherein the temperature of step (b) is in the range of about 500 to about 550°C
- 74 A process according to claim 39 wherein the temperature of step (b) is in the range of about 500 to about 550°C
- 75 A process according to claim 36 wherein the temperature of step (b) is in the range of about 505 to about 575°C
76. A process according to claim 36 wherein the temperature of step (b) is in the range of about 560 to about 650°C
- 77 A process according to claim 36 wherein the temperature of step (b) is in the range of about 550 to about 570°C.
- 78 A process according to claim 36 wherein the yield in gasoline is less than forty four percent by weight the hydrocarbon feedstock.
- 79 A process according to claim 36 wherein the yield in gasoline is less than forty two percent by weight the hydrocarbon feedstock.
- 80 A process according to claim 36 wherein the yield in gasoline is less than forty percent by weight the hydrocarbon feedstock.
- 81 A process according to claim 36 wherein the hydrocarbon feedstock has a fifty percent point of at least about 315°C.
82. A process according to claim 36 wherein the hydrocarbon feedstock comprises at least 100 ppm natural nitrogen.

- 83 A process according to claim 36 the catalyst in step (b) has a kinetic conversion activity of at least about 2.3
- 84 A process according to claim 36 the catalyst in step (b) has a kinetic conversion activity of at least about 3
- 85 A process according to claim 36 the catalyst in step (b) has a kinetic conversion activity in the range of about 3.5 to about 5.5
- 86 A process according to claim 39 the catalyst in step (b) has a kinetic conversion activity in the range of about 3.5 to about 5.5
- 87 A catalytic cracking process comprising
- a. introducing a hydrocarbon feedstock into a reaction zone of a catalytic cracking unit comprised of a reaction zone, stripping zone, and a regeneration zone, which feedstock is characterized as having: an initial boiling point from about 120°C with end points up to about 850°C,
 - b. catalytically cracking said feedstock in said reaction zone at a temperature from about 400°C to about 700°C, by causing the feedstock to be in contact with a cracking catalyst having a Davison Index of about 20 or less and a kinetic conversion activity of at least about 2.3 and comprising.
 - i. about twelve to about sixty percent by weight Y-type zeolite,
 - ii. at least about ten percent by weight pentasil wherein said pentasil and Y-type zeolite is present in a weight ratio (pentasil Y-type zeolite) of at least 0.25 and no more than 3.0; wherein the Y-type zeolite and pentasil are contained in separate particles, and the Y-type zeolite and pentasil

comprise at least thirty-five percent by weight of the catalyst composition,

- iii about one to about twelve percent phosphorus as measured by P_2O_5 content;
 - iv about 0.5 to about 6% rare earth, with the Y-type zeolite-containing particles comprising about 1 to about 8% rare earth, as measured by rare earth oxide content, and
 - v matrix having a surface area of at least $25 \text{ m}^2/\text{g}$.
- c. stripping recovered used catalyst particles with a stripping fluid in a stripping zone to remove therefrom some hydrocarbonaceous material, and
- d. recovering stripped hydrocarbonaceous material from the stripping zone and circulating stripped used catalyst particles to the regenerator or regeneration zone, and
- e. regenerating said coked catalyst in a regeneration zone by burning-off a substantial amount of the coke on said catalyst, and with any added fuel component to maintain the regenerated catalyst at a temperature which will maintain the catalytic cracking reactor at a temperature from about 400°C to about 700°C ; and
- f recycling said regenerated hot catalyst to the reaction zone.

88 A process according to claim 87 wherein the catalyst in step (b) has a Davison Index of less than about 10, an activity of at least about 3.0 and a total surface area of at least about $150 \text{ m}^2/\text{g}$ and comprises at least about 25% by weight Y-type zeolite; about 10 to about 30% pentasil, and Y-type zeolite particles comprising about 2 to about 8% rare earth.

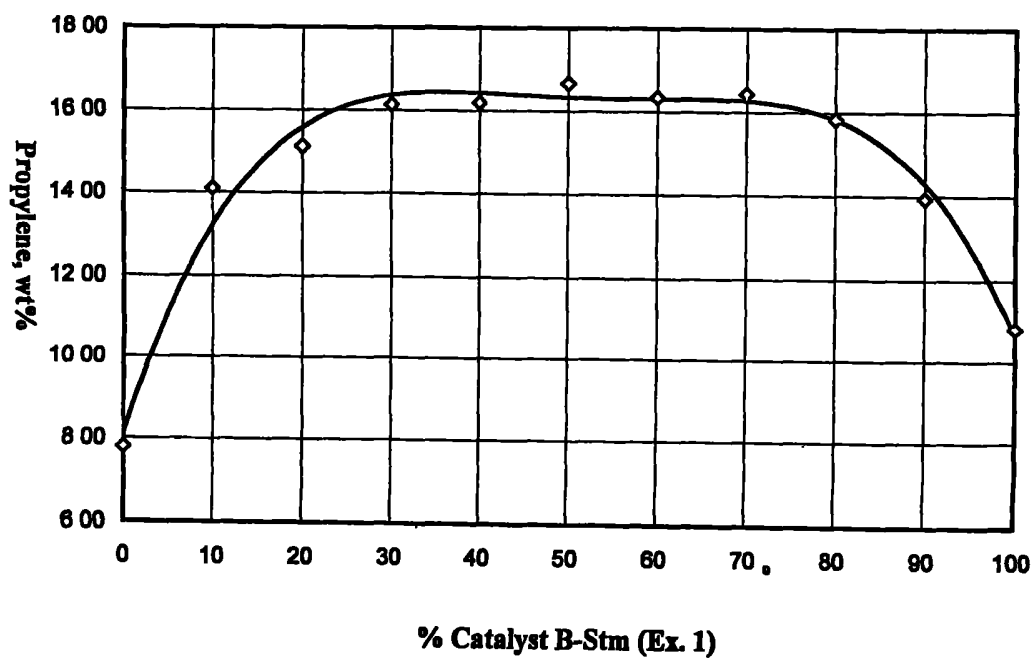
89 A process according to claim 88 wherein the catalyst in step (b) has a kinetic conversion activity in the range of about 3.5 to about 5.5 and comprises at

least about 30% by weight percent Y-type zeolite; and about 10 to about 20% by weight pentasil.

- 90 A process according to claim 87 wherein the temperature in step (b) is in the range of about 500 to about 550°C.
- 91 A process according to claim 90 wherein step (b) produces a product comprising C₃ and C₄ olefins.
- 92 A process according to claim 90 wherein step (b) produces at least 25% by weight liquefied petroleum gas based on weight of feedstock.
- 93 A process according to claim 90 wherein step (b) produces at least 12% by weight propylene.
- 94 A process according to claim 92 wherein step (b) produces at least 12% by weight propylene.
- 95 A process according to claim 94 wherein step (b) produces about 42% by weight or less gasoline.
- 96 A process according to claim 87 wherein the hydrocarbon feedstock in step (a) comprises at least about 100 ppm nitrogen.

38

FIG.



CATALIZADOR PARA OLEFINAS LIGERAS Y LPG EN UNIDADES
CATALÍTICAS FLUIDIZADAS

ANTECEDENTE

5

Campo De La Invención

[0001] La invención se relaciona con el uso de catalizadores para mejorar los rendimientos de olefinas y gas de petróleo licuado (LPG) producido en procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC)

10

Descripción De La Técnica Relacionada

[0002] Una discusión que relaciona el uso de catalizadores basados en ZSM-5 para mejorar los rendimientos de olefinas en los procesos FCC se encuentra en la U S 5 997 728 La siguiente descripción de la técnica relacionada se basa en esa discusión

15

[0003] Los catalizadores utilizados en los procesos FCC son en forma de partícula usualmente tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de 20 a 200 micrones y circulan entre un reactor de craqueo y un generador de catalizador En el reactor las alimentaciones de hidrocarburo contactan el catalizador caliente regenerado el cual se evapora y craquea la alimentación a aproximadamente 400°C a 700°C usualmente 500°C a aproximadamente 550°C La reacción de craqueo deposita hidrocarburos carbonáceos o coque sobre el catalizador desactivándolo de esta forma Los productos de craqueo se separan del catalizador coqueado El catalizador coqueado es despojado de los volátiles

20

25

usualmente con vapor en un despojador de catalizador y luego regenerado. El regenerador de catalizador quema el coque proveniente del catalizador con el gas que contiene oxígeno usualmente aire para reestablecer la actividad del catalizador y calentar el catalizador a por ejemplo 500°C a 900°C usualmente 600°C a 750°C. El catalizador es regenerado con calor recicla el reactor de craqueo para craquear más alimentación fresca. El gas de chimenea proveniente de regenerador se puede tratar para remover las partículas o convertir el CO y luego descargarlas a la atmósfera. El proceso FCC y su desarrollo se describe en el Fluid Catalytic Cracking Report Amos A. Avidan, Michael Edwards y Hartley Owen en la edición de Enero 8, 1990 de el Oil & Gas Journal.

[0004] La distribución del producto proveniente de los procesos FCC habituales comprende un número de constituyentes con introducción de la gasolina de interés primario para la mayoría de los refinadores. Las olefinas ligeras y el LPG son también encontradas en el producto FCC y son crecientemente de interés para los refinadores como aquellos productos que se vuelven más valiosos. Las olefinas ligeras producidas se pueden utilizar para un número de propósitos por ejemplo ellas son mejoradas vía sulfonación o alquilación de HF a un alquilato de alta calidad. El LPG se utiliza para propósitos de cocción y/o calentamiento. De acuerdo con esto, los operadores de unidades FCC pueden variar el contenido de sus productos dependiendo de los mercados a los que ellos estén sirviendo y del valor asociado con cada uno de los componentes encontrados en un producto FCC.

[0005] El propileno es una olefina ligera particular de alta demanda. Este se utiliza en muchos de los materiales sintéticos y termoplásticos de crecimiento mayor y más rápido en el mundo. Los refinadores confían más y más en sus unidades FCC.

y cumplen con la demanda creciente de propileno cambiando así el enfoque de la unidad FCC tradicional alejándola de los combustibles para transporte y más hacia la producción de productos de alimentación petroquímica en razón a que los operadores buscan oportunidades para maximizar los márgenes

5

[0006] Si una refinería no puede expandir su unidad existente los operadores del FCC tienen de ésta forma opciones limitadas de incrementar los productos de olefina ligera. Las opciones reportadas incluyen

- a Procesos FCC emplean ZSM-5 y zeolita de poro grande que comprende matriz es decir un catalizador integral
- b Procesos FCC que utiliza el catalizador ZSM-5 aditivo
- c La producción de gas craqueado proveniente de aceite de gas sobre zeolitas pentasil a alta severidad de craqueo

10

15 [0007] Estas aproximaciones se revisan con más detalle adelante

Catalizadores Integrales que Contienen Catalizadores de Zeolita de Poro Grande + ZSM-5

20 [0008] La Patente Estadounidense No 3 758 403 describe agregar ZSM-5 formulaciones de catalizador de craqueo de zeolita de poro grande convencionales incluyendo agregar ZSM-5 durante la elaboración de las partículas de catalizador de zeolita de poro grande de tal forma que el ZSM-5 se integra la partícula de catalizador. Con base en la 403 el uso de catalizador de
25 craqueo de zeolita de poro grande que contiene grandes cantidades del aditivo ZSM-5 que se ha integrado en el catalizador le da sólo un modesto incremento en la producción de olefina ligera. Un 100% de incremento en el contenido de ZSM-5

(de 5% de ZSM-5 a 10% de ZSM-5) se incrementa en rendimiento de propileno menos del 20% y disminuye ligeramente el rendimiento potencial de gasolina (Gasolina C₅+ mas alquilato)

- 5 [0009] La Patente Estadounidense No 6 566 293 describe otro tipo de catalizador integral en donde los fósforos se combinan con el ZSM-5 y se calcina antes de su adición a la matriz y opcionalmente y en ciertos casos preferiblemente zeolita Y de poro grande La suspensión resultante del ZSM-5/fósforo y la suspensión que contienen matriz luego se seca por rociado en el catalizador La patente 293
- 10 reporta que estos catalizadores son eficientes en la producción de olefinas aunque también manteniendo el craqueo de los depósitos Ver también "FCC Meets Future Needs Hydrocarbon Engineering Enero 2003

Aditivos ZSM-5

15

- [0010] Los refinadores también han agregado catalizadores que contienen ZSM-5 como catalizador aditivo a sus unidades FCC con 10-50% en peso más usualmente 12 a 25% en peso ZSM-5 en un soporte amorfo En éste caso el ZSM-5 se agrega como partículas que se separan de las partículas que contienen
- 20 los catalizadores de zeolita de poro grande convencional El ZSM-5 se ha agregado principalmente a las unidades FCC para mejoramiento del octano de la gasolina pero como se mencionó anteriormente éste también se utiliza para mejorar las olefinas ligeras Tales aditivos tienen propiedades físicas que les permite circular con catalizador de craqueo de zeolita de poro grande Utilizar el
- 25 ZSM-5 en un aditivo separado permite al refinador retener la capacidad de utilizar una minada de tipos de catalizador de craqueo de zeolita de poro grande comercialmente disponible del que se puede hacer uso hoy

[0011]La Patente Estadounidense No 4 309 280 describe agregar cantidades muy pequeñas de catalizador ZSM-5 puro en polvo caracterizado por un tamaño de partícula por debajo de 5 micrones. Agregar tan poco como 0.25% en peso de ZSM-5 en polvo a las existencias de catalizador FCC incrementa la producción LPG en 50%. Las cantidades pequeñas de polvo puro se comportan más como las cantidades más grandes de ZSM-5 dispuestas en partículas más grandes.

[0012]Un método para agregar una cantidad modesta de ZSM-5 a una unidad FCC se describe en la Patente Estadounidense No 4 994 424. El aditivo ZSM-5 se agrega al catalizador de equilibrio de una manera programada de tal forma que un refuerzo inmediato en el número de octanos típicamente el número de octanos $\frac{1}{2}$ -2 se logra.

[0013]La Patente Estadounidense No 4 927 523 describe agregar grandes cantidades de ZSM-5 a una unidad sin exceder los límites del compresor de gas húmedo. Se agregaron grandes cantidades y la severidad del craqueo se redujo hasta que la actividad del ZSM-5 disminuye circulando a través de la unidad FCC durante varios días.

[0014]El desarrollo de los aditivos ZSM-5 también está dirigido a estabilizarlos con fósforo o hacer los aditivos más resistentes al desgaste. El aditivo ZSM-5 estabilizado con fósforo se cree que retiene la actividad durante un largo periodo de tiempo produciendo de esta manera la tasa de formación de aditivo ZSM-5 requerida. Aún con la estabilización del fósforo los refinadores interesados en mantener el rendimiento de la gasolina temen la dilución del catalizador de craqueo de zeolita de poro grande a la adición de ZSM-5 por ejemplo sobre 2 o

94
AA

3% en peso de cristal de ZSM-5. El uso de más de 5 a 10% en peso de aditivo reducirá los rendimientos de gasolina y dañará seriamente la conversión. La mayoría de los refinadores por lo tanto están aun enfrentados con el uso de aditivos de ZSM-5 en cantidades significativamente más pequeñas los límites superiores citados anteriormente.

[0015] Más aun el anterior artículo de Hydrocarbon Engineering resalta que agregar más aditivos basados en ZSM-5 aún aquellos que son estabilizados por el fósforo ha disminuido los retornos en razón a que usualmente se agrega más zeolita Y para reducir la dilución del catalizado de craqueo causada por la cantidad adicional de ZSM-5. La adición de más zeolita Y a su vez incrementa la transferencia de hidrógeno a las moléculas que convierten el ZSM-5 en olefinas. El efecto neto de incrementar la zeolita Y es reducir las olefinas ligeras porque las olefinas saturadas con hidrógeno no están disponibles para conversión mediante el ZSM-5 en olefinas ligeras. Como resultado los autores sugieren adoptar una nueva modalidad del catalizador integral tal como aquella descrita anteriormente.

[0016] Con base en la experiencia de la modalidad en las patentes anteriormente mencionadas el aditivo ZSM-5 ha sido reconocido como una manera de incrementar los rendimientos de olefina C₃ y C₄ y el octano de la gasolina. Esta sin embargo se utiliza al costo de perder el rendimiento de la gasolina. Se considera por lo tanto que con base en los entendimientos de la técnica el ZSM-5 sería de más beneficio para los refinadores cuando se utiliza en cantidades pequeñas preferiblemente en unidades FCC que operan a niveles de severidad modestos.

45
25

[0017] La técnica también ha reconocido que los rendimientos de olefina provenientes de los procesos FCC se pueden afectar por el contenido de tierra rara de los catalizadores basados en zeolita que contienen un nivel relativamente bajo de aditivos de olefinas basados en ZSM-5 Ver ZSM-5 Additive in Fluid

5 Catalytic Cracking II Effect of Hydrogen Transfer Characteristics of the Base Cracking Catalysts and Feedstocks Zhao et al Ind Eng Chm Res Vol 38 pp 3854-3859 (1999) Por ejemplo la tierra rara es ampliamente utilizada en los catalizadores basados de zeolita Y para incrementar la actividad y la conversión de las fuentes de alimentación en los productos FCC Estas zeolitas

10 intercambiadas son entonces formuladas con matriz ligador para formar las composiciones de catalizador terminadas y además combinadas con ZSM-5 para formar el aditivo de catalizador final Los catalizadores basados en REY típicos contienen aproximadamente 2% en peso de tierra rara que usualmente iguala a la zeolita Y que contienen aproximadamente 5% en peso con base en la zeolita

15 Zhao et al Ha encontrado sin embargo que utiliza REY que tiene 2% en peso de tierra rara reduce los rendimientos de olefinas cuando se compara con la zeolita Y que contiene cantidades de RE incluyendo ningún RE después de todo Se cree que el RE intercambiado de zeolita Y incrementa las reacciones de transferencia de hidrógeno que a su vez conduce la saturación de olefinas en el rango de

20 gasolina Como se indico anteriormente las moléculas de olefina en el rango gasolina se pueden convertir en propileno y butilenos y su saturación remueve las moléculas que se podrían convertir en olefinas ligeras De acuerdo con esto existe una sugerencia en la técnica de que una podría mejorar los rendimientos de olefinas al reducir el contenido de tierra rara cuando se formula catalizador que

25 contiene RE intercambiado de zeolitas y ZSM-5

46
46

Conversión de Alta Severidad Utilizando Pentasil

[0018]La Patente Estadounidense No 4 980 053 describe ejemplos de convertir
acerte de gas de vacío a más de 50% en peso de gas craqueado sobre la zeolitas
5 que varían desde pentasil a USY y mezclas de estos El proceso es básicamente
un proceso de pirólisis que utiliza un catalizado para operar a condiciones algo
más suaves que los procesos de pirólisis térmicos

[0019]Los catalizadores A-D descritos en la patente 053 se utilizaron en un
10 proceso que cobra condiciones mucho más severas que aquellas utilizadas en el
craqueo catalítico típico-580°C (1076°F) a 1 LHSV una proporción cat aceite de 5
y una proporción vapor hidrocarburo de 0.3

Catalizador	A	B	C	D
<u>% en Peso de</u>				
gas craqueado	52.0	51.2	54.0	55.8
propileno	11.61	17.39	21.58	21.61
butileno	15.64	14.47	15.64	15.09
C5-205 C	31.0	33.1	27.0	27.5
Conversión	93.3	90.3	87.6	89.1

[0020]Aunque el contenido de zeolita al catalizador no se especifica los
propietarios de la patente 053 reportan que los rendimientos de las olefinas
gaseosas sobre el catalizador C (Pentasil) y D (D=mezcla de pentasil+USY) son
mayores que los otros En tanto que los rendimientos de la gasolina y la
conversión la mezcla en D da menos conversión y menos rendimiento de gasolina
20 que un catalizador de partículas simple (A=Pentasil+REY) El uso de una mezcla
también reduce los rendimientos de los butilenos ligeramente comparado con el

catalizador A de partícula simple El catalizador B se reporta por ser un catalizador de zeolita tipo USY

[0021]El ejemplo 2 de la 053 reporta la producción de gasolinas ligeramente aromáticas que contienen más del 50% en peso de aromáticos Esto se esperaba de temperaturas altas y de condiciones severas El número de octanos de la gasolina fue de 84.6 (método motor) El contenido de di-olefina de la gasolina no se reportó

10 [0022]Estos resultados muestran que el uso de aditivos separados de zeolita pentasil puede reducir la conversión de butileno y rendimiento de gasolina comparado con el uso de catalizador de partícula simple con ambos tipos de zeolita en una matriz común durante un proceso de pirólisis

15 [0023]Como una solución a los varios problemas mencionados anteriormente la U.S. 5,997,728 describe un proceso de craqueo catalítico para convertir una alimentación de hidrocarburo pesada a productos más ligeros que comprende cargar una alimentación de hidrocarburo pesado que comprende hervir hidrocarburos a aproximadamente 650°F a un reactor de craqueo catalítico
20 elevador cargar una mezcla de sólidos fluidizados calientes provenientes de un regenerador de catalizador a la base de dicho reactor elevador dicha mezcla comprende una mezcla física de catalizador de craqueo FCC de base regenerada y separar las partículas de aditivo de catalizador de craqueo de zeolita selectivo de forma dicha mezcla contiene 87.5 a 85% en peso de catalizador FCC de base y
25 12.5 a 35% en peso de zeolita que tiene una proporción sílica/alúmina de aproximadamente 12 y un Índice Restricción de 1-12 (por ejemplo ZSM-5) en un soporte amorfo La alimentación es craqueada catalíticamente a condiciones que

incluyen una temperatura de salida del elevador de aproximadamente 925 a 1050°F para producir productos catalíticamente craqueados que incluyen etileno propileno y fracción de gasolina C₅+ El producto craqueado proveniente de éste proceso se dice que produce después fraccionamiento al menos 44 0% en peso C₅+ 15 LV% de propileno (es decir aproximadamente 9% en peso de propileno) y no mas de 2 0% en peso de etileno

Resumen de la Técnica Relacionada

10 [0024]En base en las enseñanzas de la patente 403 anteriormente mencionada el uso de cantidades siempre crecientes de ZSM-5 y zeolita de poro grande en una partícula común producida rápidamente disminuye el retorno de las cantidades crecientes de ZSM-5

15 [0025]Utiliza los aditivos de ZSM-5 separados en grandes cantidades produce la disminución de los retornos a alta severidad Los autores de la 728 sugieren que la mayoría de los refinadores debiera utilizar una operación más severa para incrementar la conversión y mejorar el rendimiento de la gasolina y el octano

20 [0026]Con base en el trabajo de pirólisis reportado en el 053 el uso de cantidades grandes de aditivo ZSM-5 separado a alta severidad redujo tanto la conversión como el rendimiento de la gasolina y produciría una gasolina altamente aromática que no es deseable por razones que no se tratarán adicionalmente aquí

25

[0027]Los autores de la 728 sugieren que los altos rendimientos de las olefinas ligeras son necesanas para los refinadores y que parece no ser una manera

atractiva de producirlas utilizando la tecnología FCC existente Los autores de la 728 se decidieron a conducir un trabajo experimental por vía de grandes cantidades del catalizador ZSM-5 de aditivo separado y con una operación FCC con severidad un poco mayor

5

[0028] Los autores de la 728 reportan que los rendimientos de las olefinas ligeras se pueden optimizar aunque aun manteniendo los rendimientos de gasolina al utilizar cantidades sin precedentes de catalizador de aditivo selectivo de forma y que son los patrones de rendimiento inesperado se pueden lograr con unas condiciones de craqueo catalítico más severas por ejemplo proporciones de catalizador a aceites mayores Sin embargo los refinadores que desean rendimientos de olefina mayores pero que no están mirando mantener los rendimientos de la gasolina no están bien motivados a utilizar el catalizar descrito en la 728 para maximizar las olefinas Aquellos catalizadores que tienen al menos 65% en base de catalizador que contiene zeolita tipo Y el cual se modifica con tierras raras Las zeolitas tipo Y intercambiadas con tierras raras han sido mostradas por Zhao et al por saturar las olefinas de gasolina removiendo de ésta manera las moléculas que estarían disponibles para conversión en propilenos y butilenos Más aun la mayoría de las unidades FCC no están diseñadas para acomodar las condiciones que son más severas que aquellas típicamente utilizadas en los procesos FCC

RESUMEN DE LA INVENCION

[0029] El incremento en el número de refinadores que desean obtener los rendimientos de propileno significativamente por encima del 10% en peso y rendimientos de LPG por encima del 30% en peso poseen un nuevo reto para

sacar la tecnología del catalizador en la medida en que éstos dos rendimientos típicamente no se pueden lograr con los aditivos ZSM-5 habitualmente disponibles. Las cantidades excesivas de aditivo basado en ZSM-5 en las existencias de catalizador FCC han mostrado que diluyen la actividad del catalizador base y reduce la conversión unitaria. Un objeto de esta invención es así desarrollar un catalizador donde la función de craqueo se modifica a través de la inclusión de la función de craqueo selectiva de forma que finalmente convierte los hidrocarburos con rango de gasolina a olefinas ligeras por ejemplo propileno y LPG. Más particularmente se ha descubierto que las comulaciones específicas de zeolita tipo Y y de las cantidades relativamente altas de pentasil se pueden utilizar para mejorar los rendimientos de olefina ligera a niveles no esperados por la técnica anterior. A menos que expresamente se indique otra cosa, las "olefinas ligeras" se refieren a olefinas C₃ y C₄. Más específicamente, las formulaciones de esta invención comprenden

- 15 a aproximadamente doce a aproximadamente sesenta por ciento en peso de zeolita tipo Y
- b al menos aproximadamente diez por ciento en peso de pentasil en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están presentes en una proporción en peso de al menos 0.25 y no más de 3.0 y
- 20 c la zeolita tipo Y y el pentasil comprenden al menos aproximadamente treinta y cinco por ciento en peso de la composición de catalizador

[0030] En modalidades preferidas, la zeolita tipo Y y el pentasil están en partículas separadas, es decir, la zeolita tipo Y está presente en partículas que están separadas de las partículas que contienen el pentasil. También es preferible que las composiciones de catalizador totales comprenda matriz que tenga un área de

superficie de al menos 25m²/g hasta aproximadamente doce por ciento en peso de fósforo (como P₂O₅) y también hasta aproximadamente ocho por ciento en peso de tierra rara (como un óxido) con base en la composición de catalizador. Se prefiere especialmente que el catalizador tenga un área de superficie total (área de superficie de matriz mas área de superficie de zeolita) de al menos

5 superficie de matriz mas área de superficie de zeolita) de al menos aproximadamente 150 m²/gramos. Estas formulaciones se pueden elaborar para tener una resistencia al desgaste relativamente buena (que tenga un Índice Davison de menos de 20).



10 [0031] Sin querer está ligada por ninguna teoría particular se ha descubierto que al seleccionar cuidadosamente la cantidad de tierra rara en las zeolitas tipo Y intercambiadas y utilizando matriz de área de superficie alta uno puede incrementar el contenido de zeolitas tipo Y y el pentasil por encima de aquellas cantidades típicamente encontradas en el catalizador FCC estándar y entonces

15 de ésta manera mejorar los rendimientos de olefina más allá de aquellos del catalizador habitualmente disponibles.



[0032] Se cree que las formulaciones de catalizado que contienen zeolitas tipo Y y pentasil actúan de dos maneras para producir olefinas. Sin querer estar ligados

20 por ninguna teoría particular se cree que la zeolita tipo Y y la matriz convierte la fuente de alimentación a moléculas grandes en un producto del cual un gran porcentaje contiene moléculas olefinicas de rango gasolina (C₅ a C₁₂). El pentasil convierte estas moléculas con rango de gasolina en moléculas olefinicas más pequeñas por ejemplo olefina C₃ y C₄. De acuerdo con esto cuando se

25 incrementa el pentasil a expensas de la zeolita tipo Y en una formulación dada existe un punto donde la cantidad de olefinas producidas por el pentasil alcanza una estabilización. De hecho la estabilización se refleja en la técnica anterior que

nota la disminución de los retornos como un incremento de la cantidad de pentasil en el catalizador. En otras palabras, si se agrega demasiado pentasil a expensas de la zeolita Y, están disponibles más pocas olefinas con rango de gasolina para conversión por el ZSM-5 a olefinas ligeras. Por lo tanto, ha existido una tendencia en el pasado a no disminuir la cantidad de zeolita tipo Y y a aceptar la producción creciente de olefinas ligeras provenientes de la adición de pentasil. De hecho, el artículo de Hydrocarbon Engineering mencionado anteriormente sugiere una aproximación de catalizador integral para solucionar este problema.

10 [0033] Los solicitantes, sin embargo, han desarrollado una formulación en donde uno incrementa la cantidad de zeolita tipo Y que se puede incluir en la composición de catalizador, emplear cantidades relativamente altas de pentasil y ser capaz de incrementar la producción de olefina alta. Sin querer estar soportados por ninguna teoría particular, se cree que la actividad de conversión de zeolita tipo Y es más completamente utilizada en un papel para mejorar la producción de olefinas ligeras, opuesto a estar limitado como resultado de estar preocupado por su actividad de transferencia de hidrógeno. Por ejemplo, la zeolita tipo Y en las modalidades preferidas de la invención contienen una cierta cantidad de tierras raras que se sugiere la técnica anterior limite a los niveles bien por debajo del 2% en peso. La invención adicionalmente incluye una matriz de área de superficie relativamente alta, por ejemplo, aquella de $25\text{m}^2/\text{g}$ o mayor. En particular, al escoger los parámetros anteriormente mencionados, uno es capaz de introducir zeolita tipo Y suficiente para mantener la composición de la fuente de alimentación en moléculas olefinicas en el rango de gasolina, pero al mismo tiempo (a través del uso de niveles un poco reducidos de tierra rara) lograr alguna reducción en la saturación de aquellas moléculas, suministrando de esta manera más moléculas que el pentasil para convertirlo a una olefina ligera. La preparación

de la zeolita tipo Y en ésta forma en combinación con el incremento de la cantidad del pentasil suministra una formulación que produce olefinas ligeras y LPG por una magnitud no reconocida por las composiciones de catalizador previas. El área de superficie de matriz incrementada actúa adicionalmente para mejorar los rendimientos de olefina provenientes de la invención debido a la actividad de la invención en producir moléculas rango gasolina que el pentasil puede convertir en olefinas.

[0034] En resumen, los catalizadores de la invención comprenden zeolita tipo Y que suministran excelente estabilidad y actividad de retención. La actividad de transferencia de hidrógeno intrínseca de la zeolita tipo Y se selecciona para maximizar los hidrocarburos con rango de gasolina que son subsecuentemente convertidos a LPG, notablemente propileno, por medio del pentasil. El catalizador también comprende preferiblemente la matriz que puede actualizar LCO a productos más ligeros o que manteniendo el coque bajo y los rendimientos de gas seco. Así, la matriz preferida mejora además el rendimiento de los hidrocarburos con rango de gasolina para la conversión a LPG por medio del pentasil. La invención también se puede hacer con ligadores de tal forma que el catalizador final exhiba excelente resistencia a un desgaste a la regeneración mejorada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

[0034] La Figura ilustra un rendimiento de propileno (C_3) de la invención Vs el rendimiento de las composiciones de catalizador alternativas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA**ZEOLITA TIPO Y**

5 [0036] Las zeolitas tipo Y adecuadas para esta invención incluyen aquellas típicamente utilizadas en los procesos FCC. Estas zeolitas incluyen zeolitas Y (Patente U S No 3 130 007) zeolita Y ultraestable (USY) (Patente U S No 3 449 070) (REY) Y intercambiada de tierra rara (Patente U S No 4 415 438) USY intercambiada de tierra rara (REUSY) (DeAlY) Y desalucinada (Patente U S 10 No 3 442 792 Patente U S No 4 331 894) y (UHPY) Y ultrafóbica (Patente U S No 4 401 556). Estas zeolitas son tamices moleculares de poro grande que tienen tamaños de poro mayor de aproximadamente 7 Angstroms. En la práctica comercial habitual la mayoría de catalizadores de craqueo contienen estas zeolitas.

15

[0037] Las zeolitas preparadas al tratar arcilla con ácido también son adecuadas para usarse como la zeolita tipo Y de la invención. Tales zeolitas y métodos para preparar la misma son conocidas y se describen en las patentes U S 5 395 808 los contenidos se incorporan como referencia.

20

[0038] La zeolita tipo Y estándar es típicamente producida por la cristalización de silicato de sodio y de aluminato de sodio. La zeolita se puede convertir a un tipo USY mediante la desaluminación con incrementos de la proporción atómica de silicio / aluminio de la estructura de zeolita Y estándar padre. La desaluminación se puede lograr mediante calcinación con vapor o mediante tratamiento químico.

25

SS

[0039] Ciertas modalidades de las zeolitas Y pueden requerir la reducción del contenido de sodio así como también la conversión a la forma ácida (protonada) de las zeolitas Y. Por ejemplo, esto se puede lograr al emplear el procedimiento de convertir la zeolita a una forma de amonio intermedio a través del intercambio de hiel amonio seguido por la calcinación para suministrar la forma de hidrógeno. La fuente del ión amonio no es crítica. Y la fuente puede ser hidróxido de amonio o una sal de amonio tal como nitrato de amonio, sulfato de amonio, cloruro de amonio y mezclas de estos. Estos reactivos están usualmente en las soluciones acuosas. Por vía de ilustración, las soluciones acuosas de las fuentes de amonio anteriormente mencionadas (es decir NH_4OH , NH_4NO_3 , NH_4Cl y $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$) se han utilizado para efectuar el intercambio de ión amonio. El pH del intercambio del ión generalmente se mantiene a aproximadamente 3 a 8. El intercambio de amonio se puede conducir durante un periodo de prontad desde aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20 horas a una temperatura que varía desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 100°C . El intercambio se puede conducir en una etapa simple o en múltiples etapas. La calcinación de la zeolita intercambiada con amonio producirán su forma ácida. La calcinación se puede efectuar a temperaturas hasta de aproximadamente 550°C . Las condiciones de estos procedimientos son bien conocidas en la técnica.

20

[0040] Las zeolitas tipo Y intercambiadas en tierras raras utilizadas en la invención se pueden preparar mediante intercambio de ión durante cuya calcinación, por ejemplo, los cationes de sodio presentes en la estructura de zeolitas se reemplazan con cationes de tierras raras. Las producciones de intercambio usualmente contienen mezclas de sales de metal de tierra rara como aquellas sales de cerio, lantano, neodimio, praseodimio, tierras raras y mezclas de ocurrencia natural de estas son utilizadas para suministrar los grados REY y

25

REUSY Estas zeolitas pueden además ser calcinadas por ejemplo al suministrar los tipos de material REY y REUSY De hecho el REY REUSY CREY y CREUSY son lo más preferidos para esta invención

5 [0041] La tierra rara puede también ser incluida en la invención al agregar partículas que contienen tierra rara en una alimentación secadora pulvenzada que contiene la zeolita tipo Y agregando un compuesto de tierra rara por ejemplo una sal de tierra rara a la alimentación secadora pulvenzada o al tratar la partícula de zeolita tipo Y secada por pulvenzado con una solución que contiene tierra rara

10

[0042] Las zeolitas intercambiadas por catión de metal por ejemplo las zeolitas MgUSY ZnUSY y MnUSY también se pueden emplear y se forman al utilizar soluciones de intercambio que contienen las sales de metal de Mg Zn o Mn o mezclas de estas de la misma manera como se describió antenormente con respecto a la formación del REUSY excepto que las sales de magnesio zinc o manganeso se utilicen en lugar de la sal de metal de tierra rara utilizada para formar REUSY

15

[0043] Cuando se incluye la tierra rara con la zeolita tipo Y para uso en esta invención la cantidad de tierra rara no se selecciona para suministrar la actividad y convención sino también se selecciona a una cantidad que no recurre a las moléculas olefinicas saturadas en el rango de gasolina por ejemplo C₅ a C₁₂ Por ejemplo cuando la tierra rara está incluida en la invención por vía del intercambio sobre la zeolita tipo Y la cantidad de tierra rara basada en la zeolita tipo Y para esta invención es usualmente no más de aproximadamente 16% en peso medida mediante óxido de tierra rara El contenido de tierra rara (como óxido de tierra rara) de esta invención por vía de intercambio o cualquier otra fuente mencionado

20

25

57

antenormente sin embargo esta típicamente en el rango de aproximadamente 2 a aproximadamente 8% en peso con base en la zeolita tipo Y Cuando se agrega tierra rara y zeolita tipo Y a la invención en la misma partícula la cantidad de tierra rara puede comprender hasta el 10% en peso de cualquier partícula que contiene zeolita tipo Y pero en general debe comprender aproximadamente 1 a 8% en peso de las partículas pulverizadoras que contienen zeolita tipo Y Con base en la composición total del catalizador la tierra rara (como óxido de tierra rara) puede comprender hasta aproximadamente 8% pero más típicamente la tierra rara comprende aproximadamente 0.5 a aproximadamente 10% de la composición catalizadora total Los rangos anteriormente mencionados son resumidos en la tabla de adelante

Base	Rango general de tierra rara (% en peso)	Rango más típico de tierra rara (% en peso)
Zeolita Y	0-18	2-8
Partículas de catalizador que contienen zeolita Y	0-10	1-8
Composición de catalizador total	0-8	0.5-8

[0044] El tamaño zeolita unitaria de la zeolita Y fresca es aproximadamente 24.45 a 24.7 Angstroms El tamaño de celad unitaria (UCS) de la zeolita se puede medir en análisis de rayos x bajo el procedimiento del ASTM D3942 Existe normalmente una relación directa entre las cantidades relativas de átomos de silicio y aluminio en la zeolita y el tamaño de su celda unitaria La relación se describe completamente en zeolite Molecular Sieves Structural Chemistry ácidos nucleicos Use (1974) by D. W. Breck at en la página 94 cuya entidad se incorpora aquí en su totalidad como referencia Aunque tanto la zeolita per se como la

matriz de catalizador de craqueo fluido usualmente contiene tanto sílice como alumina la proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la matriz de catalizador no se debe confundir con aquella de la zeolita. Cuando a un catalizador en equilibrio se somete a un análisis de rayos x este solo mide el UCS de la zeolita cristalina contenida allí.

[0045] En general la cantidad de zeolita tipo Y en la composición de catalizador está en una cantidad suficiente para producir moléculas en el rango de gasolina. Esta invención generalmente contiene aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y con cantidades específicas dependiendo de la cantidad de actividad deseada. En general incrementando la cantidad de actividad deseada. En general incrementando la cantidad de Y se mejora el rendimiento de la gasolina lo cual a su vez suministra moléculas para que el pentasil se convierta en olefinas. En ciertas modalidades de la invención la zeolita tipo Y en cantidades tales que la gasolina producida por la zeolita tipo Y se craquea adicionalmente por la zeolita en olefinas. La cantidad de zeolita tipo Y también es generalmente tal que en la cantidad total de zeolita tipo Y y el pentasil descrito adelante comprende al menos aproximadamente 35% en peso de la composición de catalizador total.

Pentasil

[0046] Los pentasiles adecuados para esta invención incluyen aquellas estructuras de zeolita que tienen un anillo de cinco miembros. En las modalidades prefrendas la composición de catalizador de esta invención comprende uno o más pentasiles que tienen un patrón de difracción de rayos x de ZSM-5 o ZSM-11. Los pentasiles adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente U S 5 380 690

los contenidos incorporados mediante referencia Las zeolitas selectivas de forma sintética comercialmente también son adecuadas

[0047] Los pentasiles preferidos generalmente tienen un índice restricción

5 de 1-12 Los detalles de las pruebas de Índice Restricción se suministran en *J Catálisis* 67 218-222 (1981) y en la Pat U S No 4 711 710 ambas incorporadas aquí como referencia Tales pentasiles son simplificados por zeolitas de polo intermedio por ejemplo aquellas zeolitas que tienen tamaños de poro desde aproximadamente 4 a aproximadamente 7 angstroms ZSM-5 (Pat U S No 3 702 886 y Re 29 948) y ZSM-11 (Pat U S No 3 709 979) son preferidas Los métodos para preparar estos pentasiles sintéticos son bien conocidos en la técnica Las modalidades preferidas del pentasil tienen proporciones de sílica a alumina relativamente bajas por ejemplo de menos de 100 1 preferiblemente menos de 50 1 Una modalidad preferida de esta invención tiene una proporción de sílica alumina de menos de 30 1 El pentasil también se puede intercambiar con cationes de metal Los metales adecuados incluyen aquellos metales dopantes descritos en la U S 2004/011029 cuyos contenidos se incorporan como referencia En resumen estos metales pueden ser metales alcalinotérreos metales de transición metales de tierra rara fósforo boro metales nobles y combinaciones de estos

10

15

20

[0048] El pentasil está generalmente presente en cantidades suficientes para mejorar los rendimientos de olefina comparados con las composiciones basadas en zeolita Y que no contienen tales pentasiles Más específicamente se ha descubierto que al formular la composición catalizadora para contener el pentasil en el rango de aproximadamente 10% a aproximadamente 50% y la proporción de pentasil Zeolita tipo Y de al menos 0.25 una composición de

25

catalizador que contiene cantidades significativas tanto de zeolita tipo Y como de pentasil no puede suministrar rendimientos de olefina mejorado especialmente cuando el catalizador tiene las cantidades anteriormente mencionadas de tierra rara y área de superficie de matriz. Las modalidades típicas de la invención comprenden aproximadamente 10% a aproximadamente 30% en peso de pentasil y más típicamente el contenido de pentasil está en el rango de aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso. Como se indicó anteriormente, la cantidad de pentasil presente es generalmente tal que la cantidad de pentasil y la zeolita tipo Y es al menos 35% en peso de la composición de catalizador total. La proporción de pentasil a la zeolita tipo Y debe en general ser no más de aproximadamente 3:1.

Otros componentes

[0049] La composición catalizadora también contiene preferiblemente la matriz que es típicamente un óxido inorgánico que tiene actividad con respecto a modificar el producto del proceso FCC y en particular la actividad para producir las moléculas oleofinicas con rango de gasolina. Luego de colocar los pentasiles descritos anteriormente pueden actuar. Los óxidos inorgánicos adecuados para la matriz incluyen pero no están limitados a óxidos inorgánicos no zeolíticos tales como sílica, alúmina, sílica-alumina, magnesia, boria, titania, zirconio y mezclas de estos. Las matrices pueden incluir uno o más de varias arcillas conocidas tales como Montmorillonita, caolín, halosita, bentonita, atapulgita y similares. Ver patente U.S. No. 3,867,308, Pat. U.S. No. 3,957,689 y Pat. U.S. No. 4,458,023. Otras arcillas adecuadas incluyen aquellas que son lixviadas por ácido base para incrementar el área de superficie de la arcilla, por ejemplo incrementando el área de superficie de la arcilla aproximadamente 50 a aproximadamente 350 m²/g.

medida mediante BET El componente de la matriz puede estar presente en el catalizador en cantidades que varían desde 0 a aproximadamente 60% en peso En ciertas modalidades la alúmina se utiliza y puede comprender desde aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la composición catalizadora total

[0050] La matriz es usualmente suministrada e incorporada en el catalizador cuando se formula el catalizador como partículas Cuando se prepara la composición de una combinación de partículas que contienen pentasil y partículas que contienen zeolita tipo Y la matriz se agrega a uno o ambos conjuntos de partículas Aunque no se prefiere la matriz también se puede agregar a una combinación de pentasil y zeolita tipo Y que es luego secada por rociado juntas para formar lo que se describió anteriormente como un catalizador integral es decir ambos componentes se encuentran en cada una de las partículas catalizadoras Tales catalizadores integrales sin embargo sufren de actividad reducida comparada con una combinación de catalizadores separadamente preparados En cualquiera de las combinaciones o la modalidad integral es preferible seleccionar una matriz que suministra un área de superficie (medida mediante BET) de al menos aproximadamente $25 \text{ M}^2 / \text{g}$ preferiblemente 45 a $130 \text{ M}^2 / \text{g}$ Es particularmente preferible que las partículas que contienen la zeolita tipo Y comprendan la matriz de área de superficie alta anteriormente mencionada Los ejemplos de adelante indican que una matriz con área de superficie mayor mejora el rendimiento de las olefinas El área de superficie total de la composición catalizadora es generalmente al menos aproximadamente $150 \text{ M}^2 / \text{g}$ fresca o tratada a 1500°F durante 4 horas con 100% de vapor

[0051] La composición de catalizador también opcionalmente pero preferiblemente contiene fósforo. El fósforo se selecciona para estabilizar el pentasil. El fósforo se puede agregar al pentasil antes de formar las partículas de catalizador que contiene el pentasil. El fósforo estabiliza el área de superficie de pentasil y la actividad con respecto a convertir las moléculas en el rango de gasolina y de esta manera mejorar los rendimientos de oleofina en un proceso FCC. Los compuestos que contienen fósforo adecuados para esta invención incluyen ácido fosfónico (H_3PO_4), ácido fosforoso (H_3PO_3), sales de ácido fosfónico, sales de ácido fosforoso y mezclas de estos. Las sales de amonio tales como el fosfato de monoamonio (NH_4) H_2PO_4 , el fosfato de amonio (NH_4) $_2\text{HPO}_4$, el fosfato de monoamonio (NH_4) $_2\text{HPO}_3$, el fosfito de amonio (NH_4) $_2\text{HPO}_3$ y las mezclas de estos también se pueden utilizar. Otros compuestos de fósforo adecuados de describen en la WO 98/ 41595 cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. Estos compuestos incluyen fosfinas, ácido fosfónico, fosfonatos y similares.

[0052] Para las modalidades que contienen fósforo, el fósforo se agrega en cantidades tales que la composición catalizadora generalmente comprende aproximadamente 1 a 12% en peso de fósforo. En modalidades en donde la zeolita tipo Y y el pentasil están en partículas separadas, el fósforo está típicamente presente en las partículas que contienen pentasil y típicamente presentes en tales partículas en una cantidad que varía desde aproximadamente 6 a 24% en peso.

[0053] Como se mencionó anteriormente, el catalizador de esta invención se prepara preferiblemente al combinar separadamente el catalizador de zeolita tipo Y preparado y catalizador de pentasil. Los dos componentes de catalizador deben

ser seleccionados de tal forma que la cantidad y las proporciones de zeolita tipo Y y pentasil sean como sigue

5 a aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y

b Al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil de tal forma que la proporción de pentasil y zeolita tipo Y es al menos 0.25 pero no más de 3.0 y

10

c La cantidad de zeolita tipo Y y pentasil es de al menos aproximadamente 35% en peso de la composición catalizadora

[0054] El pentasil relativamente alto por ejemplo ZSM-5 cualquier aditivos que son especialmente adecuados cuando se preparan modalidades que comprenden dos componentes de zeolita separadas. Los catalizadores que comprenden al menos 30% en peso de pentasil se describen en la WO 2002/0049133 cuyos contenidos se incorporan como referencia y son particularmente adecuados. Estos catalizadores no solamente suministran una concentración relativamente alta de pentasil necesaria para hacer la invención sino también se hacen de manera tal que ellos tienen resistencia al desgaste relativamente superior

[0055] Tales catalizadores con contenido alto de pentasil se pueden combinar con catalizadores de zeolita tipo Y altamente activos tales como aquellos descritos en la WO 02/083304 cuyos contenidos se incorporan como referencia. En resumen el término "actividad de conversión cinética" se refiere a la actividad

del catalizador después de ser desactivada y medida de acuerdo con el ensayo de micro actividad ASTM (ASTM-5154) a una proporción de catalizador a aceite tal como aquella descrita en la tabla 1 de la WO 02/ 083304. La actividad de conversión cinética se reporta y se mide como una conversión porcentual de la fuente de alimentación de hidrocarburo pesado (es decir el porcentaje del producto formado de una unidad de fuente de alimentación en donde el producto es coque y el material formado tiene un punto de ebullición de hasta 221 °C) dividido por la cantidad de 100 menos el porcentaje de conversión de material de fuente de alimentación pesado. Aunque la actividad de conversión cinética exacta de un catalizador depende de las zeolitas particulares presentes, una composición de catalizador preferida de esta invención, por ejemplo, aquellas que comprenden tanto la zeolita tipo Y como el pentasil, exhiben alta actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 2.3, preferiblemente al menos 3, normalmente entre aproximadamente 3.5 a aproximadamente 5.5, y con desde 4 a 5 más preferible porque ellos pueden ser fácilmente logrados. Una actividad de conversión cinética alta suministra unos medios para convertir más eficientemente y efectivamente la fuente de alimentación a las moléculas oleofínicas con rango de gasolina deseadas que tienen puntos de ebullición de hasta aproximadamente 220°C. Tal actividad es principalmente lograda a través de la cantidad de zeolita tipo Y agregada al catalizador. Por ejemplo, las composiciones de catalizador que tienen una actividad de conversión cinética de al menos 2.3 comprenden generalmente 20% en peso de zeolita tipo Y. Para lograr el catalizador que tiene actividades de al menos 3 y actividades en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 5.5, las composiciones de catalizador finalmente comprenden al menos 25%, más preferiblemente 30% y más preferiblemente 35% en peso de zeolita tipo Y. La actividad de conversión cinética del catalizador también se puede

modificar y se pueden lograr actividades mayores mediante la inclusión de tierra rara en la composición de catalizador

[0056] Tanto la zeolita tipo Y como el catalizador de pentasil se prepara
5 utilizando métodos de elaboración conocidos por aquellos expertos en la técnica

[0057] Por ejemplo los métodos para preparar el componente de pentasil de la invención se describen en la WO 02/0049133 En resumen un método para preparar el componente de pentasil comprende



10

a Preparar una suspensión acuosa que comprende pentasil opcionalmente compuestos que contienen fósforo matriz y cualquier otros componentes adicionales en cantidades que dan como resultado un producto final seco de la etapa (b) que tiene desde aproximadamente 30-85% de pentasil y
15 aproximadamente 0-24% en peso de fósforo (medido como P_2O_5)



b Secado por rociado de la suspensión de la etapa (a) a un ph bajo tal como un ph de menos de aproximadamente 3 preferiblemente menos de aproximadamente 2 y

20

c Recuperar un producto secado por rociado

[0058] Los métodos para poner en suspensión moler secar por rociado calcinar y recuperar las partículas adecuadas como un catalizador también son
25 conocidos en la técnica Ver pat U S No 3 444 097 así como también WO 98/ 41595 y Pat U S No 5 366 948 El tamaño de partícula del catalizador debe estar en el rango de 20-200 micrómetros y tener un tamaño de partícula promedio

de 60-100 micrómetros El componente de pentasil debe por lo tanto ser hecho para tener un tamaño de partícula promedio en ese rango

[0059] Para preparar el contenido de zeolita tipo Y se puede formar una suspensión al desaglomerar una zeolita tipo Y adecuada preferiblemente en una solución acuosa Una suspensión de matriz se puede formar al mezclar los componentes opcionales deseados y adicionados anteriormente de tal como arcilla y/o otros óxidos inorgánicos en una solución acuosa La suspensión de zeolita y cualquier suspensión de componente opcionales por ejemplo la matriz son luego mezcladas completamente y secadas por rociado para formar partículas de catalizador por ejemplo que tengan un tamaño de partícula promedio de menos de 200 micrómetros en diámetro preferiblemente en los rangos mencionados anteriormente para el componente de pentasil El componente de zeolita tipo Y también puede incluir fósforo o compuesto de fósforo par cualquiera de las funciones generalmente atribuidas este por ejemplo estabilidad de las zeolitas tipo Y El fósforo se puede incorporar con la zeolita tipo Y como se describió en la Patente U S No 5 378 670 cuyos contenidos se incorporan como referencia

[0060] La composición de catalizador que tiene una actividad de conversión cinética relativamente alta se puede preparar de acuerdo a la WO 02/ 083304 Las composiciones altamente activas se pueden preparar utilizando catalizadores de zeolita tipo y que comprenden al menos 70% de USY preferiblemente REUSY siendo el resto del catalizador ligador y/o matriz

[0061] Como se describió anteriormente el pentasil y la zeolita tipo Y comprende al menos aproximadamente 35% en peso de la composición La

porción restante del catalizador 65% o menos comprende componentes opcionales preferidos tales como fósforo matriz y tierra rara así como también otros componentes opcionales tales como un ligador trapos de metal y otros tipos de componentes típicamente encontrados en los productos utilizados en los procesos FCC. Estos componentes opcionales pueden ser alúminasol, silicasol y ligadores de alúmina peptilisados para la zeolita tipo Y. Los ligadores de alúmina son y preferiblemente los ligadores de alúmina hidrosol son particularmente adecuados.

10 [0062] El ligador también puede comprender un ligador de fosfato de metal en donde el metal se puede seleccionar del grupo que consiste de los metales del grupo IIA, los metales de series de lantano que incluyen escandio, itrio, lantano y metales en transición. En ciertas modalidades los fosfatos de metal de grupo VIII son adecuados. Un método para elaborar fosfatos de metal es conocido por aquellos expertos en la técnica y se describe en la solicitud de patente U.S. pendiente 10/ 817 069 publicada en Abril 2, 2004 cuyos contenidos se incorporan mediante referencia. Los ligadores de fosfato de dominio tales como aquellos descritos en las patentes U.S. 5 194 412 y 5 286 369 también son adecuados.

20

[0063] En resumen, los fosfatos en los ligadores de fosfato de metal anteriormente mencionados se preparan al mezclar en agua una sal de metal y una fuente de fósforo. Cuando se utilizan tales ligadores, la sal de metal y la fuente de fósforo se puede agregar a una suspensión acuosa que contiene la zeolita tipo Y y el pentasil. Muestras de estos y/o opcionalmente la matriz. La sal de metal utilizada para hacer la invención puede ser nitrato de metal, cloruro u otra sal de metal soluble adecuada. La sal de metal también podría ser una mezcla de dos o

más sales de metal en donde dos o más metales son capaces de formar fosfatos. La sal de metal se combina con una fuente de fósforo en cantidades para obtener una proporción de M (es un catión) a PO_4 de 0.5 a 2.0 y preferiblemente 1 a 1.5 un pH de menos de 7 y preferiblemente menos de 5 más preferiblemente menos de 3 y una concentración sólida de 4 a 25% en peso como fosfato de metal. En general, la sal metálica está usualmente en la forma de una solución de sal metálica. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, también es adecuado agregar la sal de metal como un polvo a una solución de ácido fosfónico y luego posteriormente agregar agua para ajustar la concentración de la sal de metal a los niveles deseados.

[0064] La fuente de fósforo debe estar en una forma que finalmente reaccione con el metal anteriormente mencionado para formar un ligador de fosfato metálico. Por ejemplo, la fuente de fósforo en las modalidades típicas debe ser una que permanezca soluble antes de ser secada por rociado. De otra forma, si la fuente de fósforo o su fosfato resultante precipita por fuera de la solución antes de secar por rociado, este probablemente no resultará en un ligador efectivo que se forme durante el secado por rociado. En modalidades típicas, la fuente de fósforo será ácido fosfónico. Otra fuente de fósforo adecuada es $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$.

[0065] La composición de catalizador preferiblemente tiene la resistencia al desgaste adecuada para soportar condiciones típicamente encontradas en los procesos FCC. Preparar los catalizadores para tener tales propiedades es conocido en la técnica y la medición de esta propiedad es a menudo hecha utilizando un índice de desgaste Davison. Para determinar el índice de desgaste Davison (DI) de la invención, 7.0 cc de catalizador de la muestra se selecciona para mover las partículas en el rango de 0 a 20 micrómetros. Aquellas partículas

restantes son entonces contactadas en una copa con chorro de acero endurecido que tiene un orificio perforado de precisión a través del cual un chorro de aire humidificado (60 %) se pasa en 21 litro/ minuto durante una hora. El DI se define como el porcentaje de 0-20 micrones finos generados durante el ensayo con relación a la cantidad de > 20 micrones de material inicialmente presente. Es decir la fórmula de adelante

$$DI = 100 \times \frac{\text{porcentaje en peso de 0-20 micrones de material formado durante el ensayo}}{\text{Peso de 20 micrones original o mayor de material antes de ensayo}}$$

10

Peso de 20 micrones original o mayor de material antes de ensayo

[0066] El Numero DI más bajo es el catalizador más resistente al desgaste

15 La resistencia al desgaste comercialmente aceptable se indica por un DI de menos de aproximadamente 20 preferiblemente menos de 10 y más preferiblemente menos de 5

[0067] Si el catalizador de esta invención comprende partículas integrales

20 tales partículas se pueden preparar al incorporar el componente de zeolita tipo Y y pentasil en el mismo secador por rociado alimentado en concentraciones que resultan en las concentraciones y proporciones descritas previamente. Otra modalidad integrada puede comprender incorporar de forma separada partículas de zeolita tipo Y o pentasil preparadas dentro de un secador por rociado
25 alimentado por el otro

[0068] Basado en lo anterior las siguientes modalidades especialmente preferidas del catalizador comprenderán

a Aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y

5

b Al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están presentes en una proporción en peso (pentasil zeolita tipo Y) de al menos 0.25 y no más de 3.0 en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están contenidos en partículas separadas y el pentasil y la zeolita tipo Y comprenden al menos 35% en peso de la composición del catalizador

10

c Aproximadamente 1 a aproximadamente 12% de fósforo según se mide por el contenido de P_2O_5

15

d Aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6% de tierras raras con partículas que contienen zeolita tipo Y que comprenden aproximadamente 1 a aproximadamente 8% de tierras raras según se mide por el contenido de óxido de tierras raras



20

e Una matriz que tiene un área de superficie de al menos 25 M_2/g

f Un índice Davison de aproximadamente 20 o menos y

g Una actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 2.3

25

[0069] Modalidades aún más preferidas del catalizador recientemente descrito comprenderán una o más de las siguientes características

5 a Al menos aproximadamente 25% más preferiblemente al menos 30 y más preferiblemente 35% por zeolita tipo Y

b Aproximadamente 10 a aproximadamente 30% más preferiblemente 10 a aproximadamente 20% de pentasil



10 c Partículas de zeolita tipo Y que comprenden aproximadamente 2 a aproximadamente 8% de tierras raras

d Un área de superficie total de al menos 150 M₂/g

15 e Un índice Davison menor de aproximadamente 10 más preferiblemente menor de 5 y



f Una actividad de conversión cinética de al menos 30 y más preferiblemente en el rango de aproximadamente 35 a aproximadamente 55

20

Uso en procesos de craqueo

[0070] El catalizador de esta invención es particularmente adecuado para uso en procesos FCC convencionales en donde la materia prima de hidrocarburo se craquea en compuestos de bajo peso molecular es decir gasolina en la ausencia de hidrógeno. Los procesos FCC típicos implican craquear una materia prima de hidrocarburo en una unidad de reacción de craqueo (FCCU) o etapa de

25

reactor en la presencia de partículas de catalizador de craqueo fluido para producir corrientes de producto gaseoso y líquido. Las corrientes de producto se remueven y las partículas de catalizador se pasan posteriormente a una etapa de regenerador en donde las partículas se regeneran al exponer a una atmósfera oxidante para remover el contaminante. Las partículas regeneradas luego se retro circulan a la zona de craqueo para catalizar el adicionalmente por craqueo el hidrocarburo. De esta forma una existencia de partículas de catalizadores se circulan entre la etapa de craqueo y la etapa de regenerador durante el proceso general de craqueo.

[0071] El catalizador de esta invención se puede agregar al FCCU sin cambiar la forma de operar el proceso mencionado anteriormente. Alternativamente la invención se puede utilizar en un FCCU que tiene condiciones modificadas para mejorar los rendimientos de oleofina. El catalizador se puede agregar directamente a la etapa de craqueo a la etapa de regeneración del aparato de craqueo o en cualquier otro punto adecuado. El catalizador se puede agregar a las existencias de partícula de catalizador circulantes mientras el proceso de craqueo está en curso o ellos pueden estar presentes en las existencias al inicio de la operación FCC. Como un ejemplo las composiciones de esta invención se pueden agregar a un FCCU cuando se reemplazan las existencias de catalizador en equilibrio con catalizador fresco. El reemplazo del catalizador de zeolita en equilibrio por catalizador fresco se hace normalmente sobre una base de costo Vs actividad. La refinería usualmente balancea el costo de introducir un nuevo catalizador a las existencias con respecto a la producción de fracciones de producto de hidrocarburo deseadas. Bajo las condiciones del reactor FCCU ocurren las reacciones de carbocación para originar reducción de tamaño molecular de la materia prima de hidrocarburo de petróleo introducido en

el reactor Ya que el catalizador fresco se equilibra dentro de un FCCU este se expone a varias condiciones tal como la deposición de contaminantes de materia prima producidos durante la reacción y condiciones de operación de regeneración severas Así los catalizadores en equilibrio pueden contener altos niveles de contaminantes de metal que exhiben algo de actividad inferior tienen menor contenido de átomos de aluminio en la estructura de zeolita y tiene diferentes propiedades físicas que el catalizador fresco En la operación normal las refinerías retiran cantidades pequeñas del catalizador en equilibrio de los regeneradores y lo reemplazan con catalizador fresco para controlar la calidad (por ejemplo su contenido de metal y actividad) de las existencias de catalizador circulante

[0072] Cuando se utiliza esta invención una unidad FCC puede correr utilizando condiciones convencionales en donde las temperaturas de reacción varían de aproximadamente 400° a 700 °C con regeneración que ocurre a temperaturas de entre aproximadamente 500° a 900° C Las condiciones particulares dependen de la materia prima de petróleo que se trata las corrientes de producto deseadas y otras condiciones bien conocidas para los refinadores Por ejemplo la materia prima más liviana se puede craquear a temperaturas más bajas El catalizador (es decir las existencias) se circulan a través de la unidad en una forma continua entre la reacción de craqueo catalítico y la regeneración mientras que mantiene el catalizador en equilibrio en el reactor Ciertas modalidades de la invención se han mostrado por ser efectivas en unidades que operan en condiciones algo severas

[0073] La invención se puede utilizar en otros procesos de craqueo que emplean catalizadores que contienen ZSM-5 Mientras se diseña para uso en

procesos FCC conducidos en condiciones convencionales a algo más severas la invención se puede utilizar en otras ocasiones en operaciones mucho más severas Estos procesos incluyen aquellos conocidos como craqueo catalítico profundo (DCC) procesos de pirólisis catalítica (CPP) y Craqueo Catalítico Ultra
5 (UCC) Las condiciones de estos procesos y las condiciones FCC típicas se listan en la tabla adelante

		<u>FCC</u>	<u>DCC</u>	<u>CPP</u>	<u>UCC</u>
10	Temperatura °C	500-550	505-575	560-650	550-570
	Cat /aceite	5 a 10	9 a 15	15-25	18 a 22
	Presión atmósferas	1 a 2	0 7 a 1 5	0 8	1 a 4
15	Dilución de corriente	1 a 5	10 a 30	30 a 50	20 a 35
	Porcentaje en peso de Alimentación				
20	WHSV*	125-200	0 2-20	—	50 a 80
	* Velocidad en espacio Horana ponderada (hr ⁻¹)				

25 [0074] Aquellos expertos en la técnica se familiarizan cuando tales procesos se pueden utilizar con la invención Cuando la invención se utiliza en tales procesos se pueden requerir ciertas modificaciones a la invención por ejemplo a la actividad y desgaste pueden requerir alteración con el fin de optimizar la efectividad de la composición en aquellos procesos Tales modificaciones se
30 conocen por aquellos expertos en la técnica

75

[0075] La invención se puede utilizar para craquear una variedad de matena prima de hidrocarburo

[0076] Las matenas primas típicas incluyen en todo o en parte un gas oil (por ejemplo gas oil liviano mediano o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial por encima de aproximadamente 120 °C [250 °F] un punto 50 % de al menos aproximadamente 315 °C [600 °F] y un punto de extremo hasta aproximadamente 850°C [1562 °F] La matena prima también puede incluir gas oil de corte Profundo gas oil de vacío petróleo térmico petróleo residual depósito para ciclo crudo superior completo petróleo de arena de alquitrán aceite de lupita combustible sintético fracciones de hidrocarburo pesado derivado de hidrogenación destructiva de carbón alquitrán breas asfaltos matena prima hidrotratada derivada de cualquiera de los anteriores y similares Como se reconocerá la destilación de fracciones de petróleo de mayor ebullición por encima de aproximadamente 400 °C se debe llevar a cabo bajo vacío con el fin de evitar el craqueo térmico Las temperaturas de ebullición utilizadas aquí se expresan en términos de conveniencia del punto de ebullición corregido a presión atmosférica Aún el alto contenido de metal reside o gas oil de corte más profundo que tiene un punto de extremo de hasta aproximadamente 850 °C se pueden craquear utilizando la invención

[0077] La invención es particularmente útil para craquear hidrocarburo bruto que tiene niveles de nitrógeno natural en 100 ppm o mayores que es el contenido de nitrógeno de la mayoría de matena prima FCC

25

[0078] Cuando la mejora en los rendimientos varía con la matena prima y las condiciones FCC emplear la invención en unidades FCC que corren

convencionalmente se ejecutan en materia prima que puede resultar en un producto de propileno de al menos 10% basado en la materia prima. Preferiblemente al menos 12% y más preferiblemente al menos 15%. Los rendimientos LPG de los procesos que utilizan la invención pueden ser de al menos 25% en peso de materia prima, preferiblemente al menos 30% y más preferiblemente al menos aproximadamente 32%. Estos rendimientos se pueden lograr sin incrementar significativamente los gastos de capital para modificar una unidad FCC convencional ni requieren correr la unidad en condiciones extremadamente severas. Los productos de gasolina que utilizan la invención son generalmente menores del 44% en peso de la materia prima. Más típicamente por debajo de 42% y en ciertos casos menor del 40%. Los datos de rendimiento mencionados anteriormente se basan en series de ensayo sobre un Davison Circulating Riser las condiciones de operación de los cuales se describen adelante posteriormente.

[0079] Para ilustrar adicionalmente la presente invención y ventajas de esta se dan los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan solo para propósito ilustrativo y no significa que sean una limitación de las reivindicaciones adjuntas. Se debe entender que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

[0080] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también el restante de la especificación que se refiere a composiciones o concentraciones sólidas son por peso a menos que se especifique lo contrario. Sin embargo, todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también el restante de la especificación que se refiere a composiciones de gas son molares o por volumen a menos que se especifique lo contrario.

[0081] Adicionalmente cualquier rango de numeros mencionados en la especificación o reivindicaciones tal como aquel que representa un conjunto particular de propiedades unidades de medida condiciones estados fisicos o porcentajes está destinado a incorporarse literalmente y expresamente aquí como referencia o de otra forma cualquier numero que caiga dentro de tal rango que incluye cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así mencionado



10 [0082] La siguiente es una lista de definiciones para abreviaturas que aparecen en los ejemplos adelante

[0083] SA significa área total de superficie

15 [0084] ZSA significa área de superficie de zeolita



[0085] MSA significa área matriz de superficie

[0086] BET significa el método Brunauer Emmett y Teller que utiliza adsorción de nitrógeno para medir el área de superficie que incluye SA ZSA y MSA A menos que se indique expresamente otra cosa todas las mediciones de superficie de área dadas aquí son mediciones de área de superficie BET hechas sobre catalizador fresco Por catalizadores frescos" significa que el catalizador no se ha calcinado ni se han sometido a tratamiento hidrotérmico

25

[0087] IBP significa punto de ebullición inicial

[0088] FBP significa punto de ebullición final

[0089] RON significa número de octano de investigación

5 [0090] MON significa número de octano para motor

[0091] Wt significa peso



10

[0092] cc significa centímetro cúbico

[0093] g significa gramo

[0094] ABD significa densidad masa promedio

15 [0095] EST significa estimado

EJEMPLOS



Ejemplo 1 La Invención

20

[0096] El catalizador A que contiene 45% se zeolita USY 33% de arcilla y 22% en peso de ligador sol de sílice se preparan como sigue Una suspensión acuosa de USY (4% en peso Na_2O) se mezcla con arcilla Natka y luego se muelen en un molino Drais Se agrega ligador sol de sílice a la lechada molida y se mezcla bien antes de secado por rociado en un secador por rociado Bowen El ligador de sol de sílice se prepara a partir de silicato de sodio y ácido de alumina El producto secado por rociado resultante se lava con solución de sulfato de amonio seguido

25

por agua para dar un catalizador con un nivel de Na_2O menor de 0.45% en peso. El producto se desactiva con vapor en un reactor de lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C en 100% de corriente a presión atmosférica. El catalizador desactivado es catalizador designado A-Stm.

5

[0097] El catalizador B que contiene 40% ZSM-5 se prepara como se describe en la US 2002/0049133. El catalizador es una corriente desactivada en un reactor de lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C en una atmósfera de 100% vapor. El catalizador desactivado se designa catalizador B-Stm.

10

[0098] Una serie de diferentes combinaciones del catalizador A y catalizador B se preparan y contienen 100% de Catalizador A a 100% de Catalizador B en incrementos del 10%. Las propiedades de las combinaciones de catalizador se muestran en la Tabla 1. Una comparación de las propiedades antes y después de vapor muestran que el rango del 70% Catalizador A/30% del Catalizador B a 30% de Catalizador A/70% de Catalizador B todas contienen más del 10% ZSM-5 tienen un índice ZSM-5/Y mayor de 0.25 y menor de 3.0 y todos tienen un área de superficie total de vapor y fresco mayor de $150\text{m}^2/\text{g}$.

15

Tabla 1

Catalizador A % en peso		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Catalizador B % en peso		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
ZSM-5 % en peso		0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
Y % en peso		45	40 5	36	31 5	27	22 5	18	13 5	9	4 5	0
Proporción ZSM-5/Y		0	0 099	0 222	0 381	0 593	0 889	1 333	2 074	3 556	8	
Al ₂ O ₃	% en peso	27 44	27 07	27 08	27 66	28 91	27 42	28 79	28 75	26 68	27 15	27 00
Na ₂ O	% en peso	0 385	0 357	0 34	0 314	0 299	0 281	0 244	0 239	0 211	0 187	0 162
P ₂ O ₅	% en peso	0 431	1 5	2 447	3 511	4 779	5 964	6 722	8 32	9 579	10 44	11 72
RE ₂ O ₃	% en peso	0 098	0 101	0 104	0 103	0 109	0 112	0 111	0 118	0 123	0 126	0 121
Calcinado 2 horas a 593 C												
SA	m ² /g	278	284	249	235	220	206	192	177	163	148	134
ZSA	m ² /g	233	221	209	197	185	173	161	149	137	125	113
MSA	m ² /g	45	43	40	38	35	33	31	28	26	23	21
4 horas a 816°C/100% de												
SA	m ² /g	206	200	193	187	181	175	168	162	156	149	143
ZSA	m ² /g	171	165	158	152	145	139	133	126	120	113	107
MSA	m ² /g	35	35	35	35	35	36	36	36	36	36	36

0/5

81

[0099] Las combinaciones de catalizador vaporizado se prueban en una unidad de Microactividad de Lecho Fluido ACE Modelo AP sobre una alimentación parafínica (propiedades listadas en la Tabla 2) a 549°C

Tabla 2
Propiedades de Alimentación

API	30
Factor K	12 07
Nitrógeno Total (% en peso)	0 04
Azufre (% en peso)	0 381
Carbono Conradson (% en peso)	0 05
% de Carbonos de Anillo Parafínico (Cp)	72 3
% de Carbonos de Anillo Nafténico (Cn)	5 3
% de Carbonos de Anillo Aromático (Ca)	22 4
<u>Destilación Simulada, % de Volumen, °C</u>	
IBP	233
10%	305
30%	361
50%	401
70%	433
90%	482
FBP	560

[00100] Se llevan a cabo varias series para cada catalizador utilizando catalizador para aceite con proporción entre 3 y 10 El catalizador para proporción de aceite se varía al cambiar el peso del catalizador y mantener constante el peso de alimentación El peso de alimentación utilizado para cada serie es de 1 5g y el índice de inyección de alimentación es de 3 0g/minuto Los datos ACE en un

82

catalizador constante para la proporción de acerte de 7 (Figura 1) muestra que el rendimiento de propileno alcanza un amplio máximo centrado en una proporción 1 1 de Catalizador A-Stm y Catalizador B-Stm. Los rendimientos de propileno mayores de 16% en peso se logran para combinaciones que contienen entre 70% de Catalizador A-Stm/30% de Catalizador B-Stm y 30% de Catalizador A-Stm/70% de Catalizador B-Stm. Los rendimientos de gasolina para éstas combinaciones son todas menores de 35% en peso (Tabla 3). Las combinaciones con menos del 30% de Catalizador A-Stm (13.5% zeolita Y) muestran una pérdida significativa en craqueo de fondo y conversión. Las combinaciones con menos del 30% de Catalizador B-Stm (12% ZSM-5) producen menores cantidades de propileno y LPG. Los rendimientos provistos en la Tabla 3 son porcentajes basados en materia prima.

Tabla 3

Catalizador A-Stm % en peso	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Catalizador B-Stm % en peso	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Cat /Aceite = 7											
Conversión (% en peso)	81 59	82 80	82 21	82 31	81 42	80 75	79 59	78 47	71 80	62 13	45 38
Hidrógeno, % en peso	0 06	0 05	0 05	0 05	0 06	0 06	0 07	0 08	0 07	0 07	0 07
Etileno, % en peso	0 76	1 78	2 37	3 02	3 41	3 83	4 17	4 35	4 41	4 20	3 47
Total C ₁ s & C ₂ s, % en peso	1 75	2 71	3 22	3 90	4 25	4 65	4 99	5 10	5 12	4 92	4 21
Total Gas Seco, % en peso	1 80	2 75	3 27	3 95	4 31	4 71	5 05	5 16	5 19	4 99	4 28
Propileno, % en peso	7 79	14 10	15 13	16 14	16 19	16 67	16 34	16 43	15 83	13 93	10 81
Total C ₃ s, % en peso	9 23	16 38	17 68	19 04	19 30	19 98	20 01	20 10	19 58	17 47	13 80
Total C ₄ = s, % en peso	10 31	12 84	13 43	13 98	14 08	14 42	14 23	14 37	13 95	12 20	11 58
Total C ₄ s, % en peso	17 75	21 51	21 99	22 42	22 03	21 81	21 23	20 34	19 14	16 09	14 61
C ₆ +Gasolina, % en peso	50 80	39 85	37 00	34 81	34 14	32 76	31 87	29 62	26 67	22 75	11 83
RON EST	91 65	94 15	93 87	93 52	93 16	92 60	92 14	91 17	91 40	88 79	87 40
MON EST	80 53	82 13	81 71	81 42	80 98	80 45	80 08	79 15	78 92	77 04	74 92
LCO, % en peso	14 52	13 77	13 97	13 83	14 30	14 83	15 37	17 06	19 45	22 72	25 65
Fondos, % en peso	3 88	3 63	3 82	3 86	4 28	4 43	5 04	6 46	8 95	15 15	28 97
Coque % en peso	2 21	2 10	2 26	2 08	1 65	1 49	1 43	1 25	1 05	0 83	0 77
Parafinas de Gasolina % en peso de alimentación	2 09	1 71	1 94	2 11	2 31	2 49	2 59	2 74	2 72	2 89	2 14
Isoparafinas de Gasolina % en peso de alimentación	12 82	5 86	4 79	3 83	3 72	3 30	3 23	3 07	2 74	2 20	0 95
Aromáticos de Gasolina % en peso de alimentación	20 68	22 74	21 36	21 43	20 03	19 46	18 58	16 36	12 82	11 47	3 81
Naftenos de Gasolina % en peso de alimentación	4 31	3 53	3 28	2 99	2 95	2 77	2 68	2 35	1 86	1 40	0 51
Olefinas de Gasolina % en peso de alimentación	10 71	6 01	5 63	4 45	5 12	4 76	4 79	5 10	6 54	4 78	4 52

83

Ejemplo 2 Área de Superficie Matriz

[0101] El Catalizador C que contiene 55% USY 5% de alúmina Boemita y 20% de ligador sol alúmina 2% RE_2O_3 en zeolita y la arcilla restante se preparan como sigue. Una lechada acuosa de 9.8 kg de zeolita USY (1% Na_2O 34% de sólidos) se mezcla con 367g de solución de sal de tierras raras (27% RE_2O_3) 300g (base seca) de un particulado de alúmina Boemita 1200g de arcilla Natka (base seca) y 5.2 kg de hidroclorol de aluminio (23% Al_2O_3). La lechada se mezcla bien y luego se muele en un molino Drais. La lechada de catalizador molida se seca por rociado en un secador por rociado Bowen. El producto secado por rociado se calcina durante 40 minutos a 400°C. El producto calcinado luego se lava utilizando técnicas convencionales para reducir el nivel de Na_2O . El catalizador se evapora en un reactor de lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C en una atmósfera de vapor de 100%. El Catalizador desactivado C se combina en una proporción 1:1 con Catalizador B-Stm. La combinación de catalizador se designa Catalizador CB-Stm. El área de superficie del Catalizador CB-Stm se muestra en la Tabla 4. Los rendimientos suministrados en la Tabla 4 son porcentajes basados en materia prima.

Tabla 4

	Catalizador CB-Stm	Catalizador DB- Stm
Área de Superficie Total (m ² /g)	203	187
Área de Superficie de Zeolita (m ² /g)	149	146
Área de Superficie de Matriz (m ² /g)	54	41
Proporción Cat /Acerte	7 4	7 4
Conversión % en peso	77 2	77 2
Hidrógeno % en peso	0 09	0 07
Etieno % en peso	4 09	3 85
Propileno % en peso	15 65	15 11
C ₃ S Total % en peso	18 22	17 69
C ₄ = S Total % en peso	12 68	12 33
C ₄ S Total % en peso	18 18	18 37
C ₅ +Gasolina % en peso	31 50	32 36
RON EST	96 79	96 87
MON EST	83 73	83 87
Parafinas de Gasolina % en peso de alimentación	1 20	1 17
Isoparafinas de Gasolina % en peso de alimentación	2 73	2 86
Aromáticos de Gasolina % en peso de alimentación	21 50	22 12
Naftenos de Gasolina % en peso de alimentación	2 26	2 44
Olefinas de Gasolina % en peso de alimentación	3 77	3 71
LCO % en peso	16 93	16 74
Fondos % en peso	5 90	6 09
Coque % en peso	3 63	3 44

Ejemplo 3

[0102] El Catalizador D que contiene 55% USY 20% de ligador sol alúmina 5% de alumina Boemita y 2% de RE_2O_3 en zeolita se preparan como sigue Una lechada acuosa de USY (1% Na_2O en zeolita) se mezcla con clorohidrol de aluminio alumina Boemita sal de tierra rara y arcilla Natka La lechada se mezcla bien y luego se muele en un molino Drais La lechada de catalizador molido se seca por rociado en un secador por rociado Bowen El producto secado por rociado se calcina durante 40 minutos a $593^{\circ}C$ El catalizador se evaponza en un reactor de lecho fluidizado durante 4 horas a $816^{\circ}C$ en una atmósfera de 100% vapor El Catalizador desactivado de se combina en una proporción 1:1 con Catalizador B-Stm La combinación de catalizador se designa Catalizador DB-Stm El área de superficie de Catalizador DB-Stm se muestra en la Tabla 4

Ejemplo 4

[0103] El Catalizador desactivado CB-Stm y DB-Stm se ensayan en una unidad ACE sobre alimentación de gas de aceite (Tabla 5) a $549^{\circ}C$

85

Tabla 5

Propiedades de Alimentación

API		25 5
Factor K		11 94
Nitrógeno Total	(% en peso)	0 12
Azufre	(% en peso)	0 369
Carbono Conradson	(% en peso)	0 68
% de Carbonos de Anillo Parafínico (Cp)		63 6
% de Carbonos de Anillo Nafténico (Cn)		17 4
% de Carbonos de Anillo Aromático (Ca)		18 9
<u>Destilación Simulada, % de Volumen, °C</u>		
IBP		153
10%		319
30%		393
50%		437
70%		484
90%		557
FBP		681

[0104] Las condiciones de la unidad ACE se describen en el Ejemplo 1. Los datos ACE (Tabla 4) muestran que el Catalizador CB-Stm con la mayor área de superficie de matriz produce más propileno y más butileno que el catalizador de B-Stm que tiene un área de superficie de matriz más baja pero que en 41 m²/g también suministra rendimientos satisfactorios.

Ejemplo 5 Tierras Raras

[0105] El Catalizador E que contiene 55% USY, 30% de ligador sol/alúmina, 5% de alúmina Boemita particulada y 10% de arcilla se preparan como sigue. Una suspensión acuosa de zeolita USY (1% Na₂O en zeolita) se mezcla con clorohidrol

58

de aluminio alúmina particulada y arcilla Natka La lechada se mezcla bien y luego se muele en un molino Drais La lechada de catalizador molida se seca por rociado en un secador por rociado Bowen El producto secado por rociado se calcina durante 40 minutos a 400°C El catalizador luego se lava para remover el en Na₂O adicional

[0106] Los Catalizadores F y G se preparan con 45% de zeolita USY, 5% de alúmina Boemita particulada 20% de ligador sol alumina y 29% de arcilla Los catalizadores contiene 1 8% y 3 6% RE₂O₃/zeolita respectivamente Para preparar los catalizadores una lechada acuosa de USY se mezcla con clorohidrol aluminio alumina particulada y arcilla Natka y una sal de tierras raras La suspensión se mezcla bien y luego se muele en un molino Drais La suspensión de catalizador molida se seca por rociado en un secador por rociado Bowen El producto secado por rociado se calcina durante 40 minutos a 400°C El catalizador luego se lava para remover el en Na₂O

Ejemplo 7

[0107] El Catalizador H se prepara con 60% de zeolita USY 35% de ligador sol alúmina y 2% de arcilla El catalizador se prepara con 4 7% RE₂O₃/zeolita Para preparar el catalizador una suspensión acuosa USY se mezcla con clorohidrol de aluminio una sal de tierra rara y arcilla Natka La suspensión se mezcla bien y luego se muele en un molino Drais La suspensión de catalizador molida se seca por rociado en un secador por rociado Bowen El producto secado por rociado se calcina durante 40 minutos a 400°C El catalizador luego se lava para remover el en Na₂O

Ejemplo 8

[0108]La evaluación de desempeño de los Catalizadores E F G y H se conduce al utilizar el Davison Circulating Riser (DCR) La descripción y operación de ésta unidad se ha discutido en detalle n las siguientes publicaciones 1) G W Young G D Weatherbe y S W Davey Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit Nacional Ptroleum Refiners Association (NPRA) Documento AM88-52 y 2)G W Young Realistic Assessment of FCC Catalyst Peformance in the Laboratory” in Fluid Catalytic Cracking Science and Technology J S Magee and M M Mitchell Jr Eds Studies in Surface Science and Catálisis Volume 76 p 257 Elsevier Science Publishers B V Ámsterdam 1993 ISBN 0-444-89037-8

[0109]Se utiliza alimentación FCC comercial para probar y se muestran sus propiedades en la Tabla 6

Tabla 6

Propiedades de Alimentación

Gravedad API @60°F	24.6
Azufre % en peso	0.358
Carbono Conradson % en peso	0.27
Factor K	11.95
% de Carbonos de Anillo Parafínico (Cp)	62.6
% de Carbonos de Anillo Nafténico (Cn)	16.1
% de Carbonos de Anillo Aromático (Ca)	21.3
<u>Destilación Simulada, % de Volumen, °C</u>	
IBP	226
10	358
30	407
50	442
70	479
90	534
FBP	619

90
90

[0110]En cada uno de los experimentos el DCR se opera bajo condiciones de regeneración quemado completo" en donde el quemado completo" se define como la condición en donde la cantidad de aire agregado al regenerador es suficiente para convertir todas las especies de coque en el catalizador FCC gastado a CO₂

[0111]Los Catalizadores E F G y H se desactivan hidrotérmicamente en un reactor de lecho fluidizado con 100% de vapor durante 4 horas a 816°C El Catalizador B (40% ZSM-5) se desactiva hidrotérmicamente en un reactor de lecho fluidizado con 100% de vapor durante 24 h a 816°C Las combinaciones de catalizador vaporizado de 70% Catalizador F 30% Catalizador B (Catalizador FB-Stm) 70% Catalizador G 30% Catalizador B (Catalizador GB-Stm) 70% Catalizador H 30% Catalizador B (Catalizador HB-Stm) se preparan En razón a que el Catalizador E no contiene ningún RE₂O₃ y por lo tanto tienen actividad de craqueo inferior éste se combina sólo con 18% de Catalizador B (Catalizador EB-Stm) Las propiedades de vapor desactivadas de las combinaciones de catalizador se muestran en la Tabla 7

21

Tabla 7					
		Catalizador EB-Stm	Catalizador FB-Stm	Catalizador GB-Stm	Catalizador HB-Stm
Al ₂ O ₃	% en peso	45 78	42 11	41 30	41 56
RE ₂ O ₃	% en peso	0 03	0 69	1 28	1 98
Na ₂ O	% en peso	0 48	0 28	0 27	0 32
Fe	% en peso	0 24	0 32	0 31	0 19
TiO ₂	% en peso	0 25	0 37	0 36	0 07
P ₂ O ₅	% en peso	2 13	3 54	3 51	3 51
SA	% en peso	239	223	222	263
Zeolita	% en peso	146	137	137	167
Matriz	% en peso	93	86	85	96
Celda Unitaria		24 24	24 26	24 27	24 29
ABD	g/cc	0 70	0 66	0 67	0 67
DI		6	11	14	8

[0112] El DCR se carga inicialmente con aproximadamente 1800 g cada combinación de catalizador. Las condiciones utilizadas fueron de una temperatura superior de tubería ascendente de 545°C, una temperatura de regenerador de 727°C con 1% de acceso de O₂ en el regenerador (y que opera en un modo de combustión completo). La conversión a productos útiles se varía al cambiar la temperatura precalentada de alimentación antes de la introducción en la unidad. Los rendimientos de estado constante se determinan en cada conversión para todos los catalizadores. Los resultados del estudio DCR se suministran en la Tabla 8. Los rendimientos suministrados en la Tabla 8 son porcentajes basados en la materia prima.



Tabla 8

	Catalizador EB-Stm	Catalizador FB-Stm	Catalizador GB-Stm	Catalizador HB-Stm
RE ₂ O ₃ /Zeolita Y % en peso	0 0	1 8	3 6	4.7
Cat/Aceíte	8 5	8.5	8 5	8 5
Conversión, % en peso	76 00	78.13	79 66	80 10
Rendimiento H ₂ , % en peso	0 05	0 05	0 05	0 04
C ₁ + C ₂ 's, % en peso	3 24	3 07	3 22	3 21
C2 =, % en peso	1 35	1 40	1 49	1 49
Total C ₂ , % en peso	11 87	12 86	13 27	13 23
C ₃ =, % en peso	10 88	11 79	12 02	11 93
Total C ₃ , % en peso	15 66	16 68	17 23	17 17
Total C ₄ = % en peso	12 66	12 70	12 35	11 90
LPG, % en peso	27 53	29 54	30 49	30 40
Gasolina, % en peso	42 87	42.54	42 41	42 66
Parafinas Gasolina, % en peso de alimentación	2 69	2 71	2 76	2.81
Isoparafinas Gasolina, % en peso de alimentación	14.82	17 07	19 43	20 81
Aromáticos Gasolina, % en peso de alimentación	34.04	36 33	37 96	38 88
Naftenos Gasolina, % en peso de alimentación	7 28	7 62	7 67	7 74
Olefinas Gasolina, % en peso de alimentación	41 17	36 27	32 18	29 76
RON EST	96.51	96.48	96 37	96 32
MON EST	81 53	82 12	82 57	82 85
LCO, % en peso	17 54	16 22	15 17	14.91
Fondo, % en peso	6 47	5 66	5.17	4.99
Coque, % en peso	2 22	2 83	3 38	3 70

76

[0113] Los datos DCR (Tabla 8) muestran que la combinación de catalizador EB-Stm que no contiene RE_2O_3 , tiene menor actividad de craqueo y por lo tanto hace menos propileno y LPG que otros catalizadores. Los rendimientos de propilenos y LPG incrementan el RE_2O_3 en Zeolita Y que se incrementa sobre 1.8% en peso. Todos los catalizadores hacen menos de 43% en peso de gasolina.



REIVINDICACIONES

Se reivindica

- 1 Una composición de catalizador que comprende
 - a Aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y
 - b Al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están presentes en una proporción en peso (pentasil zeolita tipo Y) de al menos 0.25 y no más de 3.0 y
 - c el pentasil y la zeolita tipo Y comprenden al menos 35% en peso de la composición del catalizador
- 2 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición comprende adicionalmente fósforo
- 3 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en donde la composición comprende hasta aproximadamente 12% en peso de fósforo según se mide por el contenido de P_2O_5
- 4 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición comprende adicionalmente una matriz que tiene un área de superficie de al menos 25 m²/g

- 5 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están contenidas en partículas separadas y las partículas que contienen pentasil comprenden fósforo
- 6 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en donde las partículas que contienen pentasil comprenden fósforo en cantidades en el rango de aproximadamente 6 a aproximadamente 24% en peso según se mide por el contenido de P_2O_5
- 7 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 2 en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están en partículas separadas y las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden fósforo
- 8 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 7 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden 0.01 a aproximadamente 3% en peso de fósforo según se mide por P_2O_5
- 9 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición tiene un área de superficie de al menos 150 m²/g
- 10 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición tiene un área de superficie de al menos 150 m²/g después de ser tratada a 816 °C durante cuatro horas con 100% de vapor

66
ab

- 11 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso de pentasil
- 12 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende hasta aproximadamente 8% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 13 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende 0.5 a aproximadamente 8% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 14 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden hasta aproximadamente 10% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 15 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 5 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 16 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un índice de desgaste Davison de aproximadamente 20 o menos
- 17 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un índice de desgaste Davison de aproximadamente 10 o menos

- 18 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 que tiene un índice de desgaste Davison de aproximadamente 5 o menos
- 19 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la zeolita tipo Y y el pentasil están contenidos en partículas separadas
- 20 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 19 en donde (a) las partículas que contienen pentasil comprenden fósforo (b) la composición de catalizador comprende adicionalmente hasta 8% de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras y (c) el catalizador comprende adicionalmente una matriz que tiene un área de superficie de al menos 25 m²/g
- 21 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 que comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 12% en peso de fósforo
- 22 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 que comprende 0.5 a aproximadamente 6% de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 23 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y en la composición de catalizador comprenden hasta aproximadamente 10% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras

- 24 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y en la composición de catalizador comprenden hasta aproximadamente 1 a 8% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 25 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 que comprende una matriz que tiene un área de superficie en el rango de aproximadamente 45 a aproximadamente 130 m²/g
- 26 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 que tiene un área de superficie de al menos aproximadamente 150 m²/g
- 27 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 21 que un área de superficie de al menos aproximadamente 150 m²/g
- 28 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 20 que comprende aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de pentasil
- 29 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 28 ZSM-5 o ZSM-11
- 30 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 21 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprende 0.5 a aproximadamente 6% de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras

- 31 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 30 en donde la zeolita tipo Y se intercambia con cationes de cerio cationes de lantano cationes de neodimio cationes de praseodimio o mezclas de estos
- 32 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición de catalizador tiene una actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 2 3
- 33 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición de catalizador tiene una actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 3
- 34 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición de catalizador tiene una actividad de conversión cinética en el rango de aproximadamente 3 5 a aproximadamente 5 5
- 35 Una composición de catalizador de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la composición de catalizador tiene una actividad de conversión cinética en el rango de aproximadamente 4 a aproximadamente 5
- 36 Un proceso de craqueo catalítico que comprende
- a Introducir una materia prima de hidrocarburo dentro de una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico comprendida de una zona de reacción zona de pelado y una zona de regeneración cuya materia

prima se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial de aproximadamente 120 °C con puntos de extremo hasta aproximadamente 850 °C

b Craquear catalíticamente dicha matena prima en dicha zona de reacción a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C al originar que la matena prima esté en contacto con un catalizador de craqueo que comprende

i aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y

ii Al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil y en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están presentes en una proporción en peso de pentasil zeolita tipo Y de al menos 0.25 y no más de 3.0

iii La zeolita tipo Y y el pentasil comprenden al menos aproximadamente 35% en peso de la composición del catalizador y

c El pelado de recubrimiento utiliza partículas de catalizador con un fluido de pelado en una zona de pelado para remover de esta algún material hidrocarbonáceo y

d Recubrir el material hidrocarbonáceo pelado de la zona de pelado y circular las partículas de catalizador utilizadas en el pelado con el regenerador o zona de regeneración y

e Regenerar dicho catalizador coqueado en una zona de regeneración al quemar una cantidad sustancial de coque en dicho catalizador y con cualquier componente de combustible agregado para mantener el catalizador regenerado en una temperatura que mantendrá el reactor de craqueo catalítico en una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C y

f Recircular dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción



37 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende adicionalmente fósforo

38 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende adicionalmente una matriz que tiene un área de superficie de al menos 25 m²/g



39 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el proceso es un proceso de craqueo catalítico fluidizado

40 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 39 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende pentasil y zeolita tipo Y que están contenidos en partículas separadas y las partículas que contienen pentasil comprende fósforo

41 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 40 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende pentasil y zeolita tipo Y que están contenidos

en partículas separadas y las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden fósforo

42 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 40 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende fósforo en cantidades en el rango de aproximadamente 1 a aproximadamente 12% en peso según se mide por el contenido de P_2O_5

43 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 40 en donde las partículas que contienen pentasil comprenden fósforo en cantidades en el rango de aproximadamente 6 a aproximadamente 24% en peso según se mide por el contenido de P_2O_5

44 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un área de superficie de al menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$

45 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un área de superficie de al menos $150 \text{ m}^2/\text{g}$ después de ser tratado a 1500°F durante cuatro horas con 100% de vapor

46 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende aproximadamente 10% a aproximadamente 50% en peso de pentasil

47 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende aproximadamente 8% en peso de tierras raras segun se mide por el óxido de tierras raras

48 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende 0.5 a aproximadamente 6% de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras

49 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 40 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprende hasta aproximadamente 10% en peso de tierras raras segun se mide por el óxido de tierras raras

50 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 40 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprende hasta aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso de tierras raras segun se mide por el óxido de tierras raras

51 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un índice desgaste Davison de aproximadamente 20 o menos

52 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un índice desgaste Davison de aproximadamente 10 o menos

- 53 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un índice desgaste Davison de aproximadamente 5 o menos
- 54 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 39 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende pentasil y zeolita tipo Y en partículas separadas
- 55 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 54 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende (a) partículas que contienen pentasil que comprenden fósforo (b) hasta aproximadamente 8% de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras y (c) una matriz que tiene un área de superficie de al menos 25 m²/g
- 56 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 12% en peso de fósforo
- 57 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende una matriz que tiene un área de superficie en el rango de aproximadamente 45 a aproximadamente 130 m²/g
- 58 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un área de superficie de al menos aproximadamente 150 m²/g

105

- 59 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 57 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene un área de superficie de al menos aproximadamente 150 m²/g
- 60 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de pentasil
- 61 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 62 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 54 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden hasta aproximadamente 10% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 63 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 54 en donde las partículas que contienen zeolita tipo Y comprenden hasta aproximadamente 1 a aproximadamente 8% en peso de tierras raras según se mide por el óxido de tierras raras
- 64 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 60 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende pentasil que es ZSM-5
- 65 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 60 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende pentasil que es ZSM-11

66 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 61 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende zeolita tipo Y que se intercambia con cationes de cerio cationes de lantano cationes de neodimio cationes de praseodimio o mezclas de estos

67 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce un producto que comprende al menos aproximadamente 10% en peso de propileno



68 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce un producto que comprende al menos aproximadamente 12% en peso de propileno

69 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce un producto que comprende al menos aproximadamente 15% en peso de propileno



70 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 55 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce un producto que comprende al menos aproximadamente 16% en peso de propileno

71 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce un producto que comprende olefinas livianas que comprenden olefinas C₃ y C₄

107

- 72 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la etapa (b) de dicho proceso produce al menos 25% en peso de gas de petróleo licuado basado en el peso de la materia prima
- 73 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la temperatura de la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 500 a aproximadamente 550 °C
- 74 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 39 en donde la temperatura de la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 500 a aproximadamente 550 °C
- 75 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la temperatura de la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 505 a aproximadamente 575 °C
- 76 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la temperatura de la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 580 a aproximadamente 650 °C
- 77 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la temperatura de la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 550 a aproximadamente 570 °C
- 78 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el rendimiento en gasolina es menor de 44% en peso de la materia prima de hidrocarburo

- 79 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el rendimiento en gasolina es menor de 42% en peso de la materia prima de hidrocarburo
- 80 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde el rendimiento en gasolina es menor de 40% en peso de la materia prima de hidrocarburo
- 81 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la materia prima de hidrocarburo tiene un punto de ebullición de al menos aproximadamente 315°C
- 82 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 en donde la materia prima de hidrocarburo comprende al menos 100 ppm de nitrógeno natural
- 83 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 el catalizador en la etapa (b) tiene una actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 2.3
- 84 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 el proceso en la etapa (b) tiene una actividad de conversión cinética de al menos aproximadamente 3
- 85 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 36 el catalizador en la etapa (b) tiene una actividad de conversión cinética en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 5.5

86 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 39 el catalizador en la etapa (b) tiene una actividad de conversión cinética en el rango de aproximadamente 3.5 a aproximadamente 5.5

87 Un proceso de craqueo catalítico que comprende

a Introducir una materia prima de hidrocarburo dentro de una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítico comprendida de una zona de reacción zona de pelado y una zona de regeneración cuya materia prima se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial de aproximadamente 120 °C con puntos de extremo hasta aproximadamente 850 °C

b Craquear catalíticamente dicha materia prima en dicha zona de reacción a una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C al originar que la materia prima esté en contacto con un catalizador de craqueo que tiene un índice davison de aproximadamente 20 o menos y una actividad de conversión cinética de aproximadamente 2.3 y que comprende

i aproximadamente 12 a aproximadamente 60% en peso de zeolita tipo Y

ii Al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil y en donde el pentasil y la zeolita tipo Y están presentes en una proporción en peso (pentasil zeolita tipo Y) de al menos 0.25 y no más de 3.0 en donde la

zeolita tipo Y y el pentasil están contenidos en partículas separadas y la zeolita tipo Y y el pentasil comprenden al menos 35% en peso de la composición de catalizador

iii Aproximadamente 1 a aproximadamente 12% de fósforo según se mide por el contenido de P_2O_5

iv Aproximadamente 0.5 a aproximadamente 6% de tierras raras con partículas que contienen zeolita tipo Y que comprende aproximadamente 1 a aproximadamente 8% de tierras raras según se mide por el contenido de óxido de tierras raras y

v Una matriz que tiene un área de superficie de al menos $25 \text{ m}^2/\text{g}$

c El pelado de recubrimiento utiliza partículas de catalizador con un fluido de pelado en una zona de pelado para remover de esta algún material hidrocarbonáceo y

d Recubrir el material hidrocarbonáceo pelado de la zona de pelado y circular las partículas de catalizador utilizadas en el pelado con el regenerador o zona de regeneración y

e Regenerar dicho catalizador coqueado en una zona de regeneración al quemar una cantidad sustancial de coque en dicho catalizador y con cualquier componente de combustible agregado para mantener el catalizador regenerado en una temperatura que mantendrá el reactor de

craqueo catalítico en una temperatura de aproximadamente 400 °C a aproximadamente 700 °C y

f Recircular dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción

88 Un proceso de acuerdo con la reivindicación 87 en donde el catalizador en la etapa (b) comprende tiene un índice Davison de menos de aproximadamente 10 una actividad al menos aproximadamente 30 y un área de superficie total de al menos aproximadamente 150 M²/g y comprende al menos aproximadamente 25% en peso de zeolita tipo Y aproximadamente 10 a aproximadamente 30% de pentasil y partículas de zeolita tipo Y que comprende aproximadamente 2 a aproximadamente 8% de tierras raras

89 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 88 en donde el catalizador en la etapa (b) tiene una actividad de conversión catalítica en el rango de aproximadamente 35 a aproximadamente 55 y comprende al menos aproximadamente 30% en peso de porcentaje de zeolita tipo Y y aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso de pentasil

90 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 87 en donde la temperatura en la etapa (b) está en el rango de aproximadamente 500 a aproximadamente 550 °C

91 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 90 en donde la etapa (b) produce un producto que comprende olefinas C₃ y C₄

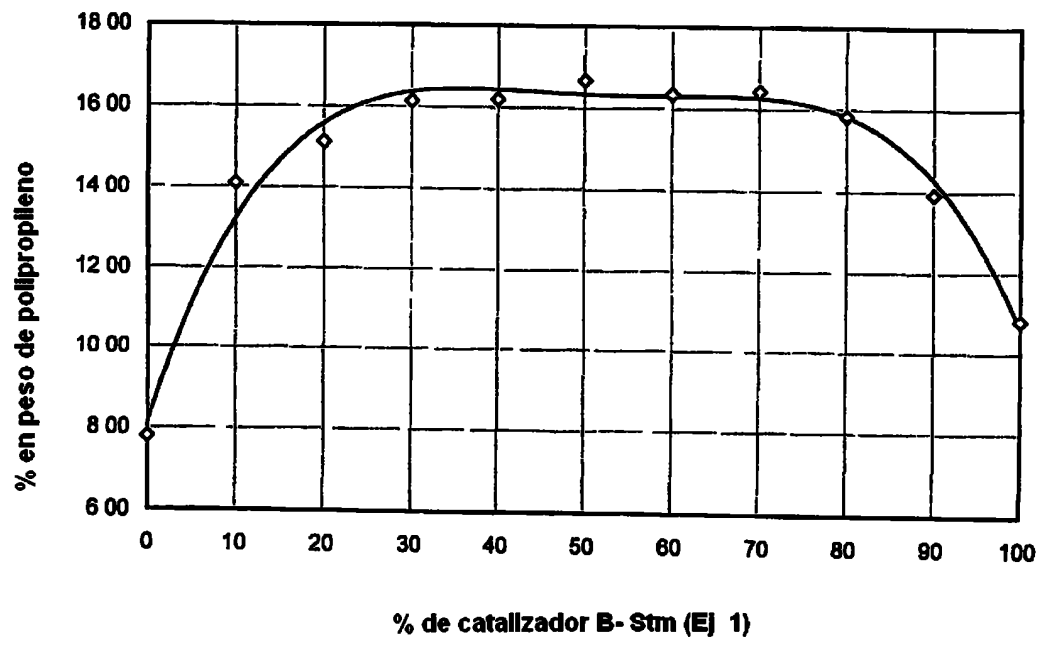
- 92 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 90 en donde la etapa (b) produce al menos 25% en peso de gas de petróleo licuado basado en el peso de la materia prima
- 93 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 90 en donde la etapa (b) produce al menos 12% en peso de propileno
- 94 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 92 en donde la etapa (b) produce al menos 12% en peso de propileno
- 95 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 94 en donde la etapa (b) produce aproximadamente 42% en peso o menos de gasolina
- 96 Un proceso de acuerdo a la reivindicación 87 en donde la materia prima de hidrocarburo de la etapa (a) comprende al menos aproximadamente 100 ppm de nitrógeno

CATALIZADOR PARA OLEFINAS LIGERAS Y LPG EN UNIDADES
CATALÍTICAS FLUIDIZADAS

Resumen

Una composición de catalizador que comprende al menos aproximadamente 10% en peso de pentasil al menos aproximadamente 12% en peso de zeolita tipo Y y una relación de pentasil a zeolita Y de al menos 0.25 y en donde el pentasil y la zeolita Y comprende al menos aproximadamente treinta y cinco por ciento del catalizador que ha sido mostrado para optimizar los rendimientos de olefina ligera y el LPG proveniente de los procesos FCC. Las modalidades que tienen áreas de superficie de matriz mayores de 25m²/g el fósforo y la tierra rara son las preferidas. Las composiciones de esta invención son particularmente útiles en procesos de craqueo catalítico fluido (FCC).

FIG.



PCT

INTERNATIONAL SEARCH REP RT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference W9680-01	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as where applicable Item 5 below	
International application No. PCT/US2005/039916	International filing date (day/month/year) 03/11/2005	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 05/11/2004
Applicant W R GRACE & CO - CONN		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of:

- ☒ the international application in the language in which it was filed
☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))

b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application see Box No. I

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box No. II)

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box No. III)

4. With regard to the title,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established by this Authority to read as follows.

6. With regard to the abstract,

- ☒ the text is approved as submitted by the applicant
☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

8. With regard to the drawings,

a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1

- ☒ as suggested by the applicant
☐ as selected by this Authority because the applicant failed to suggest a figure
☐ as selected by this Authority because this figure better characterizes the invention

b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract

116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER 801J29/80 C10G11/05		
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) 801J C10G		
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, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 289 606 A (GLADROW ET AL) 15 September 1981 (1981-09-15) claims 1,4,11, examples	1-96
X	DE 41 14 874 A1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, RUEIL-MALMAISON, HAUTS-DE-SEINE, FR, INS) 14 November 1991 (1991-11-14) claim 1, examples	1-96
A	US 5 997 728 A (ADEWUYI ET AL) 7 December 1999 (1999-12-07) cited in the application the whole document	1-96
A	US 3 758 403 A (ROSINSKI E, US ET AL) 11 September 1973 (1973-09-11) cited in the application the whole document	1-96
-/-		
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family 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		
A document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 March 2006		Date of mailing of the international search report 23/03/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schoofs, B

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 229 609 A (W R GRACE & CO) 22 July 1987 (1987-07-22) the whole document	1-96
A	US 5 382 351 A (MILLER ET AL) 17 January 1995 (1995-01-17) the whole document	1-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2005/039916

118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4289606	A	15-09-1981	NONE
DE 4114874	A1	14-11-1991	FR 2663946 A1 03-01-1992 JP 3012948 B2 28-02-2000 JP 4227790 A 17-08-1992
US 5997728	A	07-12-1999	NONE
US 3758403	A	11-09-1973	AU 449018 B2 30-05-1974 AU 3421271 A 12-04-1973 CA 992055 A1 29-06-1976 DE 2149218 A1 13-04-1972 GB 1351035 A 24-04-1974 JP 54037162 B 13-11-1979 NL 7113740 A 10-04-1972
EP 0229609	A	22-07-1987	AU 6717287 A 23-07-1987 BR 8606515 A 20-10-1987 JP 62225248 A 03-10-1987
US 5382351	A	17-01-1995	DE 69217610 D1 03-04-1997 DE 69217610 T2 17-07-1997 EP 0541191 A2 12-05-1993 ES 2097863 T3 16-04-1997 JP 5214347 A 24-08-1993 US 5302567 A 12-04-1994



F R M A T DE DIGITALIZACION
RELACION DE ANEXOS



12

Expediente No		No de Folio
Item	No de unidades	
1	CD	
2	DVD	
3	REVISTA	
4	LIBRO	
5	PERIODICO	
6	DISQUETES	
7	SOBRE DE MANILA	
8	SOBRE BLANCO TAMAÑO CARTA	
9	SOBRE BLANCO TAMAÑO OFICIO	
10	OTROS.	
Observaciones		

Arte Final

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 07 38,324
FECHA MAYO 14 DE 2007

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No 07-058337 -00000-0000

Fecha 2007-05-04 16:58:19 Dep 2020 NUECREACIONE
Tra 11 PATENTEIYII Eve 378 FASENACIONALI
Act 411 PRESENTACION Fojos 121

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
ELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	050 00110-6	55800354	14/05/2007	65 551,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005 01-01	SOLICITUDES	
		1 TRANITES DE SOL DE PATENTE DE IM	482,000 00
		TOTAL	\$ 482 000 00

SOM CUATROCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS

RESPONSABLE

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

COLO 06032 841 011 9

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No 07-058337 -00000-0000

Fecha 2007-06-04 16:58:19 Dep 2020 NUECREACION
Tra 11 PATENTEIYI Ene 378 FASENACIONAL
Act 411 PRESENTACION Folios 121

CIO

SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

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



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 []

Edgar Navarrete
Firma Responsable

Fecha Junio 3/07

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

123

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	07 56337
	Solicitud internacional	PCT/US2005/039916
	Fecha inicio fase nacional	05/06/2007
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	430
	Oficio No	

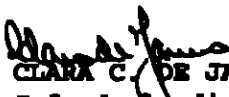
07970

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 Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero deben legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil

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


CLARA C. DE JAIMES
Jefe de la división de Nuevas Creaciones (E)

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 6 JUL 2007
adpall