

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 07-099689-00000-0000

Fecha: 2007-09-25 16:45:34 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 146

5n

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

25/09/2007

SOLICITUD DE:

1

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

2

**SOLICITANTE
(71)**Nombre: **W.R. GRACE & CO.-CONN.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Connecticut, Estados
Unidos de América.Dirección: 7500 Grace Drive,
Columbia,
Maryland 21044-4098,
Estados Unidos de AméricaDomicilio: Columbia,
Maryland,
Estados Unidos de América**IDENTIFICACIÓN**

C.C.

☐

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número

3

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

C.C.

☒

NIT

☐

C.E.

☐

Otro

☐

Cual

Número 438.019 T.P 31.929

4

**INVENTOR (ES)
(72)**1. Ruizhong HU
10410 Popkins Court,
Woodstock,
Maryland 21163,
Estados Unidos de América2. Richard Franklin WORMSBECHER
13521 Orion Drive,
Dayton,
Maryland 21036,
Estados Unidos de América

5

PCT (86)Solicitud Internacional No. PCT/US2006/006795Fecha: 24 de febrero de 2006Publicación Internacional No. WO 2006/091926 A1Fecha: 31 de agosto de 2006

6

Título (54)**CATALIZADOR DE REDUCCION DE AZUFRE PARA GASOLINA PARA
PROCESO DE CRAQUEO CATALITICO FLUIDO**

7

Clasificación Internacional (51) B01J 29/06

8

PrioridadSI ☒ NO ☐

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

25 de febrero de 2005

(31) Número de Solicitud

60/656,461

9

Comprobante de pago No.: 07-72,890**Fecha:** 10 de septiembre de 2007

11/ 884, 975

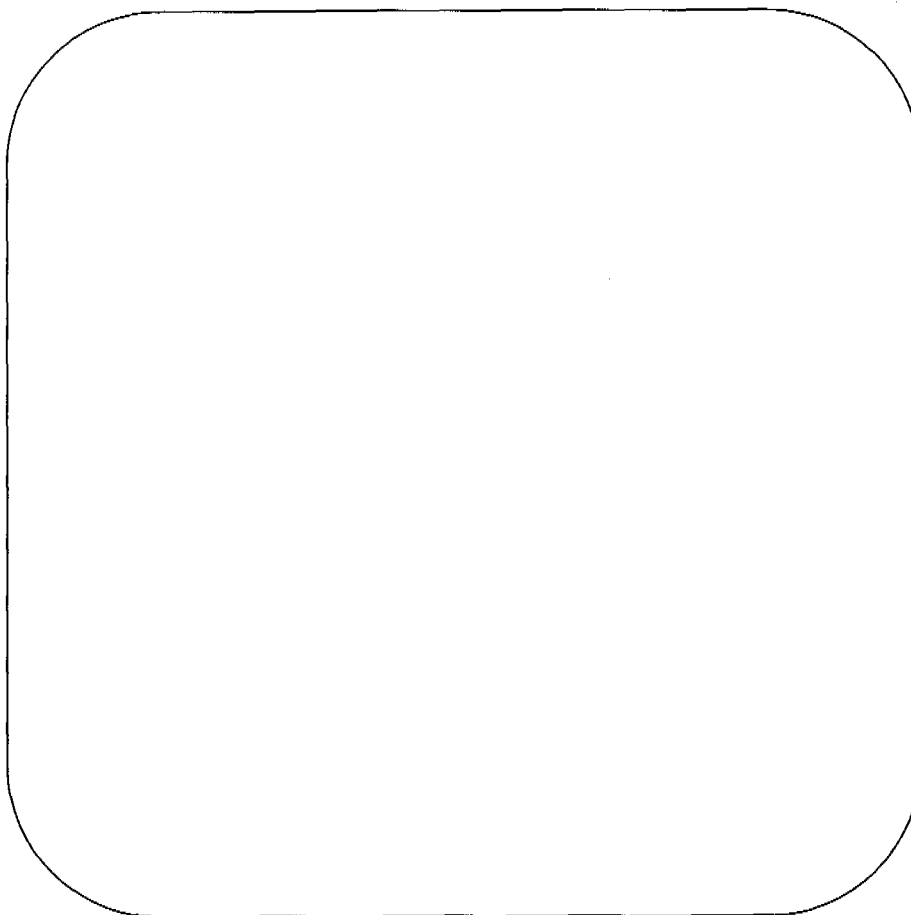
13/ 617, 062

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 482.000.00.
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

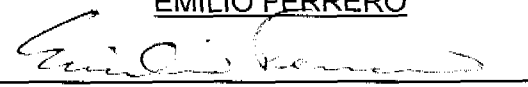
12

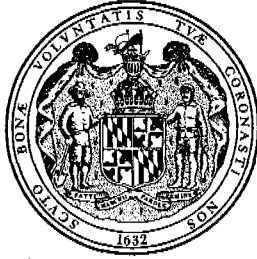
Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :


C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

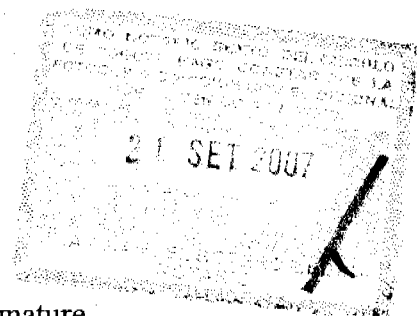
Apostille

(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

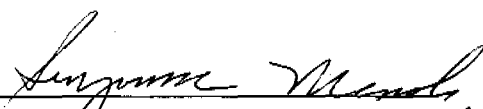
85

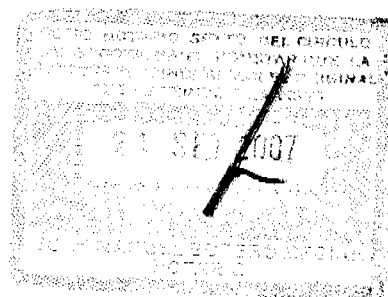


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

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


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland *JS*



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

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

REPRESENTACION Y PODER**REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY**

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

W. R. GRACE & CO.-CONN.

domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

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

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

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative 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

CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

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

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

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

Certifico:

- Que he visto los siguientes documentos:*

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

- Que dichos documentos prueban lo siguiente:

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

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

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

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

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

Ciudad Columbia
Estado Maryland
Hoy 3 de Octubre de 2002

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

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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

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

Kimberly A. Sauter
Kimberly A. Sauter, Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

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

I certify:

- That I have seen the following documents:*

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

- That the above documents duly prove the following:

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

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

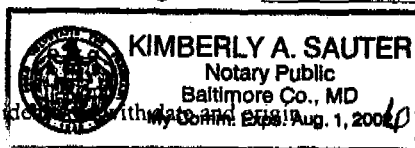
2.2. That the domicile of said Corporation/Company is 7500 Grace Drive,
Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

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

City Columbia
State Maryland
This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

* Documents must be identified with date and origin

798
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

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

Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002
en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América
por Firma Ilegible
Subsecretario
Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Firma

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

Firma Ilegible
Kimberly A. Sauter, Notario Público

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS

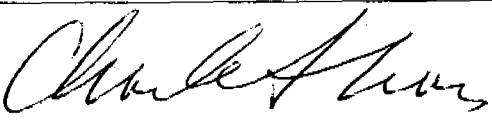
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

MINISTERIO DE JUSTICIA

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	6	✓
IX-2	Description	40	-
IX-3	Claims	5	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	10	-
IX-7	TOTAL	62	
Accompanying Items		paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-11	Copy of general power of attorney	reference no. W9659-01 (CAC)	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	Fig.1- Fig.10	
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name (LAST, First)	CROSS, Charles A.	
X-1-2	Name of signatory		
X-1-3	Capacity		

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/EP
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	
------	--	--

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
31 August 2006 (31.08.2006)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2006/091926 A1

(51) International Patent Classification:

B01J 29/06 (2006.01) **C10G 11/05** (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2006/006795

(22) International Filing Date:

24 February 2006 (24.02.2006)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

60/656,461 25 February 2005 (25.02.2005) US

AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, 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).

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **HU, Ruizhong** [US/US]; 10410 Popkins Court, Woodstock, MD 21163 (US). **WORMSBECHER, Richard, Franklin** [US/US]; 13521 Orion Drive, Dayton, MD 21036 (US).

(74) Agent: **CROSS, Charles, A.**; W.R. Grace & Co. - Conn., 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044-4098 (US).

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

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(ii))
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(iii))

Published:

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

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

(54) Title: GASOLINE SULFUR REDUCTION CATALYST FOR FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS

(57) Abstract: The invention is a composition that is suitable for reducing sulfur species from products produced by petroleum refining processes, especially gasoline products produced by fluidized catalytic cracking (FCC) processes. The composition comprises zeolite, yttrium, and at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium and manganese, wherein the yttrium and element are present as cations. The yttrium and zinc are preferably present as cations that have been exchanged onto the zeolite. The zeolite is preferably a zeolite Y.

WO 2006/091926 A1

GASOLINE SULFUR REDUCTION CATALYST
FOR FLUID CATALYTIC CRACKING PROCESS

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention is directed to an improved catalyst composition useful in fluid catalytic cracking processes. The present catalyst composition is capable of reducing sulfur compounds normally found as part of the gasoline fraction streams of such processes. The present invention accordingly provides product streams of light and heavy gasoline fractions with substantially lower amounts of sulfur-containing compounds, and an improved catalytic cracking process when the invention is used as a catalyst in such processes.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Catalytic cracking is a petroleum refining process that is applied commercially on a very large scale. Indeed, fluidized catalytic cracking (FCC) processes produce a large amount of the refinery gasoline blending pool in the United States. In the process, heavy hydrocarbon feedstocks are converted into lighter products by reactions taking place at elevated temperatures in the presence of a catalyst, with the majority of reactions taking place in the vapor phase. The feedstock is thereby converted into gasoline, distillates and other liquid fraction product streams as well as lighter gaseous cracking products having four or less carbon atoms per molecule. The three characteristic steps of a catalytic cracking process comprises: a cracking step in which the heavy hydrocarbon feed stream is converted into lighter products, a stripping step to remove adsorbed hydrocarbons from the catalyst material, and a regeneration step to burn off coke formations from the catalyst material. The regenerated catalyst is then recirculated and reused in the cracking step.

[0003] Catalytically cracked feedstocks normally contain organic sulfur compounds, such as mercaptans, sulfides, thiophenes, benzothiophenes, dibenzothiophenes, and other sulfur-containing species. The products of the cracking process correspondingly tend to contain sulfur impurities even though about half of the sulfur compounds are converted to hydrogen sulfide during the cracking process, mainly by catalytic decomposition of non-thiophenic sulfur compounds. See,

EX
1a

Wormsbecher et al., National Petroleum Refiners Meeting, New Orleans, paper AM-92-15 (1992). The thiophenic compounds have been found to be most difficult to remove. The specific distribution of sulfur in the cracking products is dependent on a number of factors including feed, catalyst type, additives present, conversion and other operating conditions, but, in any event a certain proportion of the sulfur tends to enter the light or heavy gasoline fractions and passes over into the product pool, including sulfur from light cycle oil fractions, discussed later below.

[0004] Although petroleum feedstock normally contains a variety of sulfur bearing contaminants, one of the chief concerns is the presence of unsubstituted and hydrocarbyl substituted thiophenes and their derivatives, such as thiophene, methylthiophene, ethylthiophene, propylthiophene, tetrahydrothiophene, benzothiophene and the like in the heavy and light gasoline fraction product streams of FCC processes. The thiophenic compounds generally have boiling points within the range of the light and heavy gasoline fractions and, thus, become concentrated in these product streams. With increasing environmental regulation being applied to petroleum products, for example in the Reformulated Gasoline (RFG) regulations, there has been numerous attempts to reduce the sulfur content of the products, especially those attributable to thiophenic compounds.

[0005] One approach has been to remove the sulfur from the FCC feed by hydrotreating before cracking is initiated. While highly effective, this approach tends to be expensive in terms of the capital cost of the equipment as well as operationally since hydrogen consumption is high. Another approach has been to remove the sulfur from the cracked products by hydrotreating. Again, while effective, this solution has the drawback that valuable product octane may be lost when the high octane olefinic components become saturated.

[0006] From an economic point of view, it would be desirable to achieve thiophenic sulfur removal in the cracking process itself since this would effectively desulfurize the major components of the gasoline blending pool without additional treatment. Various catalytic materials have been developed for the removal of sulfur during the FCC process cycle. For example, an FCC catalyst impregnated with vanadium has been shown to reduce the level of product sulfur (See U.S. Patent

27
20

6,482,315). This reference also discloses a sulfur reduction additive based on a zinc-impregnated alumina.

[0007] Other developments for reducing product sulfur have centered on the removal of sulfur from the regenerator stack gases. An early approach developed by Chevron used alumina compounds as additives to the inventory of cracking catalyst to adsorb sulfur oxides in the FCC regenerator; the adsorbed sulfur compounds which entered the process in the feed were released as hydrogen sulfide during the cracking portion of the cycle and passed to the product recovery section of the unit where they were removed (See Krishna et al., *Additives Improved FCC Process*, Hydrocarbon Processing, November 1991, pages 59-66). Although sulfur is removed from the stack gases of the regenerator, liquid product sulfur levels are not greatly affected, if at all.

[0008] An alternative technology for the removal of sulfur oxides from regenerator stack gases is based on the use of magnesium-aluminum spinels as additives to the circulating catalyst inventory in the FCC unit (FCCU). Exemplary patents disclosing this type of sulfur removal additives include U.S. Patent Nos. 4,963,520; 4,957,892; 4,957,718; 4,790,982 and others. Again, however, sulfur content in liquid products, such as gasoline, was not greatly affected.

[0009] A catalyst composition to reduce sulfur levels in liquid cracking products has been described by Wormsbecher and Kim in U.S. Patents 5,376,608 and 5,525,210. These patents propose the addition of low amounts of an additive composed of an alumina-supported Lewis Acid to conventional zeolite-containing cracking catalyst. Although this system has the advantages of causing sulfur reduction in the cracking process, it is generally believed that use of greater than about 10 weight percent of the described additives in the catalyst composition does not provide a benefit (e.g. high sulfur removal while retaining the selectivity of other products) proportional to the level of the additive. In view of the fact that an FCCU can only contain a fixed amount of fluidized particulates, the inclusion of additives, such as the alumina-supported Lewis Acid additives of Wormsbecher and Kim, causes a reduction in the amount of the base cracking catalyst contained in the FCCU and thus, a proportional reduction in the conversion of heavy feedstock to desired products.

2x
21

[0010] U.S. 6,635,168 discloses a FCC catalyst composition composed of Lewis Acid-containing alumina and Y-type zeolite containing catalyst to provide a composition having a kinetic conversion activity of at least 2. This product was developed in part to address disadvantages associated with the aforementioned Lewis Acid components. Indeed, the compositions described in U.S. 6,635,168 provide a reduced sulfur (e.g., thiophenes and derivatives thereof) content in light and heavy gasoline fractions of the FCC processes, (about 34%).

[0011] Pending U.S. Patent application 10/801,424 filed on March 16, 2004 discloses a gasoline sulfur reduction cracking catalyst composition comprising a zeolite in combination with a Lewis Acid containing component, wherein the cracking catalyst composition comprises 0.2% Na₂O or less. It has been found that sulfur compounds in hydrocarbon feeds to fluid catalytic cracking processes can be reduced by at least 15% compared to the same composition, which does not comprise the aforementioned Lewis Acid containing component.

[0012] The aforementioned gasoline sulfur product pertains to Lewis Acid supported on non-zeolitic supports. It has also been described, however, that Lewis Acid based gasoline sulfur reduction products can be prepared by associating Lewis Acid with zeolite, and in particular rare earth exchanged zeolites. It has now been discovered that, depending on the loading of Lewis Acid, e.g., zinc-based compounds, and any rare earth present, the gasoline sulfur reduction (GSR) activity of these catalysts can be dramatically decreased after hydrothermal deactivation due to diminishing amount of available zeolite exchange sites after severe dealumination or a dramatic reduction of zeolite surface area. Even in the cases where the amounts of Lewis Acid and any rare earth are carefully optimized to maximize the hydrothermal stability of such catalysts, the sulfur reduction activity of a catalyst, e.g., Zn exchanged RE-USY catalysts, can be substantially reduced after hydrothermal deactivation, which has a redox cycle built in. A FCC catalyst constantly goes through alternative reduction and oxidation cycles under hydrothermal conditions in a FCC process and therefore avoiding these cycles is not usually possible. These shortcomings have limited the use of these types of catalysts.

[0013] It also has been found that the aforementioned low soda embodiments are only reducing specific species of sulfur compounds, and it would be desirable to find

72
22

a catalyst capable of reducing a wider variety of sulfur containing species, e.g., LCO sulfur.

[0014] Sulfur standards are becoming more stringent as evidenced by the fact that the U.S. Environmental Protection Agency has set new standards for gasoline sulfur content and is reducing the average from the current standard of 350 ppm sulfur to about 30 ppm by 2006. It therefore would be desirable to have a catalyst composition suitable for use in FCC processes wherein the catalyst is capable of significantly reducing the level sulfur even further than those achieved using additives described in WO 02/08300, especially reducing the level of thiophenes, and their derivatives from light and heavy gasoline fractions while substantially retaining conversion of feedstock to desired product, e.g., substantially reducing the levels of thiophene and its derivatives as part of the functions of the FCC process while substantially maintaining the overall cracking activity and product selectivities. It is also desirable to have an additive possessing sulfur reduction activity that does not substantially degrade in relatively short periods of time, i.e., the additive's sulfur reduction activity is maintained over longer periods of time.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0015] FIG. 1 illustrates hydrocarbon conversion (wt%) and cut gasoline sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 1C of Example 1) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalysts (Catalyst 1A & 1B) using deactivation Protocol 1 described later below (CPS 1450°F (788°C) ending on reduction).

[0016] FIG. 2 illustrates hydrocarbon conversion (wt%) and cut gasoline sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 1C of Example 1) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalysts (Catalyst 1A & 1B) using deactivation Protocol 2 described later below (CPS 1450°F (788°C) ending on oxidation).

[0017] FIG. 3 illustrates hydrocarbon conversion (wt%) and cut gasoline sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 1C of Example 1) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalysts (Catalyst 1A & 1B) using

deactivation Protocol 3 described later below (4 hours at 1500°F (816°C) 100% Steam).

[0018] FIG. 4 illustrates hydrocarbon conversion (wt%) and cut gasoline sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 1C of Example 1) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalyst (Catalyst 1A) using deactivation Protocol 1 described later below (CPS 1450°F (788°C) ending on reduction without SO₂).

[0019] FIG. 5 illustrates the effect of zinc concentration and yttrium concentration on the invention with respect to its cut gasoline sulfur reduction as further described in Example 2.

[0020] FIG. 6 illustrates the effect of zinc concentration and yttrium concentration on the invention with respect to its LCO sulfur reduction as further described in Example 2.

[0021] FIG. 7 illustrates the effect of the invention versus catalysts that do not contain both, e.g., zinc, and yttrium on cut gasoline sulfur reduction as further described in Example 3.

[0022] FIG. 8 illustrates the effect of the invention versus catalysts that do not contain both, e.g., zinc, and yttrium on LCO sulfur reduction as further described in Example 3.

[0023] FIG. 9 illustrates the hydrocarbon conversion (wt%) and cut gasoline sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 4C and 4D of Example 4) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalysts (Catalyst 4A & 4B).

[0024] FIG. 10 illustrates the hydrocarbon conversion (wt%) and LCO sulfur reduction performance of the invention (Catalyst 4C and 4D of Example 4) versus a base equilibrium catalyst (E-cat 1D) and other catalysts (Catalyst 4A & 4B).

SUMMARY OF THE INVENTION

[0025] The present invention is an improved cracking catalyst composition comprising zeolite, yttrium, and at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, wherein the yttrium and the element are present as cations. The catalyst composition preferably comprises zinc as the aforementioned element in amounts of about 0.1% to about 14%. The catalyst also

24
24

preferably comprises about 0.1% to about 12% by weight yttrium. The element and yttrium are generally present in the composition as cations that have been exchanged onto the zeolite. The zeolite is preferably zeolite Y. The invention can further contain rare earth, e.g., when rare earth exchanged Y zeolite is employed. The composition is particularly suited for use in a fluidized catalytic cracking process (FCC). Accordingly preferred embodiments of the invention comprise fluidizable particles having an average particle size in the range of about 20 to about 100 microns, and further comprise matrix and optionally binder, e.g., clay and alumina.

[0026] The invention also provides for a new method of reducing the sulfur content of a catalytically cracked petroleum fraction, which comprises catalytically cracking a petroleum feed fraction containing organosulfur compounds at elevated temperature in the presence of a cracking catalyst comprising zeolite, yttrium, and at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, wherein the yttrium and element are present as cations.

[0027] The invention further comprises a new fluid catalytic cracking process in which a hydrocarbon feed comprising organosulfur compounds is catalytically cracked to lighter products by contact in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a size ranging from about 20 to about 100 microns, comprising: (i) catalytically cracking the feed in a catalytic cracking zone operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of regenerated cracking catalyst to produce a cracking zone effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons; (ii) discharging and separating the effluent mixture into a cracked product rich vapor phase and a solids rich phase comprising spent catalyst; (iii) removing the vapor phase as a product and fractionating the vapor to form liquid cracking products including gasoline, (iv) stripping the solids rich spent catalyst phase to remove occluded hydrocarbons from the catalyst, (v) transporting stripped catalyst from the stripper to a catalyst regenerator; (vi) regenerating stripped catalyst by contact with oxygen containing gas to produce regenerated catalyst; and (vii) recycling the regenerated catalyst to the cracking zone to contact further quantities of heavy hydrocarbon feed, the improvement which comprises reducing the sulfur content of a the gasoline portion of

25
25

the liquid cracking products, by catalytically cracking the feed fraction at elevated temperature in the presence of a product sulfur reduction catalyst which comprises zeolite, yttrium, and at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, wherein the yttrium and element are present as cations.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0028] The present invention is preferably in a form capable of being maintained within a FCC unit. FCC catalysts typically contain zeolite, which is a fine porous powdery material composed of the oxides of silicon and aluminum. The zeolites are typically incorporated into matrix and/or binder and particulated, or, a clay based particulate can be "zeolitized" after microspheres are formed. See "Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalysts", Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, p. 120 (1993). When either embodiment of the aforementioned zeolite particulates is aerated with gas, the particulated catalytic material attains a fluid-like state that allows the material to behave like a liquid. This property permits the catalyst to have enhanced contact with the hydrocarbon feedstock feed to the FCC unit and to be circulated between the FCC reactor and the other units of the overall FCC process (e.g., regenerator). Hence, the term "fluid" has been adopted by the industry to describe this material. FCC catalysts typically have average particle sizes in the range of about 20 to about 100 microns. While the compositions of this invention have shown to be particularly suitable for use in FCC, it is envisioned that the composition can be used in other catalytic hydrocarbon conversion processes where it is desirable to produce low sulfur products.

Zeolite

[0029] The zeolite suitable for preparing this invention can be any zeolite having catalytic activity in a hydrocarbon conversion process. The zeolite should be one capable of being exchanged with yttrium and other cations required to make the invention. Generally, the zeolites can be large pore size zeolites that are characterized by a pore structure with an opening of at least 0.7 nm and medium or intermediate pore size zeolites having a pore size smaller than 0.7 nm but larger than about 0.56

26
20

nm. Suitable large pore zeolites are described further below. Suitable medium pore size zeolites include pentasil zeolites such as ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-50, ZSM-57, MCM-22, MCM-49, MCM-56 all of which are known materials. Other zeolites that may be used also include those zeolites with framework metal elements other than aluminum, for example, boron, gallium, iron, chromium.

[0030] Suitable large pore zeolites comprise crystalline alumino-silicate zeolites such as synthetic faujasite, i.e., type Y zeolite, type X zeolite, and Zeolite Beta, as well as heat treated (calcined) and/or rare-earth exchanged derivatives thereof. Zeolites that are particularly suited include calcined, rare-earth exchanged type Y zeolite (CREY), the preparation of which is disclosed in U.S. Pat. No. 3,402,996, ultra stable type Y zeolite (USY) as disclosed in U.S. Pat. No. 3,293,192, as well as various partially exchanged type Y zeolites as disclosed in U.S. Pat. Nos. 3,607,043 and 3,676,368. Other suitable large pore zeolites include MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY, CREUSY, REUSY zeolites, and mixtures thereof. As is discussed in more detail below, a yttrium exchanged Y zeolite is particularly preferred. The zeolite of this invention may also be blended with molecular sieves such as SAPO and ALPO as disclosed in U.S. Pat. No. 4,764,269.

[0031] Standard Y-type zeolite is commercially produced by crystallization of sodium silicate and sodium aluminate. This 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. In embodiments where clay microspheres are "zeolitized" *in situ* to form zeolite Y, the zeolite Y is formed from calcined clay microspheres by contacting the microspheres to caustic solution at 180°F (82°C). See Studies in Surface Science and Catalysis, *supra*.

[0032] The rare earth exchanged zeolites used in the invention are prepared by ion exchange, during which sodium atoms present in the zeolite structure are replaced with other cations, usually as mixtures of rare-earth metal salts such as those salts of cerium, lanthanum, neodymium, naturally occurring rare-earths and mixtures thereof to provide REY and REUSY grades, respectively. These zeolites may be further treated by calcinations to provide the aforementioned CREY and CREUSY types of material. MgUSY, ZnUSY and MnUSY zeolites can be formed by using the metal

27
29

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.

[0033] 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.

[0034] The unit cell size value of a zeolite also decreases as it is subjected to the environment of the FCC regenerator and reaches equilibrium due to removal of the aluminum atoms from the crystal structure. Thus, as the zeolite in the FCC inventory is used, its framework Si/Al atomic ratio increases from about 3:1 to about 30:1. The unit cell size correspondingly decreases due to shrinkage caused by the removal of aluminum atoms from the cell structure. The unit cell size of a preferred equilibrium Y zeolite is at least 24.22Å, preferably from 24.28 to 24.50Å, and more preferably from 24.28 to 24.38Å.

Yttrium and Element (Zn, Mg, and Mn)

[0035] Yttrium can be present in the composition in amounts ranging from about 0.1% to about 12% by weight of the composition. The element selected from the group consisting of zinc, magnesium and manganese can be present in the composition in amounts ranging from about 0.1% to about 14% by weight composition.

[0036] The specific amount of yttrium and the aforementioned element for a particular embodiment depends on a number of factors, including, but not limited to, the amount of zeolite present, the ion exchange capacity of the selected zeolite and,

with respect to the aforementioned element, which element is selected. For example, if zinc is selected as the aforementioned element, the amount of zinc is generally in the range of 0.1 to about 14% by weight, whereas the amount of magnesium is generally in the range of about 0.1 to about 5% and the amount of manganese is about 0.1 to about 12%. Given that the selected zeolite has a specific ion exchange capacity, if one chooses a particular amount of yttrium, the maximum amount of the aforementioned element is dependent on the particular amount chosen for yttrium. The vice versa is true if one chose a particular amount of the aforementioned element. In embodiments comprising yttrium and zinc, the catalyst typically comprises about 0.5% to about 5% by weight yttrium and about 1.5% to about 5% by weight zinc.

[0037] The amount of the aforementioned element and yttrium can alternatively be measured as an oxide in amounts measured in grams per square meter of catalyst surface area. For example, the aforementioned element and yttrium can each be present in amounts of at least about 1×10^{-5} gr/m² of total catalyst surface area. More typically, zinc can be found in amounts of at least about 1.6×10^{-4} gr/m², magnesium in amounts of at least about 5×10^{-5} gr/m², manganese in amounts of at least about 1.3×10^{-4} gr/m², and yttrium in amounts of at least about 7×10^{-4} gr/m². The weight and surface area are measured, respectively, by ICP and BET surface area methodologies.

[0038] In general, the yttrium and the aforementioned element(s) are present as cations exchanged onto the zeolite, but depending on the method used, a portion of the yttrium and the element could be found in pores of the catalyst matrix. In those instances the yttrium and/or elements are usually part of a solid solution with the matrix, and up to about 25% of the yttrium and/or element present in the composition could be in this form. However, when making catalysts designed for FCC processes, it is generally desirable to minimize the amount of yttrium and/or the element in this form to minimize their side effects in FCC processes.

Optional Components

[0039] The catalyst can also comprise additional components, including, but not limited to, matrix and/or binders. Suitable matrix materials include, but are not limited to, active matrices such as alumina, silica, porous alumina-silica, and kaolin clay. Alumina is preferred for some embodiments of the invention, and may form all

or part of an active-matrix component of the catalyst. By "active" it is meant the material has activity in converting and/or cracking hydrocarbons in a typical FCC process.

[0040] Suitable binders include those materials capable of binding the matrix and zeolite into particles. Specific suitable binders include, but are not limited to, alumina sols, silica sols, aluminas, and silica aluminas.

Preparation of Invention

[0041] Methods for preparing the invention include, but are not necessarily limited to, the following general processes.

- (1) Ion exchange a selected zeolite first by ion exchange with yttrium and the element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, and then incorporating the ion exchanged zeolite into the optional components mentioned earlier and form a catalyst therefrom.
- (2) Combining the zeolite, yttrium, and the aforementioned element with zeolite and optional components simultaneously and then form the desired catalyst.
- (3) Manufacturing a zeolite-containing catalyst in a conventional manner, e.g., forming a zeolite catalyst comprising the zeolite and optional components mentioned earlier, and then subjecting the formed catalyst particles to ion exchange to include yttrium and the aforementioned element from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese.
- (4) Preparing a conventional catalyst as mentioned in (3), except impregnate the catalyst particle, e.g., via incipient wetness, with yttrium and the aforementioned element.
- (5) A combination of two or more of the above, e.g., manufacturing a zeolite first by ion exchanging yttrium on the zeolite and then when combining the ion exchanged zeolite with the optional components, one also includes a salt of the aforementioned element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese.

[0042] When manufacturing FCC catalysts, spray drying is one process that can be used in any of the above-described methods to form the catalyst. For example, after combining the exchanged zeolite of (1) with the optional components in water, the resulting slurry can be spray dried into particles having an average particle size in the range of about 20 to about 100 microns, and the resulting catalyst particulate is then processed under conventional conditions.

[0043] The source of yttrium in any of the above methods is generally in the form of a yttrium salt, and includes, but is not limited to yttrium halides such as chlorides, fluorides, bromides, and iodides. Yttrium carbonate, sulfate, nitrates and acetates are also suitable sources. The source of the yttrium is usually aqueous based and yttrium can be present at concentrations of about 1 to about 30%. It is usually preferable to conduct the exchange such that at least 15% and up to about 75% of exchange sites present on the zeolite are exchanged with yttrium cations.

[0044] The source of the element selected from the group consisting of zinc, magnesium and manganese is also generally a salt, with halides, carbonates, sulfates, nitrates, acetate, and the like being suitable. The sources of these elements are also generally aqueous based and the element can be present at concentrations of about 1% to about 40%.

[0045] If one of the optional components is rare earth, the source of the rare earth is also generally a salt, with the counter anion being one of those mentioned above with respect to yttrium and the aforementioned element. Rare earth can be incorporated into the composition by any of the above-mentioned methods for incorporating yttrium and/or the element. For typical embodiments containing rare earth, the rare earth is introduced as pre-exchanged cation on the zeolite before matrix and other components in the invention are combined with the zeolite. When employing this modified method of making the catalyst. The starting zeolite can be a zeolite such as REY, REUSY, and CREY.

[0046] In the instance that matrix and binder are included, these materials are added to the mixture as dispersions, solids, and/or solutions. A suitable clay matrix comprises kaolin. Suitable materials for binders include inorganic oxides, such as alumina, silica, silica alumina, aluminum phosphate, as well as other metal-based phosphates known in the art. Suitable dispersible sols include alumina sols and silica

3X
71

sols known in the art. Suitable alumina sols are those prepared by peptizing alumina using strong acid and particularly suitable silica sols include Ludox® colloidal silica available from W.R. Grace & Co.-Conn. Certain binders, e.g., those formed from binder precursors, e.g., aluminum chlorohydrate, are created by introducing solutions of the binder's precursors into the mixer, and the binder is then formed upon being spray dried and/or further processed, e.g., calcination.

[0047] With respect to (4) of the aforementioned methods, one method of making the invention comprises spray drying a slurry of zeolite Y, rare earth, clay and alumina sol, and then washing and calcining the resulting particulates. The calcined particles are then subjected to a "post impregnation" solution comprising the yttrium and aforementioned element. Alternatively, the catalyst is made by sequentially impregnating each of the components onto the spray dried particle, e.g., first impregnating the catalyst particles with yttrium, then subsequently subjecting the yttrium impregnated catalyst with a bath containing at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium and manganese. The post impregnation solution concentrations depends on the incipient wetness process used, but in general, the concentration of yttrium and the aforementioned element is generally higher than that of the solutions used to directly exchange the zeolites. Alternatively, the yttrium and element is post exchanged onto zeolite as per (3) mentioned above using conventional ion-exchange conditions. Indeed when preparing zeolite Y *in situ*, this aforementioned method is employed except zeolite Y is not included and clay is not optional. The clay microspheres are then treated in caustic at elevated temperatures to form the zeolite prior to impregnation and/or ion exchange.

[0048] In general, the present catalyst is used as a catalytic component of the circulating inventory of catalyst in a catalytic cracking process, which is typically the fluid catalytic cracking (FCC) process. For convenience, the invention will be described with reference to the FCC process although the present catalyst could be used in a moving bed type (TCC) cracking process with appropriate adjustments in particle size to suit the requirements of the process. Apart from the addition of the present catalyst to the catalyst inventory and some possible changes in the product recovery section, discussed below, the manner of operating a FCC process will not be substantially different.

32
33

[0049] Briefly, the invention is suited for a fluid catalytic cracking process in which a heavy hydrocarbon feed containing the organosulfur compounds will be cracked to lighter products by contact of the feed in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a size ranging from about 20 to about 100 microns. The significant steps in the cyclic process are: (i) the feed is catalytically cracked in a catalytic cracking zone, normally a riser cracking zone, operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of hot, regenerated cracking catalyst to produce an effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons; (ii) the effluent is discharged and separated, normally in one or more cyclones, into a vapor phase rich in cracked product and a solids rich phase comprising the spent catalyst; (iii) the vapor phase is removed as product and fractionated in the FCC main column and its associated side columns to form liquid cracking products including gasoline, (iv) the spent catalyst is stripped, usually with steam, to remove occluded hydrocarbons from the catalyst, after which the stripped catalyst is oxidatively regenerated to produce hot, regenerated catalyst which is then recycled to the cracking zone for cracking further quantities of feed. In the present process, the sulfur content of the gasoline portion of the liquid cracking products, is effectively brought to lower and more acceptable levels by carrying out the catalytic cracking in the presence of the invention being used as a product sulfur reduction catalyst. The catalyst of this invention has been shown to not only reduce gasoline range sulfur, but also reduce LCO sulfur. LCO sulfur is not a particularly significant issue when the distillation process after a FCC unit results in relatively clean cuts. It is, however, not unusual that such distillations do not result in as clean a cut, that is, the gasoline fraction will frequently also contain LCO fraction. Therefore, employing a sulfur reduction catalyst in the FCC unit capable of reducing LCO sulfur is advantageous when one desires to reduce sulfur present in a range of species, particularly LCO sulfur carried over into the gasoline fraction from the distillation tower.

[0050] Because of the concern for excessive coke and hydrogen make during the cracking process, it is preferable that the form of zinc and yttrium for incorporation into the catalyst does not exhibit dehydrogenation activity to a marked degree.

33
43

[0051] Other catalytically active components may be present in the circulating inventory of catalytic material in addition to the cracking catalyst of this invention and/or may be included with the invention when the invention is being added to a FCC unit. Examples of such other materials include the octane enhancing catalysts based on zeolite ZSM-5, CO combustion promoters based on a supported noble metal such as platinum, stack gas desulfurization additives such as DESOX® (magnesium aluminum spinel), vanadium traps, bottom cracking additives, such as those described in Krishna, Sadeghbeigi, op cit and Scherzer, "Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts", Marcel Dekker, N.Y., 1990, ISBN 0-8247-8399-9, pp. 165-178 and other gasoline sulfur reduction products such as those described in U.S. Patent 6,635,169. These other components may be used in their conventional amounts.

[0052] The effect of the present catalyst is to reduce the sulfur content of the liquid cracking products, especially the light and heavy gasoline fractions although reductions are also noted in the light cycle oil, making this more suitable for use as a diesel or home heating oil blend component. Without being bound by any particular theory, it is believed that the sulfur removed by the use of the catalyst is converted to inorganic form and released as hydrogen sulfide which can be recovered in the normal way in the product recovery section of the FCCU in the same way as the hydrogen sulfide conventionally released in the cracking process. The increased load of hydrogen sulfide may impose additional sour gas/water treatment requirements but with the significant reductions in gasoline sulfur achieved, these are not likely to be considered limitative.

[0053] Very significant reductions in gasoline sulfur can be achieved by the use of the present catalysts, in some cases up to about 70% based on microactivity testing relative to the base case using a conventional cracking catalyst, at constant conversion, using the preferred form of the catalyst described above. Gasoline sulfur reduction of 30% is readily achievable with many of the additives according to the invention, as shown by the Examples below. The extent of sulfur reduction may depend on the original organic sulfur content of the cracking feed and the FCC process conditions.

[0054] Sulfur reduction may be effective not only to improve product quality but also to increase product yield in cases where the refinery cracked gasoline end point

34
34

has been limited by the sulfur content of the heavy gasoline fraction; by providing an effective and economical way to reduce the sulfur content of the heavy gasoline fraction, the gasoline end point may be extended without the need to resort to expensive hydrotreating, with a consequent favorable effect on refinery economics. Removal of the various thiophene derivatives which are refractory to removal by hydrotreating under less severe conditions is also desirable if subsequent hydrotreatment is contemplated.

[0055] The following advantages can also be recognized when using gasoline sulfur reduction additives. For example, catalytic gasoline sulfur reduction in the FCCU can allow the refiner to process a higher sulfur feedstock. These sour feedstocks are typically less expensive and thus have a favorable economic benefit to the refiner. Gasoline sulfur reduction in the FCCU can also positively impact the operation of downstream naphtha hydrotreaters. By achieving a large portion of the required sulfur reduction inside the FCCU, the naphtha hydrotreater can be operated less severely, thereby minimizing octane loss from olefin saturation and minimizing hydrogen consumption. Octane loss from olefin saturation and minimizing hydrogen consumption. This would also have a favorable economic impact to the refiner.

[0056] The foregoing description is provided for the purpose of explanation and is not to be construed as limiting the invention. While the invention has been described with reference to preferred embodiments or preferred methods, it is understood that the words which have been used herein are words of description and illustration, rather than words of limitation. Furthermore, although the invention has been described herein with reference to particular structure, methods, and embodiments, the invention is not intended to be limited to the particulars disclosed herein, as the invention extends to all structures, methods and uses that are within the scope of the appended claims. Those skilled in the relevant art, having the benefit of the teachings of this specification, may effect numerous modifications to the invention as described herein, and changes may be made without departing from the scope and spirit of the invention as defined by the appended claims.

[0057] For the purposes herein, and/or the Examples below, and unless otherwise stated, the terms below have the definitions indicated.

35
L
37

[0058] "Fresh" fluid cracking catalyst is catalyst composition, as manufactured but prior to being added to a FCC unit.

[0059] "Equilibrium" fluid cracking catalyst, "spent catalyst", or "regenerated catalyst" is the inventory of circulating catalyst composition in an FCC unit once it has reached a steady state within the environment of the FCCU.

[0060] "Simulated Equilibrium" refers to fluid cracking catalyst that has been steam treated in the laboratory to simulate an equilibrium cracking catalyst of an FCCU. One such laboratory procedure for attaining simulated equilibrium is to steam fresh catalyst, such as 1500°F (816°C) for 4 hours or 1420°F (771°C) for 16 hours with one atmosphere of steam. Such treatment simulates catalyst deactivation that is believed to be substantially the same as that of an equilibrium catalyst in a FCC unit once it has reached a steady state within the environs of a FCCU.

[0061] "CPS" is another deactivation procedure which uses propylene and air to simulate the REDOX process in addition to the steaming deactivation effect (See American Chemical Society Symposium Series, No. 634, Page 171-183 (1996).

[0062] Standard Y-type zeolite was commercially produced by crystallization of sodium silicate and sodium aluminate. This zeolite can be converted to USY-type by dealumination, which increases the silicon/aluminum atomic ratio of the parent standard Y zeolite structure. Dealumination is achieved by steam calcinations.

[0063] The rare earth (RE) exchanged zeolites used in the invention are prepared by ion exchange, during which sodium and ammonium atoms present in the zeolite structure are replaced with other cations, usually as mixtures of rare-earth metal salts such as those salts of cerium, lanthanum, neodymium, naturally occurring rare-earths and mixtures thereof to provide REY and REUSY grades, respectively.

[0064] The surface area was measured by N₂ BET method and chemical analysis was performed by ion coupled plasma analysis, standardized to NIST standards.

36
25*Definitions of Abbreviations*

[0065] *RE refers to rare earth.*

SA refers to total surface area in m²/g.

ZSA refers to surface area in m²/g from the zeolite or microporosity less than 20 Angstroms.

MSA refers to surface area in m²/g from the matrix or mesoporosity greater than 20 Angstroms.

APS refers to average particle size in microns.

UCS refers to unit cell size in Angstroms.

PPM refers to parts per million.

GSR refers to gasoline sulfur reduction.

LCO refers to light cycle oil, typically have a boiling point in the range of about 220°C to about 372°C.

EXAMPLE 1

[0066] Catalyst 1A: 4203 grams (1350g on a dry basis) of RE-USY with 8.2% RE₂O₃, 0.15% Na₂O was mixed with 547g of a ZnCl₂ solution containing 29.6% Zinc for 10 minutes. Then, 1761g (405g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 2991g (2542g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 1 hour at 1100°F (593°C). The physical and chemical properties of the finished fresh catalyst are listed on Table 1.

[0067] Catalyst 1B: 3663 grams (1200g on a dry basis) of RE-USY with 8.2% RE₂O₃, 0.15% Na₂O was mixed with 486g of a ZnCl₂ solution containing 29.6% Zinc and 667g of a RECl₃ solution containing 19.6% rare earth for 10 minutes. Then, 1565g (360g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 2447g (2080g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 1 hour at 1100°F (593°C). The

3A
27

physical and chemical properties of the finished fresh catalyst are also listed on Table 1.

[0068] Catalyst 1C (Invention). 3663 grams (1319g on a dry basis) of RE-USY with 8.2% RE_2O_3 , 0.15% Na_2O was mixed with 486g of a ZnCl_2 solution containing 29.6% Zinc and 600g of a YCl_3 solution containing 15.7% yttrium for 10 minutes. Then, 1565g (360g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 2447g (2080g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 1 hour at 1100°F (593°C). The physical and chemical properties of the finished fresh catalyst are listed on Table 1.

[0069] All three catalysts were deactivated in a reactor such as that described in American Chemical Society Symposium Series, No. 634, Page 171-183 (1996) using the protocols 1-4 listed below. In addition, the catalyst 1A and 1C were also deactivated using a modified CPS deactivation protocol (protocol 4) in which no SO_2 was used in the oxidation cycles to rule out any significant effect of SO_2 on the catalysts.

Protocol 1. CPS 1450°F (788°C) ending on reduction.

Protocol 2. CPS 1450°F (788°C) ending on oxidation (calcined 1 hour at 1450°F (788°C) in air after CPS 1450°F (788°C) ending on reduction)

Protocol 3. 4 Hours at 1500°F (816°C) with 100% steam

Protocol 4. CPS 1450°F (788°C) ending on reduction without SO_2 in the oxidation cycle.

[0070] The surface area and unit cell size after deactivations under the above protocols are also listed on Table 1. It is seen that the Catalyst 1B had poor surface area retention compared to the catalyst 1A and catalyst 1C in the first protocol (46% vs. 56 and 57%) and it had even worse surface area retention (26% vs. 42 and 45%) in protocol 3.

TABLE 1

Catalyst	Catalyst 1A	Catalyst 1B	Catalyst 1C
Fresh Catalysts			
Na ₂ O, wt%	0.26	0.20	0.18
Al ₂ O ₃ , wt%	38.94	37.06	37.75
RE ₂ O ₃ , wt%	2.16	6.22	2.48
Y ₂ O ₃ , wt%	-	-	2.08
ZnO, wt%	4.03	4.19	4.03
Surface Area (m ² /g) -SA	259	264	258
Zeolite Surface Area (m ² /g) - ZSA	219	229	228
Matrix Surface Area (m ² /g) - MSA	40	35	31
Protocol 1 and Protocol 2¹			
SA	146	121	146
SA Retention (%)	56%	46%	57%
ZSA	120	98	122
MSA	27	23	23
Unit Cell Size - UCS (Å)	24.32	24.47	24.43
Protocol 3			
SA	109	69	116
SA Retention	42%	26%	45%
ZSA	86	44	91
MSA	23	25	25
UCS	24.34	24.48	24.44
Protocol 4			
SA	131		165
SA Retention	51%		64%
ZSA	110		140
MSA	22		25
UCS	24.31		24.46

[0071] After each deactivation, Micro-Activity Tests (MAT) were conducted thereon according to ASTM D3907 against an equilibrium zeolite-containing catalysts (E-cat 1D), having a unit cell size of 24.30Å, total surface area of 174 m²/g, zeolite surface area of 134 m²/g, and matrix surface area of 40 m²/g. The E-cat 1D composition has a Na₂O of 0.27%, RE₂O₃ of 2.58%, Y₂O₃ of 0.005%, and ZnO of

¹ Surface area was not measured for the products deactivated according to Protocol 2 based on an assumption that the surface area for those products would not be materially different from those products deactivated according to Protocol 1.

40
UP

[0072] The products of the cracked feed, sulfur content in the gasoline and sulfur reduction results at 70% (65% for Protocol 3) conversion using catalysts deactivated per protocols 1-3 are shown in Tables 3-5 and Figures 1-3.

[0073] The products of the cracked feed, sulfur content in the gasoline and sulfur reduction results at 70% conversion of deactivation protocol 4 are shown in Table 6 and Figure 4.

[0074] The gasoline sulfur concentration reported above was analyzed by an Agilent 6890 gas chromatograph with an atomic emission detector G2350A (sulfur GC-AED) using techniques similar to those described in Albro et al., "Quantitative Determination of Sulfur Compounds in FCC Gasolines By AED-A study of the Effect of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution", Journal of High Resolution Chromatography, Vol. 16, January 1993. To reduce experimental errors in the sulfur concentration associated with fluctuations in distillation cut point of gasoline, the sulfur species ranging from thiophene to C4-thiophene in syncrude (excluding benzothiophene and higher boiling S species) were quantified and the sum was defined as "cut gasoline sulfur". Similarly, sulfur species ranging from thiophene to C2-thiophene was defined as "light cut gasoline sulfur" and sulfur species ranging from C3-thiophene to C4-thiophene as "heavy cut gasoline sulfur". When benzothiophene is included in the sulfur report, it is referred to as "total gasoline sulfur".

[0075] The negative values reported in the SULFUR REDUCTION section of Table 3 and 6 were interpolated from data, such as shown in Figures 1 to 4. The negative values in theory indicate that sulfur content increased by the amount shown and at a conversion rate of 70%. However, it is not believed that this data reflects a significant increase in sulfur, if indeed it reflects an actual increase in sulfur at all.

45
u

[0076] From the results, the following can be concluded:

- a. Gasoline sulfur reduction activities of the Catalyst 1A were dramatically affected by deactivation protocol.
- b. Gasoline sulfur reduction activities of the Catalyst 1B were improved over the catalyst 1A. However, due to poor surface area retention in the protocol 3, no sulfur reduction was achieved.
- c. Gasoline sulfur reduction activities of the Catalyst 1C is preferred among the three catalyst for all four deactivation protocols.

EXAMPLE 2.

[0077] 5000g Na-Y zeolite was exchanged with ammonium sulfate to lower the Na_2O content to ~4%. Then, 4.62% yttrium was exchanged on the washed Na-Y zeolite by slurring one part of the zeolite and 10 parts of YCl_3 solution that contains 0.051 part of yttrium at pH 5 for 20 minutes followed by filtering and rinsing with 30 parts of deionized water. The exchange zeolite was dried overnight at 120°C followed by calcination of 2 hours at 1150°F (621°C). The calcined zeolite was exchanged again with ammonium sulfate to lower the Na_2O content to ~0.69%.

[0078] A starting base catalyst was made by mixing 3767 grams (1500g on a dry basis) of the yttrium exchanged zeolite above with 400g deionized water, 2391g (550g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 3471g (2950g on a dry basis) clay for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The finished catalysts were calcined and exchanged using ammonium sulfate to lower the Na_2O content. The physical and chemical properties of the starting base catalyst are listed on Table 7.

[0079] Five catalysts were made by incipient wetness impregnation of ZnCl_2 and YCl_3 solutions using the starting base catalyst above.

Catalyst 2A: 100g of the starting base catalyst were impregnated to a Zn level of 1.84% followed by a calcination of 1 hour at 1100°F (593°C).

Catalyst 2B: 100g of the starting base catalyst were impregnated to a Zn level of 2.90% followed by a calcination of 1 hour at 1100°F (593°C).

51
51**EXAMPLE 3.**

[0083] The same starting base catalyst in the Example 2 was impregnated with 1.23% yttrium using YCl_3 solution to incipient wetness followed by calcinations of 1 hour at 1100°F (593°C). The finished catalyst is named Catalyst 3A. Three additional catalysts were made by incipient wetness impregnation of Catalyst 3A using $ZnCl_2$ solution.

Catalyst 3B: 110g of catalyst 3A were impregnated to a Zn level of 2.39% followed by a calcination of 1 hour at 1100°F (593°C).

Catalyst 3C: 110g of catalyst 3A were impregnated to a Zn level of 3.16% followed by a calcination of 1 hour at 1100°F (593°C).

Catalyst 3D: 110g of catalyst 3A were impregnated to a Zn level of 3.97% followed by a calcination of 1 hour at 1100°F (593°C).

[0084] All four catalysts were deactivated 16 hours at 1420°F (771°C) with 100% steam. The physical and chemical properties of the four catalysts after the deactivation are listed in Table 9.

[0085] All four catalysts were tested in a MAT against the commercial equilibrium catalyst 1D. The products of the cracked feed, sulfur content in the gasoline and sulfur reduction results at 75% conversion are listed in Table 10, FIG. 7 and FIG. 8. It is seen that without zinc, Catalyst 3A had almost no activity for reducing gasoline sulfur. The increase in Zn loading from 2.39% to 3.97% improves the cut gasoline sulfur reduction.

85
95**EXAMPLE 4.**

[0086] Four catalysts were manufactured as below.

[0087] Catalyst 4A. 7520 grams (2400g on a dry basis) of RE-USY with 8.2% RE_2O_3 , ~1% Na_2O was mixed with 973g of a ZnCl_2 solution containing 29.6% Zinc for 10 minutes. Then, 3130g (720g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 5318g (4520g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 40 minutes at 750°F (399°C) and followed by an ammonium sulfate exchange to lower Na_2O . The physical and chemical properties of the finished catalyst are listed on Table 11.

[0088] Catalyst 4B. 5641 grams (1800g on a dry basis) of the same RE-USY with 8.2% RE_2O_3 , ~1% Na_2O was mixed with 730g of a ZnCl_2 solution containing 29.6% Zinc and 389g RECl_3 solution containing 23% rare earth for 10 minutes. Then, 2348g (540g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 3865g (3285g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 40 minutes at 750°F (399°C) and followed by an ammonium sulfate exchange to lower Na_2O . The physical and chemical properties of the finished catalyst are listed on Table 11.

[0089] Catalyst 4C. (Invention) 4700 grams (1500g on a dry basis) of the same RE-USY with 8.2% RE_2O_3 , ~1% Na_2O was mixed with 608g of a ZnCl_2 solution containing 29.6% Zinc and 729g YCl_3 solution containing 9.44% yttrium for 10 minutes. Then, 1957g (450g on a dry basis) aluminum chlorohydrol and 3221g (2738g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 40 minutes at 750°F (399°C) and followed by an ammonium sulfate exchange to lower Na_2O . The physical and chemical properties of the finished catalyst are listed on Table 11.

[0090] Catalyst 4D. (Invention). 1806 grams (1560g on a dry basis) of the Yttrium-USY described in Example 3 was mixed with 2660g of deionized H_2O and 632g ZnCl_2 solution containing 29.6% Zinc and 758g YCl_3 solution containing 9.44% yttrium for 10 minutes. Then, 2035g (468g on a dry basis) aluminum chlorohydrol

and 3349g (2847g on a dry basis) clay were added in the above slurry and mixed for about 10 minutes. The mixture was milled in a Drais mill to reduce particle size and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dried particles were calcined for 40 minutes at 750°F (399°C) and followed by an ammonium sulfate exchange to lower Na₂O. The physical and chemical properties of the finished catalyst are listed on Table 11.

[0091] All four catalysts were steam deactivated 16 hours at 1420°F (771°C) with 100% steam. The surface area and unit cell size of the four catalysts after the deactivation are listed in Table 11.

TABLE 11

Catalyst	Catalyst 4A	Catalyst 4B	Catalyst 4C	Catalyst 4D
Na ₂ O	0.20	0.18	0.18	0.2
Al ₂ O ₃	40.37	38.84	38.95	38.77
Re ₂ O ₃	2.35	3.81	2.53	-
Y ₂ O ₃	-	-	1.74	3.61
ZnO	4.43	4	3.83	3.77
SA	275	282	294	271
ZSA	222	243	258	239
MSA	53	39	36	32
16 Hours at 1420°F (771°C), 100% Steam				
SA	187	182	206	212
SA Retention	68%	65%	70%	78%
ZSA	143	131	157	164
MSA	44	51	49	48
UCS	24.36	24.41	24.43	24.45

[0092] It is seen that the surface area retention of the catalysts containing zinc and yttrium is generally better than that of zinc and rare earth. After deactivation, all four catalysts were tested in a MAT against the commercial equilibrium catalyst 1D. The products of the cracked feed, sulfur content in the gasoline and sulfur reduction results at 75% conversion are listed in Table 12, FIG. 9 and FIG. 10.

[0093] The results clearly show that while both additional rare earth and yttrium enhanced the gasoline sulfur reduction activity of Zn catalyst yttrium is much more

89
31

12. A catalyst composition according to claim 11 wherein the zeolite Y is a member selected from the group consisting of rare earth Y zeolite, ultrastable Y zeolite, and calcined rare earth Y zeolite.
13. A catalyst composition according to claim 1 comprising fluidizable particles.
14. A catalyst composition according to claim 13 wherein the average particle size of the composition is in the range of about 20 to about 100 microns.
15. A catalyst composition according to claim 14 further comprising matrix and optionally binder.
16. A catalyst composition according to claim 14 comprising clay and alumina.
17. A catalyst composition according to claim 3 wherein the zinc is present as a cation exchanged onto the zeolite.
18. A catalyst composition according to claim 5 wherein the yttrium is present as a cation exchanged onto the zeolite.
19. A catalyst composition according to claim 6 wherein the zinc and yttrium are present as cations exchanged onto the zeolite.
20. A catalyst composition according to claim 19 comprising fluidizable particles.
21. A catalyst composition according to claim 20 wherein the fluidizable particles have an average particle size in the range of about 20 to about 100 microns.
22. A catalyst composition according to claim 21 further comprising matrix and optionally binder.
23. A catalyst composition according to claim 22 comprising clay and alumina.

62
60

24. A method of reducing the sulfur content of a catalytically cracked petroleum fraction, which comprises catalytically cracking a petroleum feed fraction containing organosulfur compounds at elevated temperature in the presence of a cracking catalyst comprising zeolite, yttrium, and at least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, wherein the yttrium and the element are present as cations.
25. A method according to claim 24 wherein the catalyst comprises about 0.1 to about 14% by weight of the element.
26. A method according to claim 24 wherein the catalyst comprises about 0.1 to about 12% by weight yttrium.
27. A method according to claim 24 wherein the catalyst comprises about 1.5 to about 5% by weight zinc and about 0.5 to about 5% by weight yttrium.
28. A method according to claim 24 wherein the catalyst further comprises rare earth.
29. A method according to claim 25 wherein the catalyst further comprises rare earth.
30. A method according to claim 24 wherein the catalyst further comprises lanthana, ceria, or mixtures thereof.
31. A method according to claim 24 wherein the catalyst comprises zeolite Y.
32. A method according to claim 27 wherein the catalyst comprises a zeolite Y that is a member selected from the group consisting of rare earth Y zeolite, ultrastable Y zeolite, and calcined rare earth Y zeolite.
33. In a fluid catalytic cracking process in which a hydrocarbon feed comprising organosulfur compounds is catalytically cracked to lighter products by contact in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable

61

catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a size ranging from about 20 to about 100 microns, comprising: (i) catalytically cracking the feed in a catalytic cracking zone operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of regenerated cracking catalyst to produce a cracking zone effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons; (ii) discharging and separating the effluent mixture into a cracked product rich vapor phase and a solids rich phase comprising spent catalyst; (iii) removing the vapor phase as a product and fractionating the vapor to form liquid cracking products including gasoline, (iv) stripping the solids rich spent catalyst phase to remove occluded hydrocarbons from the catalyst, (v) transporting stripped catalyst from the stripper to a catalyst regenerator; (vi) regenerating stripped catalyst by contact with oxygen containing gas to produce regenerated catalyst; and (vii) recycling the regenerated catalyst to the cracking zone to contact further quantities of hydrocarbon feed, the improvement which comprises reducing the sulfur content of a the gasoline portion of the liquid cracking products, by catalytically cracking the feed fraction at elevated temperature in the presence of a product sulfur reduction catalyst which comprises zeolite, yttrium, and least one element selected from the group consisting of zinc, magnesium, and manganese, wherein the yttrium and element are present as cations.

34. A method according to claim 33 wherein the product sulfur reduction catalyst comprises about 0.1 to about 14% by weight zinc.
35. A method according to claim 33 wherein the product sulfur reduction catalyst comprises about 0.1 to about 12% by weight yttrium.
36. A method according to claim 33 wherein the product sulfur reduction catalyst comprises about 1.5 to about 5% by weight zinc and about 0.5 to about 5% by weight yttrium.
37. A method according to claim 33 wherein the product sulfur reduction catalyst further comprises rare earth.

FIG. 2

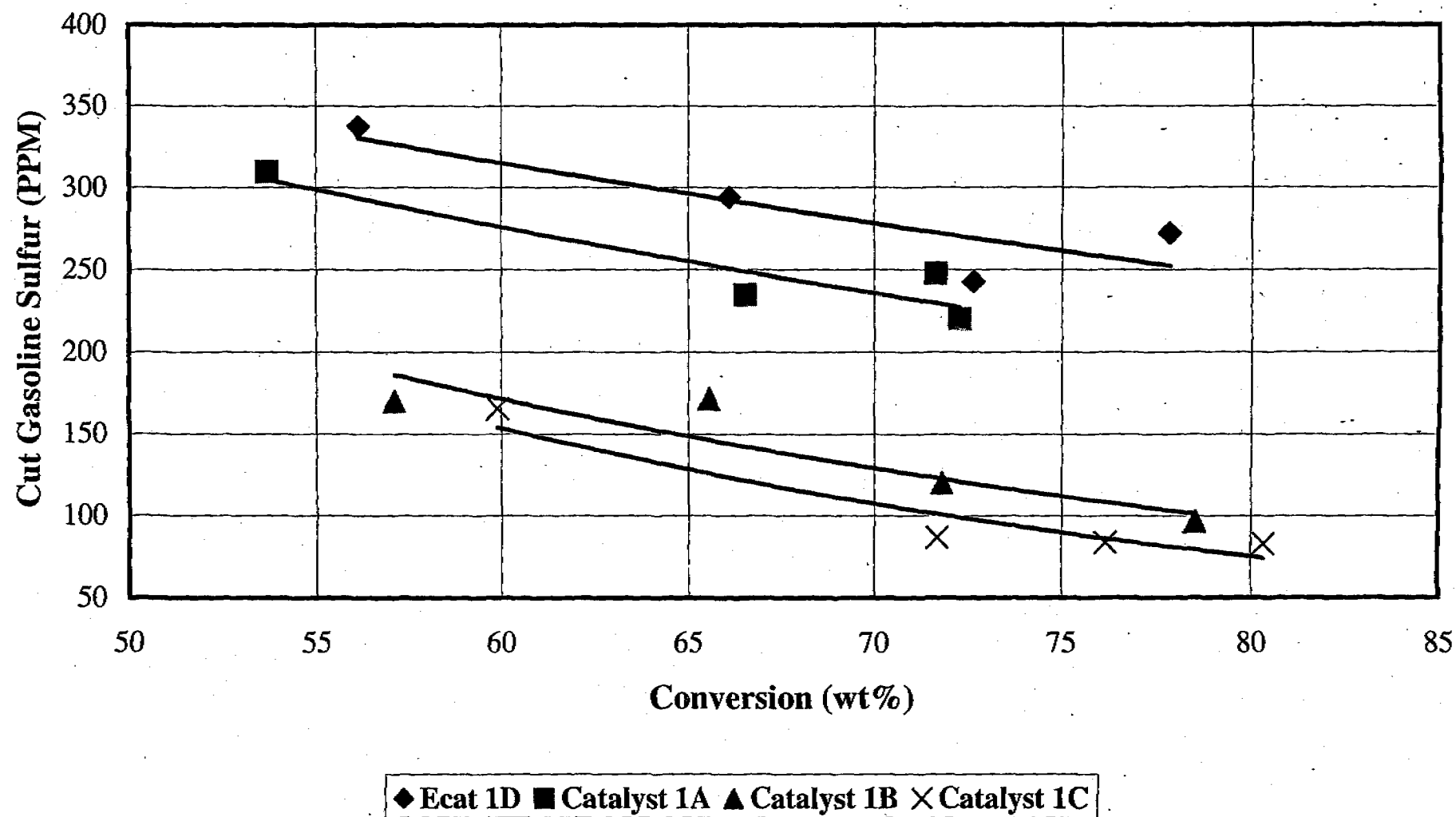
64
64

FIG. 5

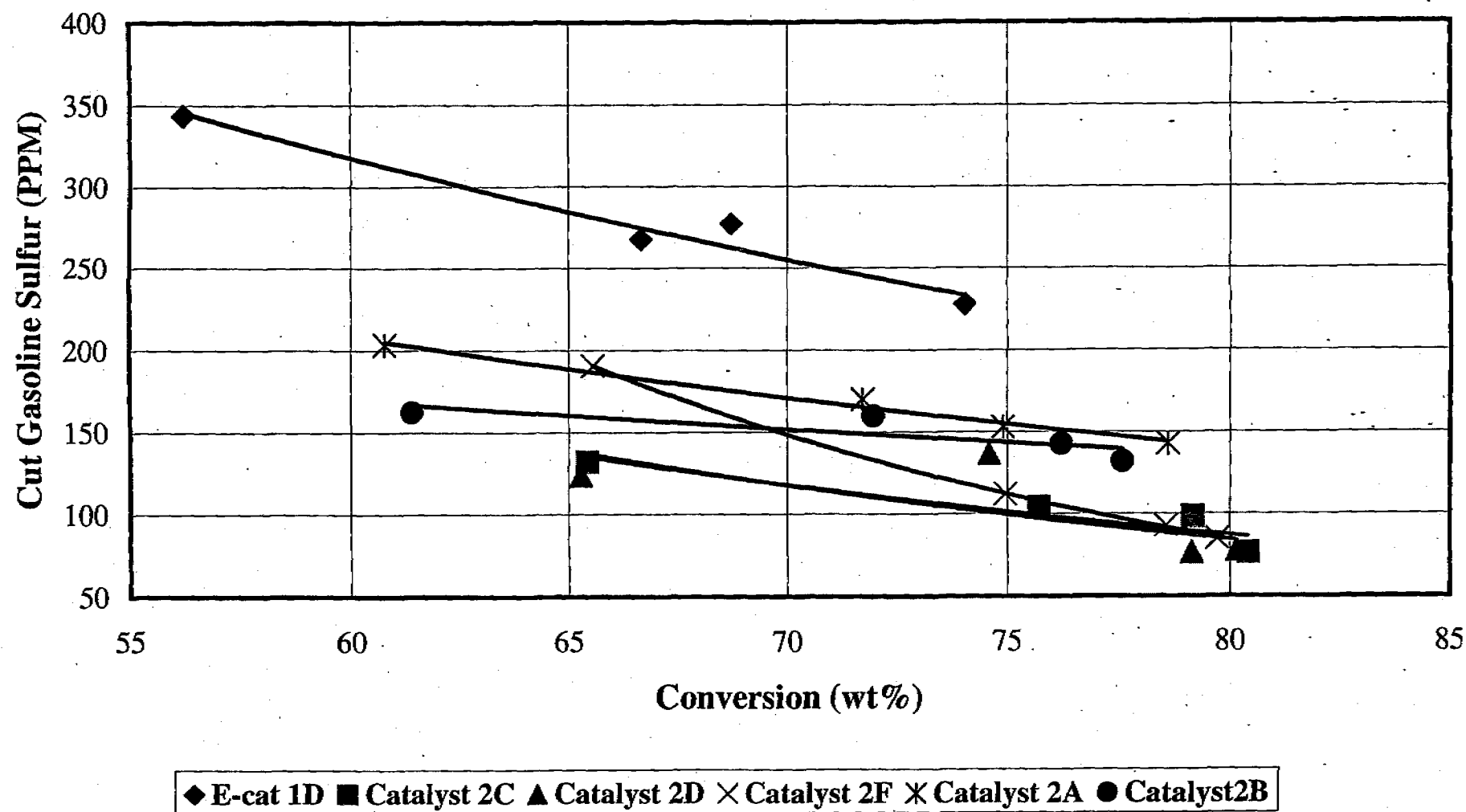


FIG. 6

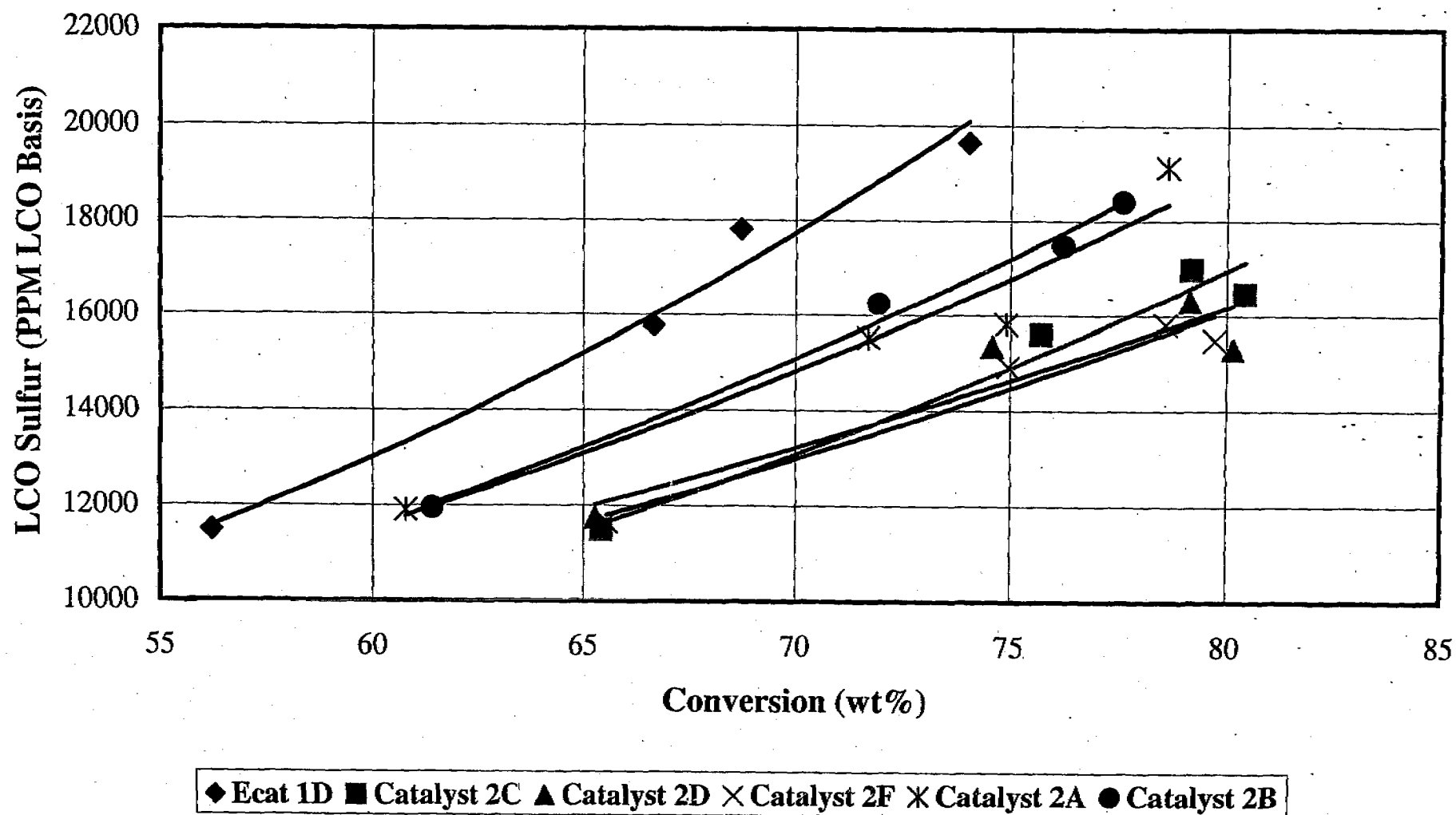
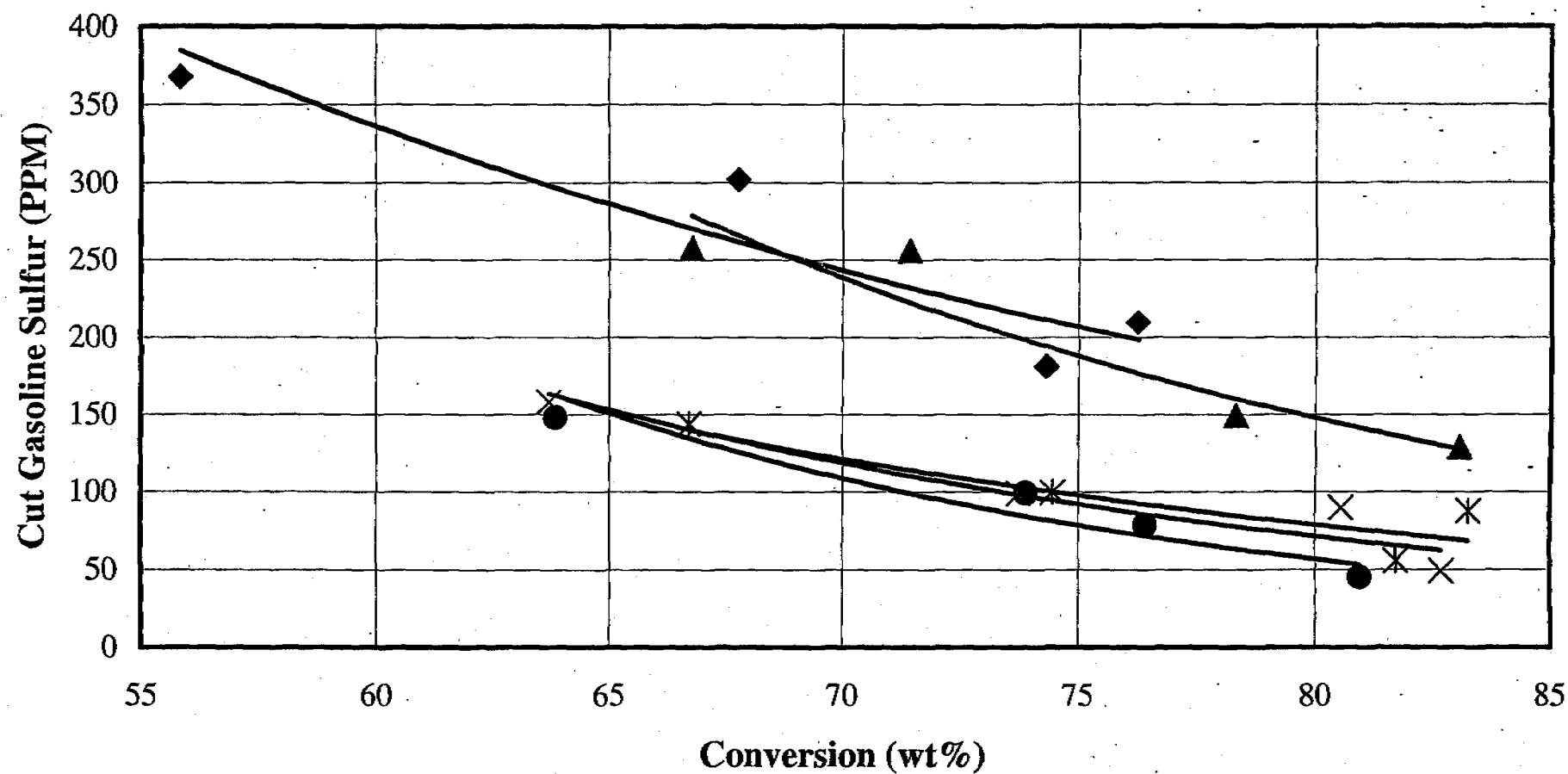


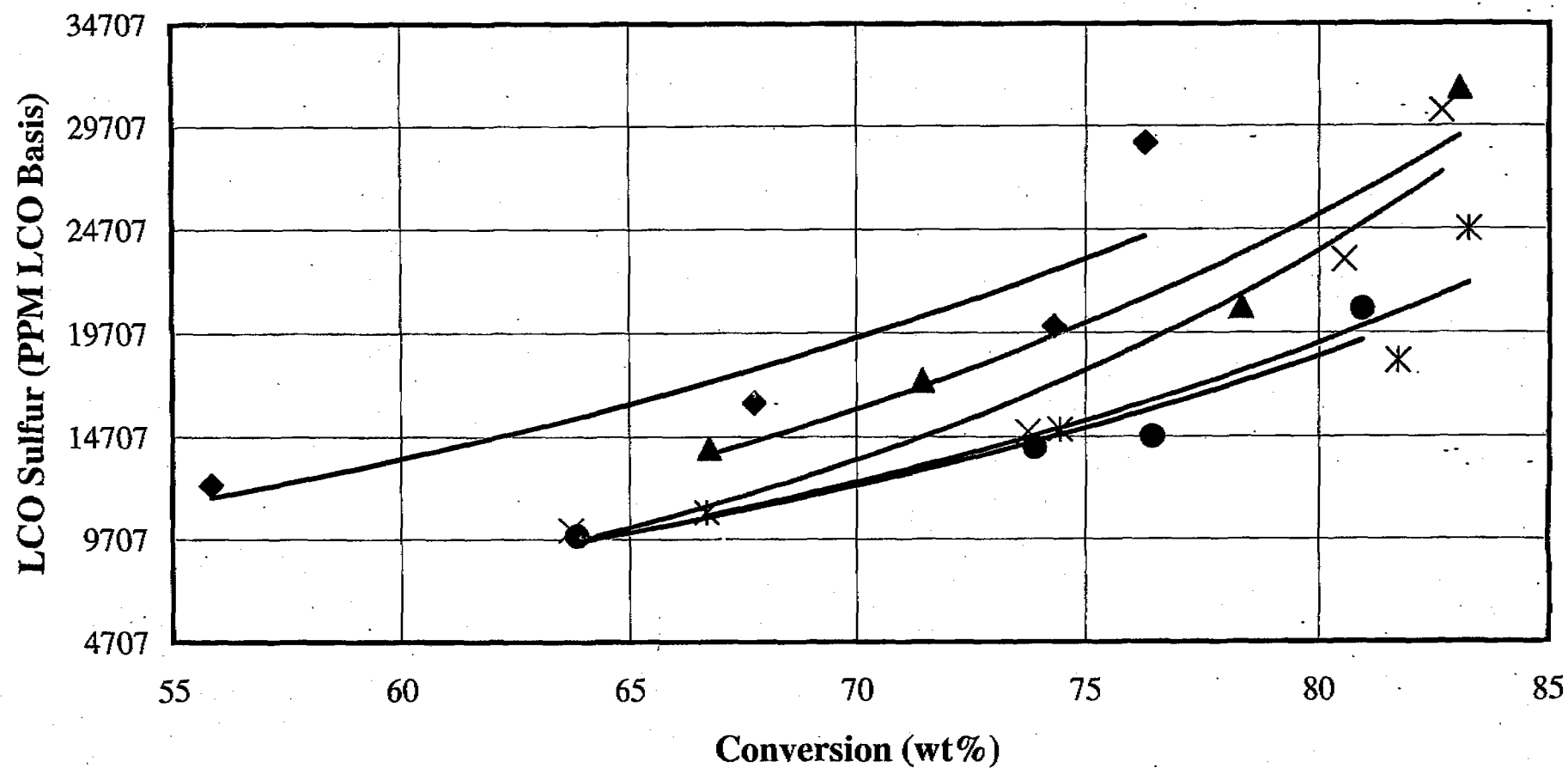
FIG. 7



◆ Ecat 1D ▲ Catalyst 3A × Catalyst 3B * Catalyst 3C ● Catalyst 3D

69
69

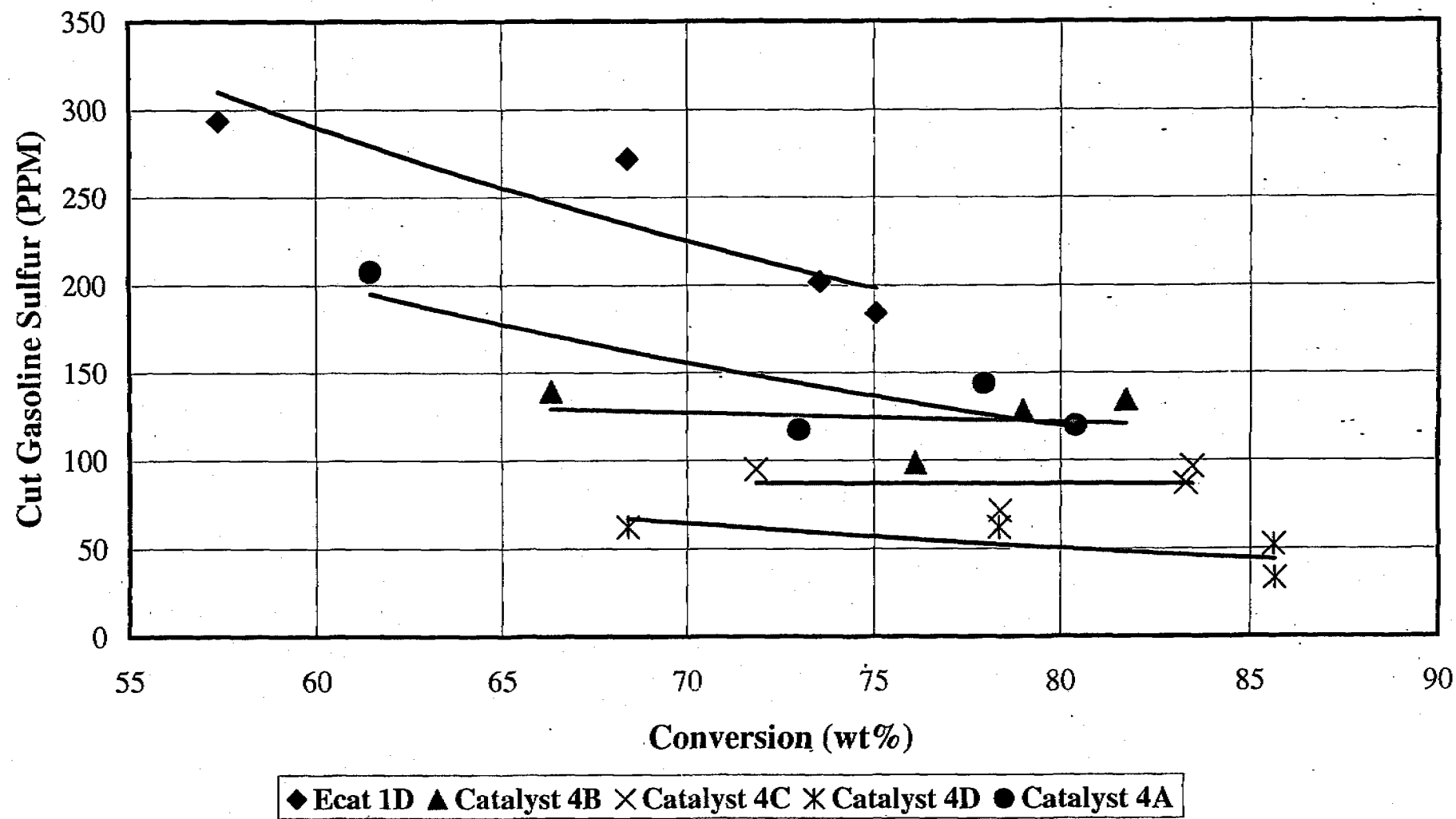
FIG. 8



◆ Ecat 1D ▲ Catalyst 3A × Catalyst 3B ✱ Catalyst 3C ● Catalyst 3D

Handwritten signature and initials.

FIG. 9



72
72

CATALIZADOR DE REDUCCIÓN DE AZUFRE PARA GASOLINA PARA
PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDO

CAMPO DE LA INVENCION

5

[0001] La presente invención está dirigida a una composición de catalizador mejorada útil en los procesos de craqueo catalítico fluido. La presente composición de catalizador es capaz de reducir los compuestos de azufre normalmente encontrados como parte de las corrientes de fracción de gasolina de tales procesos. La presente invención de acuerdo con esto suministra corrientes de producto de fracciones de gasolina ligera y pesada con sustancialmente menos cantidades de compuestos que contienen azufre, y un proceso de craqueo catalítico mejorado cuando la invención se utiliza como un catalizador en tales procesos.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El craqueo catalítico es un proceso de refinación de petróleo que se aplica comercialmente a muy gran escala. De hecho, los procesos de craqueo catalítico fluidizado (FCC) producen una gran cantidad de depósitos de mezcla de gasolina de refinería en los Estados Unidos. En el proceso, las materias primas de hidrocarburo pesado se convierten en productos más ligeros mediante reacciones que tienen lugar a temperaturas elevadas en la presencia de un catalizador, teniendo lugar la mayoría de las reacciones en la fase de vapor. La materia prima se convierte de esta manera en gasolina, destilados y otras corrientes de producto de fracción líquida así como también en productos de craqueo gaseoso más ligeros que tienen cuatro o menos átomos de carbono por molécula. Las tres

73
23

etapas características del proceso de craqueo catalítico comprenden: una etapa de craqueo en la cual la corriente de alimentación de hidrocarburo pesado se convierte en productos más ligeros, una etapa de destilación estabilizadora para remover los hidrocarburos adsorbidos provenientes del material de catalizador, y una etapa de regeneración para quemar las formaciones de coque provenientes del material de catalizador. El catalizador regenerado es luego recirculado y reutilizado en la etapa de craqueo.

[0003] Las materias primas catalíticamente craqueadas contienen normalmente compuestos de azufre orgánico, tales como mercaptanos, sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y otras especies que contienen azufre. Los productos del proceso de craqueo que correspondientemente tienden a contener impurezas de azufre aunque aproximadamente la mitad de los compuestos de azufre se convierten a sulfuro de hidrógeno durante el proceso de craqueo, principalmente mediante la descomposición catalítica de los compuestos de azufre no tiofénicos. Ver, Wormsbecher et al., National Petroleum Refiners Meeting, New Orleans, documento AM-92-15 (1992). Los compuestos tiofénicos se han encontrado por ser más difíciles de removerse. La distribución específica del azufre en los productos de craqueo es dependiente de numerosos factores que incluyen la alimentación, el tipo de catalizador, los aditivos presentes, la conversión y otras condiciones de operación, pero, en ningún caso una cierta proporción del azufre tiende a ingresar a las fracciones de gasolina ligera y pesada y pasa hacia el depósito del producto, incluyendo el azufre proveniente de las fracciones de aceite de ciclo ligero, discutidas posteriormente adelante.

[0004] Aunque la materia prima de petróleo normalmente contiene una variedad de contaminantes que llevan azufre, una de las preocupaciones

74
74

principales es la presencia de tiofenos no sustituidos y sustituidos por hidrocarbilo y sus derivados, tales como tiofeno, metiltiofeno, etiltiofeno, propiltiofeno, tetrahidrotiofeno, benzotiofeno y similares en las corrientes de producto de fracción de gasolina pesada y ligera de los procesos FCC. Los compuestos

5 tiofénicos generalmente tienen puntos de ebullición en el rango de las fracciones de gasolina ligera y pesada y, así, se concentran en estas corrientes de producto. Con la creciente reglamentación ambiental que se aplica a los productos de petróleo, por ejemplo en las reglamentaciones de Gasolina Reformulada (RFG), ha habido numerosos intentos de reducir el contenido de azufre de los productos,

10 especialmente aquellos atribuibles a compuestos tiofénicos.

[0005] Una aproximación ha sido remover el azufre proveniente de la alimentación del FCC mediante hidrotratamiento antes de que se inicie el craqueo. Aunque altamente efectivo, esta aproximación tiende a ser costosa en términos de

15 costos de capital del equipo así como también operacionalmente en razón a que el consumo de hidrógeno es alto. Otra aproximación ha sido remover el azufre proveniente de los productos craqueados mediante hidrotratamiento. De nuevo, aunque efectiva, esta solución tiene el inconveniente de que el producto valioso octano se puede perder cuando los componentes olefínicos con alto octano se

20 saturan.

[0006] Desde un punto de vista económico, sería deseable lograr la remoción del azufre tiofénico en el proceso de craqueo en si mismo en razón a que desulfurizaría efectivamente los componentes principales del depósito de mezcla

25 de gasolina sin tratamiento adicional. Varios materiales catalíticos se han desarrollado para la remoción del azufre durante el ciclo del proceso de FCC. Por ejemplo, un catalizador FCC impregnado con vanadio ha mostrado reducir el nivel

75
15

del producto de azufre (Ver Patente U.S. 6,482,315). Esta referencia también describe un aditivo para reducción de azufre con base en una alúmina impregnada en zinc.

5 [0007] Otros desarrollos para reducir el producto de azufre se han centrado en la remoción del azufre del proveniente de los gases de la pila del regenerador. Una aproximación anterior desarrollada por Chevron utilizó compuestos de alúmina como aditivos para el inventario del catalizador de craqueo para adsorber los óxidos de azufre en el regenerador FCC; los compuestos de azufre adsorbidos
10 que entran al proceso en la alimentación fueron liberados como sulfuro de hidrógeno durante la porción de craqueo del ciclo y pasados a la sección de recuperación de producto de la unidad donde ellos fueron removidos (Ver Krishna et al., *Additives Improved FCC Process*, Hydrocarbon Processing, Noviembre 1991, páginas 59-66). Aunque se removió el azufre de los gases de la pila del
15 regenerador, los niveles de azufre del producto líquido no son mayormente afectados, después de todo.

[0008] Una tecnología alternativa para la remoción de los óxidos de azufre provenientes de los gases de la pila del regenerador está basada en el uso de
20 espinelas de magnesio-aluminio como aditivos al inventario de catalizador circulante en la unidad FCC (FCCU). Las patentes de ejemplos que describen este tipo de aditivos para remoción de azufre incluyen las Patentes U.S. Nos. 4,963,520; 4,957,892; 4,957,718; 4,790,982 y otras. De nuevo, sin embargo, el contenido de azufre en los productos líquidos, tal como la gasolina, no se afectó
25 grandemente.

76
76

[0009] Una composición de catalizador para reducir los niveles de azufre en los productos de craqueo líquidos se ha descrito por Wormsbecher y Kim en las Patentes U.S. 5,376,608 y 5,525,210. Estas patentes proponen la adición de bajas cantidades de un aditivo compuesto de Ácido Lewis soportado con alúmina al catalizador de craqueo que contiene zeolita convencional. Aunque este sistema tiene las ventajas de reducir el azufre en el proceso de craqueo, se cree en general que el uso de más del 10 por ciento en peso de los aditivos descritos en la composición catalizadora no suministra un beneficio (por ejemplo, la alta remoción de azufre mientras se retiene la selectividad de otros productos) proporcional al nivel del aditivo. En vista del hecho de que el FCCU sólo puede contener una cantidad fija de partículas fluidizadas, la inclusión de aditivos, tales como los aditivos de Ácido Lewis soportados con alúmina de Wormsbecher y Kim, origina la reducción en la cantidad del catalizador de craqueo de base contenido en el FCCU y así, una reducción proporcional en la conversión de la materia prima pesada a los productos deseados.

[0010] La U.S. 6,635,168 describe una composición de catalizador FCC compuesta de alúmina que contiene Ácido Lewis y una zeolita tipo Y que contiene catalizador para suministrar una composición que tiene una actividad de conversión cinética de por lo menos 2. Este producto se desarrolló en parte para manejar las desventajas asociadas con los componentes de Ácido Lewis anteriormente mencionadas. De hecho, las composiciones descritas en la U.S. 6,635,168 suministran azufre reducido (por ejemplo, tiofenos y derivados de éste) contenido en fracciones de gasolina ligera y pesada de los procesos FCC, (aproximadamente 34%).

7X
27

[0011] La solicitud de Patente U.S. pendiente 10/801,424 presentada en marzo 16, 2004 describe una composición de catalizador de craqueo para reducción de azufre de la gasolina que comprende una zeolita en combinación con un componente que contiene Ácido Lewis, en donde la composición de catalizador de craqueo comprende 0.2% de Na_2O o menos. Se ha encontrado que los compuestos de azufre en las alimentaciones de hidrocarburo a los procesos de craqueo catalítico fluido se puede reducir en por lo menos 15% comparados con la misma composición, que no comprende el componente que contiene Ácido Lewis anteriormente mencionado.

10

[0012] El producto de azufre de gasolina anteriormente mencionado pertenece a Ácido Lewis soportado sobre soportes no zeolíticos. También se ha descrito, sin embargo, que los productos de reducción de azufre para gasolina basado en Ácido Lewis se pueden preparar al asociar el Ácido Lewis con la zeolita, y en particular las zeolitas intercambiadas con tierras raras. Se ha descubierto ahora que, dependiendo de la carga del Ácido Lewis, por ejemplo, los compuestos basados en zinc, y cualquier tierra rara presente, la actividad de reducción del azufre de la gasolina (GSR) de estos catalizadores se puede disminuir dramáticamente después de la desactivación hidrotérmica debido a disminuir la cantidad de sitios de intercambio de zeolita disponibles después de la desaluminación severa o una reducción dramática del área de superficie de la zeolita. Aún en los casos donde las cantidades de Ácido Lewis y cualquier tierra rara son cuidadosamente optimizadas para maximizar la estabilidad hidrotérmica de tales catalizadores, la actividad de reducción del azufre de un catalizador, por ejemplo, los catalizadores RE-USY intercambiados con Zn, se pueden reducir sustancialmente después de la desactivación hidrotérmica, que tiene un ciclo redox interno. Un catalizador FCC va constantemente a través de la reducción

15

20

25

7/8
18

alternativa y los ciclos de oxidación bajo las condiciones hidrotérmicas en un procesos FCC y por lo tanto evitar estos ciclos no es usualmente posible. Estos inconvenientes han limitado el uso de estos tipos de catalizadores.

5 **[0013]** También se ha encontrado que las modalidades de soda baja anteriormente mencionadas solo reducen especies específicas de compuestos de azufre, y sería deseable encontrar un catalizador capaz de reducir una más amplia variedad de especies que contengan azufre, por ejemplo, azufre LCO.

10 **[0014]** Los estándares de azufre se han vuelto más estrictos como evidencia del hecho de que la Agencia para Protección Ambiental de los Estados Unidos ha establecido nuevos estándares para el contenido de azufre en la gasolina y está reduciendo el promedio del estándar habitual de 350 ppm de azufre a aproximadamente 30 ppm para el 2006. Por lo tanto es deseable tener una
15 composición de catalizador adecuada para uso en los procesos FCC en donde el catalizador sea capaz de reducir significativamente el nivel de azufre aún además de aquellos logrados utilizando los aditivos descritos en la WO 02/08300, especialmente reduciendo el nivel de tiofenos, y sus derivados provenientes de las fracciones de gasolina ligera y pesada aunque reteniendo sustancialmente la
20 conversión de la materia prima al producto deseado, por ejemplo, reduciendo sustancialmente los niveles de tiofeno y sus derivados como parte de las funciones del proceso FCC aunque manteniendo sustancialmente la actividad de craqueo total y las selectividades del producto. También es deseable tener una actividad de reducción del azufre que posea aditivo que no se degrade
25 sustancialmente en períodos de tiempo relativamente cortos, es decir, se mantiene la actividad de reducción de azufre del aditivo durante largos períodos de tiempo.

79
7A**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

[0015] La FIG. 1 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre de la gasolina de corte de la invención (Catalizador 1C del Ejemplo 1) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otros catalizadores (Catalizador 1A & 1B) utilizando un Protocolo 1 de desactivación descrito posteriormente adelante (CPS 1450°F (788°C) terminando en reducción).

[0016] La FIG. 2 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre de la gasolina de corte de la invención (Catalizador 1C del Ejemplo 1) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otros catalizadores (Catalizador 1A & 1B) utilizando un Protocolo de desactivación 2 descrito posteriormente adelante (CPS 1450°F (788°C) terminando en oxidación).

[0017] La FIG. 3 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre de la gasolina de corte de la invención (Catalizador 1C del Ejemplo 1) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otros catalizadores (Catalizador 1A & 1B) utilizando un Protocolo de desactivación 3 descrito posteriormente adelante (4 horas a 1500°F (816°C) 100% de vapor).

[0018] La FIG. 4 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre de la gasolina de corte de la invención (Catalizador 1C del Ejemplo 1) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otro catalizador (Catalizador 1A) que utiliza el Protocolo 1 de desactivación descrito posteriormente adelante (CPS 1450°F (788°C) terminando en la reducción sin SO₂).

SD
40

[0019] La FIG. 5 ilustra el efecto de la concentración de zinc y la concentración de itrio en la invención con respecto a su corte de reducción de azufre de la gasolina como se describe adicionalmente en el Ejemplo 2.

5 [0020] La FIG. 6 ilustra el efecto de la concentración de zinc y la concentración de itrio en la invención con respecto a su reducción de azufre LCO como se describe además en el Ejemplo 2.

10 [0021] La FIG. 7 ilustra el efecto de la invención versus los catalizadores que no contienen ni, por ejemplo zinc, itrio sobre el corte de la reducción de azufre de la gasolina como se describe adicionalmente en el Ejemplo 3.

15 [0022] La FIG. 8 ilustra el efecto de la invención versus los catalizadores que no contienen ni, por ejemplo zinc, itrio sobre la reducción de azufre LCO como se describe adicionalmente en el Ejemplo 3.

20 [0023] La FIG. 9 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre de la gasolina de corte de la invención (Catalizador 4C y 4D del Ejemplo 4) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otros catalizadores (Catalizador 4A & 4B).

25 [0024] La FIG. 10 ilustra la conversión de hidrocarburo (peso %) y el desempeño de la reducción del azufre LCO de la invención (Catalizador 4C y 4D del Ejemplo 4) versus un catalizador de equilibrio base (E-cat 1D) y otros catalizadores (Catalizador 4A & 4B).

7/1
8/1**RESUMEN DE LA INVENCION**

[0025] La presente invención es una composición de catalizador de craqueo mejorada que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes. La composición de catalizador comprende preferiblemente zinc como el elemento anteriormente mencionado en cantidades de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 14%. El catalizador comprende preferiblemente también 0.1% a aproximadamente 12% en peso de itrio. El elemento y el itrio están generalmente presentes en la composición como cationes que han sido intercambiados sobre la zeolita. La zeolita es preferiblemente zeolita Y. la invención puede además contener tierra rara, por ejemplo, cuando se emplea zeolita Y intercambiada con tierra rara. La composición es particularmente adecuada para uso en un proceso de craqueo catalítico fluidizado. (FCC). De acuerdo con esto las modalidades preferidas de la invención comprenden partículas fluidizables que tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros, y comprenden además una matriz y opcionalmente un ligador, por ejemplo, arcilla y alúmina.

[0026] La invención también suministra un nuevo método para reducir el contenido de azufre de una fracción de petróleo catalíticamente craqueada, que comprende craquear catalíticamente una fracción de alimentación de petróleo que contiene compuestos de organoazufre a temperatura elevada en la presencia de un catalizador de craqueo que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.

82
32

[0027] La invención comprende además un nuevo proceso de craqueo catalítico fluido en el cual una alimentación de hidrocarburo que comprende compuestos de organoazufre es catalíticamente craqueada a productos más ligeros al contactar un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con un inventario de catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante que consiste de partículas que tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros, que comprende: (i) craquear catalíticamente la alimentación en una zona de craqueo catalítico que opera a condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto la alimentación con una fuente de catalizador de craqueo regenerado para producir un efluente de zona de craqueo que comprende productos craqueados y gasta coque que contiene catalizador e hidrocarburos destilables; (ii) descargar y separar la mezcla de efluente en una fase de vapor rica en producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado; (iii) remover la fase de vapor como un producto y fraccionar el vapor para formar productos de craqueo líquido que incluyen gasolina, (iv) destilar la fase de catalizador gastado rica en sólidos para remover los hidrocarburos ocluidos provenientes del catalizador, (v) transportar el catalizador destilado proveniente del enjuagador a un regenerador de catalizador; (vi) regenerar el catalizador destilado al contactar con gas que contiene oxígeno para producir catalizador regenerado; y (vii) reciclar el catalizador regenerado a la zona de craqueo para poner en contacto cantidades adicionales de alimentación de hidrocarburo pesado, la mejora comprende reducir el contenido de azufre de la porción de gasolina de los productos de craqueo líquido, al craquear catalíticamente la fracción de alimentación a temperatura elevada en la presencia de un catalizador para la reducción de azufre de producto que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc,

53
83

magnesio, y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

5

[0028] La presente invención está preferiblemente en una forma capaz de ser mantenida dentro de una unidad FCC. Los catalizadores FCC típicamente contienen zeolita, que es un material en polvo poroso fino compuesto de óxidos de silicio y aluminio. Las zeolitas están típicamente incorporadas en la matriz y/o el

10 ligador y particuladas, o, una arcilla basada en partículas se puede "zeolitizar" después de que se forman microesferas. Ver "Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalysts", Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, p. 120 (1993).

Cuando cualquier modalidad de las partículas de zeolita anteriormente

15 mencionadas se airea con gas, el material catalítico particulado logra un estado similar a fluido que le permite al material comportarse como un líquido. Esta propiedad le permite al catalizador tener contacto mejorado con la alimentación de materia prima de hidrocarburo a la unidad FCC y ser circulada entre el reactor FCC y las otras unidades del proceso FCC total (por ejemplo, regenerador). De

20 esta manera, el término "fluido" se ha adoptado por la industria para describir este material. Los catalizadores FCC típicamente tienen tamaños de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros. Aunque las composiciones de esta invención han mostrado ser particularmente adecuadas para uso en FCC, se prevé que la composición se pueda utilizar en

25 otros procesos de conversión de hidrocarburo catalítico donde es deseable producir productos bajos en azufre.

SA
84*Zeolita*

[0029] La zeolita adecuada para preparar esta invención puede ser cualquier zeolita que tenga actividad catalítica en un proceso de conversión de hidrocarburo.

La zeolita debe ser aquella capaz de ser intercambiada con itrio y otros cationes

5 requeridos para hacer la invención. En general, las zeolitas pueden ser zeolitas de

tamaño de poro grande que se caracterizan por una estructura de poro con una

abertura de por lo menos 0.7 nm y zeolitas con tamaño de poro medio o

intermedio que tengan un tamaño de poro más pequeño de 0.7 nm pero mayor de

aproximadamente 0.56 nm. Las zeolitas de poro grande adecuadas se describen

10 adicionalmente adelante. Las zeolitas de tamaño de poro medio adecuadas

incluyen zeolitas de pentasil tales como ZSM-5, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-

50, ZSM-57, MCM-22, MCM-49, MCM-56 todas las cuales son materiales

conocidos. Otras zeolitas que se pueden utilizar también incluyen aquellas zeolitas

con elementos de metal de estructura diferentes de aluminio, por ejemplo, boro,

15 galio, hierro, cromo.

[0030] Las zeolitas de poro grande adecuadas comprende zeolitas de aluminosilicato cristalina tales como la faujasita sintética, es decir, zeolita tipo Y, zeolita

tipo X, y zeolita Beta, así como también derivados tratados con calor (calcinados)

20 y/o intercambiados con tierras raras de éstos. Las zeolitas que son particularmente

adecuadas incluyen zeolita tipo Y calcinada, intercambiada con tierra rara (CREY),

cuya preparación se describe en la Pat. U.S. No. 3,402,996, zeolita tipo Y ultra

estable (USY) como se describe en la Pat. U.S. No. 3,293,192, así como también

varias zeolitas tipos Y parcialmente intercambiadas como se describe en las Pat.

U.S. Nos. 3,607,043 y 3,676,368. Otras zeolitas de poro grande adecuadas

25 incluyen zeolitas MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY, CREUSY, REUSY, y

mezclas de éstas. Como se discute con más detalle adelante, la zeolita Y

intercambiada con itrio es particularmente preferida. La zeolita de esta invención también se puede combinar con tamices moleculares tales como SAPO y ALPO como se describe en la Pat. U.S. No. 4,764,269.

5 **[0031]** La zeolita tipo Y estándar es comercialmente producida mediante cristalización de silicato de sodio y aluminato de sodio. Esta zeolita se puede convertir a tipo USY mediante la desaluminación, que incrementa 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
10 tratamiento químico. En modalidades donde las microesferas de arcilla son "zeolitizadas" *in situ* para formar zeolita Y, la zeolita Y se forma de microesferas de arcilla calcinadas al poner en contacto las microesferas a la solución cáustica de 180°F (82°C). Ver estudios en Surface Science and Catalysis, supra.

15 **[0032]** Las zeolitas intercambiadas con tierras raras utilizadas en la invención se preparan mediante intercambio de ión, durante el cual los átomos de sodio presentes en la estructura de zeolita se reemplazan con otros cationes, usualmente como mezclas de sales de metal de tierra rara tal como aquellas sales de cerio, lantano, neodimio, tierras raras y mezclas de ocurrencia natural de éstas
20 para suministrar los grados REY y REUSY, respectivamente. Estas zeolitas pueden además ser tratadas mediante calcinaciones para suministrar los tipos CREY y CREUSY anteriormente mencionados de material. Las zeolitas MgUSY, ZnUSY y MnUSY se pueden formar al utilizar las sales de metal de Mg, Zn o Mn o mezclas de éstas de la misma manera como se describió anteriormente con
25 respecto a la formación de 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.

86
96

[0033] El tamaño de la celda unitaria de una zeolita Y fresca preferida es de aproximadamente 24.45 a 24.7 Å. El tamaño de la celda unitaria (UCS) de la zeolita se puede medir mediante análisis de rayos X bajo el procedimiento de la ASTM D3942. Existe normalmente una relación directa entre las cantidades
5 relativas de átomos de silicio y aluminio en la zeolita y el tamaño de su celda unitaria. Esta relación se describe completamente en Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use (1974) por D. W. Breck en la página 94, cuya enseñanza se incorpora aquí en su totalidad como referencia. Aunque tanto la zeolita, per se, como la matriz del catalizador de craqueo fluido usualmente
10 contienen tanto sílice como alúmina, la proporción $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la matriz del catalizador no se debe confundir con aquella de la zeolita. Cuando un catalizador de equilibrio se somete a análisis de rayos X, éste solo mide la UCS de la zeolita cristalina contenida allí.

[0034] El valor del tamaño de la celda unitaria de una zeolita también disminuye en la medida en que ésta se somete al ambiente del regenerador FCC y alcance equilibrio debido a la remoción de los átomos de aluminio provenientes de la estructura de cristal. Así, en la medida en que la zeolita en el inventario FCC se utilice, su proporción atómica Si/Al de estructura se incrementa desde
20 aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1. El tamaño de la celda unitaria correspondientemente disminuye debido al encogimiento originado por la remoción de los átomos de aluminio provenientes de la estructura de la celda. El tamaño de la celda unitaria de una zeolita Y en equilibrio preferida es de por lo menos 24.22 Å, preferiblemente desde 24.28 a 24.05 Å, y más preferiblemente
25 desde 24.28 a 24.38 Å.

8A
87

Itrio y el Elemento (Zn, Mg, y Mn)

[0035] El itrio puede estar presente en la composición en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 12% en peso de la composición. El elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio y manganeso puede estar presente en la composición en cantidades que varían desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 14% en peso de la composición.

[0036] La cantidad específica de itrio y el elemento anteriormente mencionado para una modalidad particular depende de un número de factores, que incluyen, pero no están limitados a, la cantidad de zeolita presente, la capacidad de intercambio de ión de la zeolita seleccionada y, con respecto al elemento anteriormente mencionado, cual elemento se selecciona. Por ejemplo, si el zinc se selecciona como el elemento anteriormente mencionado, la cantidad de zinc está generalmente en el rango de 0.1 a aproximadamente 14% en peso, mientras que la cantidad de magnesio está generalmente en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 5% y la cantidad de manganeso es aproximadamente 0.1 a aproximadamente 12%. Dado que la zeolita seleccionada tiene una capacidad de intercambio de ión específica, si uno escoge una cantidad particular de itrio, la cantidad máxima del elemento anteriormente mencionado es dependiente de la cantidad particular escogida para el itrio. Lo contrario es cierto si uno escoge una cantidad particular del elemento anteriormente mencionado. En las modalidades que comprenden itrio y zinc, el catalizador típicamente comprende aproximadamente 0.5% a aproximadamente 5% en peso de itrio y aproximadamente 1.5% a aproximadamente 5% en peso de zinc.

78
88

[0037] La cantidad del elemento anteriormente mencionado e itrio puede ser alternativamente medida como un óxido en cantidades medidas en gramos por metro cuadrado de área de superficie de catalizador. Por ejemplo, el elemento anteriormente mencionado y el itrio puede estar cada uno presente en cantidades de por lo menos aproximadamente 1×10^{-5} gr/m² del área de superficie del catalizador total. Más típicamente, se puede encontrar zinc en cantidades de por lo menos aproximadamente 1.6×10^{-4} gr/m², magnesio en cantidades de por lo menos aproximadamente 5×10^{-5} gr/m², manganeso en cantidades de por lo menos aproximadamente 1.3×10^{-4} gr/m², e itrio en cantidades de por lo menos aproximadamente 7×10^{-4} gr/m². El peso y el área de superficie se miden, respectivamente, mediante las metodologías de área de superficie ICP y BET.

[0038] En general, el itrio y el elemento(s) anteriormente mencionado están presentes como cationes intercambiados sobre la zeolita, pero dependientes del método utilizado, una porción del itrio y el elemento se podría encontrar en poros de la matriz del catalizador. En aquellos casos, el itrio y/o los elementos son usualmente parte de una solución sólida con la matriz, y hasta aproximadamente 25% del itrio y/o el elemento presente en la composición podrían estar en esta forma. Sin embargo, cuando se hacen catalizadores diseñados para procesos FCC, es generalmente deseable minimizar la cantidad de itrio y/o el elemento en esta forma para minimizar sus efectos colaterales en los procesos FCC.

Componentes Opcionales

[0039] El catalizador también puede comprender componentes adicionales, que incluyen, pero no están limitados a, matriz y/o ligadores. Los materiales de matriz adecuados incluyen, pero no están limitados a, matrices activas tales como alúmina, sílica, alúmina-sílica porosa, y arcilla de caolín. La alúmina se prefiere

89
89

para algunas modalidades de la invención, y puede formar todo o parte de un componente de matriz activa del catalizador. Por "activo" se significa que el material tiene actividad para convertir y/o craquear hidrocarburos en un proceso FCC típico.

5

[0040] Los ligadores adecuados incluyen aquellos materiales capaces de unir la matriz y la zeolita en partículas. Los ligadores adecuados específicos incluyen, pero no están limitados a, soles de alúmina, soles de silica, alúminas, y alúminas de silica.

10

Preparación de la Invención

[0041] Los métodos para preparar la invención incluyen, pero no están necesariamente limitados a, los siguientes procesos generales.

15

(1) Intercambiar ión una zeolita seleccionada primero mediante intercambio de ión con itrio y el elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso, y luego incorporar la zeolita intercambiada con ión en los componentes opcionales mencionados anteriormente y formar un catalizador de éste.

20

(2) Combinar la zeolita, itrio, y el elemento anteriormente mencionado con zeolita y los componentes opcionales simultáneamente y luego formar el catalizador deseado.

25

(3) Elaborar un catalizador que contiene zeolita de una manera convencional, por ejemplo, formando un catalizador de zeolita que comprende la zeolita y los componentes opcionales mencionados anteriormente y luego someter las partículas de catalizador formadas a intercambio de ión para incluir el itrio y el elemento

Go
10

anteriormente mencionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso.

(4) Preparar un catalizador convencional como se menciona en (3), excepto impregnar la partícula de catalizador, por ejemplo, por vía de humedad incipiente, con itrio y el elemento anteriormente mencionado.

(5) Una combinación de dos o más de los anteriores, por ejemplo, elaborar una zeolita primera mediante intercambio de ión de itrio sobre la zeolita y luego cuando se combina la zeolita intercambiada con ión con los componentes opcionales, también uno incluye una sal del elemento anteriormente mencionado seleccionada del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso.

[0042] Cuando se elabora un catalizador FCC, el secado por rociado es un proceso que se puede utilizar en cualquiera de los métodos anteriormente descritos para formar el catalizador. Por ejemplo, después de combinar la zeolita intercambiada de (1) con los componentes opcionales en agua, la suspensión resultante se puede secar por pulverizado en partículas que tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros, y el particulado de catalizador resultante es luego procesado bajo condiciones convencionales.

[0043] La fuente de itrio en cualquiera de los métodos anteriores está generalmente en la forma de una sal de itrio, e incluye, pero no está limitado a haluros de itrio tal como cloruros, fluoruros, bromuros, y yoduros. El carbonato de itrio, sulfato, nitratos y acetatos son también fuentes adecuadas. La fuente del itrio es usualmente basada en acuoso y el itrio puede estar presente en

91
41

concentraciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 30%. Es usualmente preferible conducir el intercambio de tal forma que por lo menos el 15% y hasta aproximadamente el 75% de los sitios de intercambio presentes en la zeolita son intercambiados con cationes de itrio.

5

[0044] La fuente del elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio y manganeso también es generalmente una sal, con haluros, carbonatos, sulfatos, nitratos, acetato, y similares siendo adecuados. Las fuentes de estos elementos también están generalmente basadas en acuoso y el elemento puede estar presente en concentraciones de aproximadamente 1% a aproximadamente 40%.

10

15

20

[0045] Si uno de los componentes opcionales es una tierra rara, la fuente de la tierra rara también es generalmente una sal, con un contra anión siendo uno de aquellos mencionados anteriormente con respecto al itrio y al elemento anteriormente mencionado. La tierra rara se puede incorporar en la composición mediante cualquiera de los métodos anteriormente mencionados para incorporar itrio y/o el elemento. Para las modalidades típicas que contienen tierra rara, la tierra rara se introduce como un catión pre-intercambiado sobre la zeolita antes de la matriz y otros componentes en la invención se combinan con la zeolita. Cuando se emplea este método modificado de hacer el catalizador. La zeolita de partida puede ser una zeolita tal como REY, REUSY, y CREY.

25

[0046] En el caso de que la matriz y el ligador estén incluidos, estos materiales se agregan a la mezcla como dispersiones, sólidos, y/o soluciones. Una matriz de arcilla adecuada comprende caolín. Los materiales adecuados para los ligadores incluyen óxidos inorgánicos, tales como alúmina, silica, silica alúmina, fosfato de

92
a

aluminio, así como también otros fosfatos basados en metal conocidos en la técnica. Los soles dispersables adecuados incluyen soles de alúmina y soles de sílice conocidos en la técnica. Los soles de alúmina adecuados son aquellos preparados al peptizar alúmina que utiliza ácido fuerte y particularmente soles de sílice adecuados que incluyen sílice coloidal Ludox® disponible de W.R. Grace & Co.-Conn. Ciertos ligadores, por ejemplo, aquellos formados de los precursores de ligador, por ejemplo, clorohidrol aluminio, se crean al introducir soluciones de los precursores de ligador en el mezclador, y el ligador es luego formado al ser secado por rociado y/o procesado adicionalmente, por ejemplo, calcinación.

10

[0047] Con respecto a (4) de los métodos anteriormente mencionados, un método para elaborar la invención comprende secar por rociado una suspensión de zeolita Y, tierra rara, arcilla y sol de alúmina, y luego lavar y calcinar las partículas resultantes. Las partículas calcinadas son entonces sometidas a una solución "post impregnación" que comprende el itrio y el elemento anteriormente mencionado. Alternativamente, el catalizador se hace al impregnar secuencialmente cada uno de los componentes sobre la partícula seca rociada, por ejemplo, impregnar primero las partículas del catalizador con itrio, posteriormente entonces someter el catalizador impregnado de itrio con un baño que contiene por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso. Las concentraciones de la solución post impregnación dependen del proceso de humectación insipiente utilizado, pero en general, la concentración de itrio y el elemento anteriormente mencionado es generalmente mayor que aquella de las soluciones utilizadas para intercambiar directamente las zeolitas. Alternativamente, el itrio y el elemento es post intercambiado sobre zeolita como por (3) mencionado anteriormente utilizando condiciones de intercambio de ión convencionales. De hecho cuando se prepara

20

25

93
93

zeolita Y *in situ*, este método anteriormente mencionado se emplea excepto que la zeolita Y no está incluida y la arcilla no es opcional. Las microesferas de arcilla son entonces tratadas en cáustico a temperaturas elevadas para formar la zeolita antes de la impregnación y/o intercambio de ión.

5

[0048] En general, el catalizador presente se utiliza como un componente catalítico del inventario circulante del catalizador en un proceso de craqueo catalítico, que es típicamente el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC). Por conveniencia, la invención se describirá con referencia al proceso FCC aunque el catalizador presente se podría utilizar en un proceso de craqueo tipo lecho móvil (TCC) con los ajustes apropiados en el tamaño de partícula para adecuar los requisitos del proceso. Aparte de la adición del presente catalizador al inventario del catalizador y algunos posibles cambios en la sección de recuperación del producto, discutidos adelante, la manera de operar un proceso FCC no será sustancialmente diferente.

10
15

[0049] En resumen, la invención es adecuada para un proceso de craqueo catalítico fluido en el cual la alimentación de hidrocarburo pesado que contiene compuestos de organoazufre se craqueará a productos más ligeros al poner en contacto la alimentación en un proceso cíclico de craqueo de recirculación de catalizador con un inventario de catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante que consiste de partículas que tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros. Las etapas significativas del proceso cíclico son: (i) la alimentación es catalíticamente craqueada en una zona de craqueo catalítico, normalmente una zona de craqueo elevadora, que opera a condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto la alimentación con una fuente de calor, el catalizador de craqueo regenerado para

20

25

94
94

producir un efluente que comprende los productos craqueados y coque que contiene catalizador gastado e hidrocarburos destilantes; (ii) el efluente se descarga y se separa, normalmente en uno o más ciclones, en una fase de vapor rica en producto craqueado y en una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado; (iii) la fase de vapor se remueve como producto y se fracciona en la columna principal FCC y sus columnas laterales asociadas para formar productos de craqueo líquido que incluyen gasolina; (iv) el catalizador gastado es destilado, usualmente con vapor, para remover los hidrocarburos ocluidos provenientes del catalizado, después de lo cual el catalizador destilado es oxidativamente regenerado para producir calor, el catalizador regenerado que es entonces reciclado a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de alimentación. En el presente proceso, el contenido de azufre de la porción de gasolina de los productos de craqueo líquidos, se lleva efectivamente a niveles inferiores y más aceptables al llevar a cabo el craqueo catalítico en la presencia de la invención siendo utilizada como un catalizador para la reducción de azufre del producto. El catalizador de esta invención se ha mostrado por no solo reducir el azufre para rango de gasolina, sino también reducir el azufre LCO. El azufre LCO no es un tema particularmente significativo cuando el proceso de destilación después de la unidad FCC da como resultado unos cortes relativamente limpios. Este es, sin embargo, no usual que tales destilaciones no den como resultado un corte tan limpio, esto es, que la fracción de la gasolina contendrá frecuentemente también fracción LCO. Por lo tanto, emplear un catalizador para la reducción de azufre en la unidad FCC capaz de reducir el azufre LCO es ventajoso cuando uno desea reducir el azufre presente en un rango de especies, particularmente el azufre LCO es llevado sobre la fracción de gasolina desde la torre de destilación.

98
as

[0050] En razón a la preocupación del coque excesivo y el hidrógeno que se hace durante el proceso de craqueo, es preferible que la forma del zinc y el itrio para la incorporación en el catalizador no exhiba actividad de deshidrogenación a un grado marcado.

5

[0051] Otros componentes catalíticamente activos pueden estar presentes en el inventario circulante del material catalítico además del catalizador de craqueo de esta invención y/o se pueden incluir con la invención cuando la invención está siendo agregada a una unidad FCC. Ejemplos de tales otros materiales incluyen el catalizador que mejora el octano con base en la zeolita ZSM-5, los promotores de combustión CO basados en metal noble soportado tal como platino, aditivos de desulfurización de gas de apilado tal como DESOX® (espinela de magnesio aluminio), trampas de vanadio, aditivos de craqueo inferiores, tales como aquellos descritos en Krishna, Sadeghbeigi, op cit y Scherzer, "Octane Enhancing Zeolitic FCC Catalysts", Marcel Dekker, N.Y., 1990, ISBN 0-8247-8399-9, pp. 165-178 y otros productos de reducción de azufre de la gasolina tal como aquellos descritos en la Patente U.S. 6,635,169. Estos otros componentes se pueden utilizar en sus cantidades convencionales.

[0052] El efecto del catalizador presente es reducir el contenido de azufre de los productos de craqueo líquido, especialmente las fracciones de gasolina ligera y pesadas aunque las reducciones también son notorias en el aceite de ciclo ligero, haciendo este más adecuado para uso como un diesel o un componente de una combinación de gasolina para calentar en el hogar. Sin estar ligados por alguna teoría particular, se cree que el azufre removido por el uso del catalizador es convertido a forma inorgánica y liberado como sulfuro de hidrógeno que se puede recuperar en la forma normal en la sección de recuperación del producto del

96
96

FCCU de la misma manera que el sulfuro de hidrógeno convencionalmente liberado en el proceso de craqueo. La carga incrementada del sulfuro de hidrógeno puede imponer unos requisitos de tratamiento de gas/agua azufrados adicionales pero con unas reducciones significativas logradas en el azufre de la gasolina, estas no son probablemente consideradas limitativas.

[0053] Las reducciones muy significativas en el azufre de la gasolina se pueden lograr mediante el uso de los presentes catalizadores, en algunos casos hasta aproximadamente 70% con base en las pruebas de microactividad con relación al caso base que utiliza un catalizador de craqueo convencional, a una conversión constante, que utiliza la forma preferida del catalizador descrito anteriormente. La reducción del azufre de la gasolina del 30% se logra fácilmente con muchos de los aditivos de acuerdo con la invención, como se muestra en los Ejemplos de adelante. La proporción de la reducción del azufre puede depender del contenido de azufre orgánico original de la alimentación de craqueo y de las condiciones del proceso FCC.

[0054] La reducción del azufre puede ser efectiva no solamente para mejorar la calidad del producto sino también para incrementar el rendimiento del producto en los casos donde el punto final de la gasolina craqueada de refinería ha estado limitado por el contenido de azufre de la fracción de gasolina pesada; al suministrar una manera efectiva y económica de reducir el contenido de azufre de la fracción de gasolina pesada, el punto final de la gasolina se puede extender sin necesidad de recurrir a hidrotratamiento costoso, con un efecto consecuente favorable sobre las economías de la refinería. La remoción de varios derivados de tiofeno que son refractarios a la remoción mediante hidrotratamiento bajo

9A
9A

condiciones menos severas también es posible si se contempla el hidrotratamiento posterior.

[0055] Las siguientes ventajas también pueden ser reconocidas cuando se utiliza aditivos de reducción de azufre de la gasolina. Por ejemplo, la reducción catalítica del azufre de la gasolina en el FCCU puede permitirle al refinador procesar una mayor materia prima de azufre. Estas materias primas azufradas son típicamente menos costosas y tienen así un beneficio económico favorable para el refinador. La reducción de azufre en la gasolina en el FCCU también puede impactar positivamente la operación de los hidrotratadores de nafta corriente abajo. Al lograr una gran porción de la reducción del azufre requerida dentro del FCCU, el hidrotratador de nafta se puede operar menos severamente, minimizando de esta manera la pérdida de octano de la saturación de olefina y minimizar el consumo de hidrógeno. La pérdida de octano proveniente de la saturación de olefina y minimizar el consumo de hidrógeno. Este también tendría un impacto económico favorable para el refinador.

[0056] La descripción anterior se suministra con el propósito de explicación y no debe ser considerada como limitante de la invención. Aunque la invención se ha descrito con referencia a las modalidades preferidas o los métodos preferidos, se entiende que las palabras que se han utilizado aquí son palabras de descripción e ilustración, en lugar de palabras de limitación. Adicionalmente, aunque la invención se ha descrito aquí con referencia a la estructura particular, métodos, y modalidades, la invención no pretenden estar limitada a los particulares descritos aquí, en la medida en que la invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos que están dentro del alcance de las reivindicaciones finales. Aquellos expertos en la técnica relevante, que tienen el

98
98

beneficio de las enseñanzas de esta especificación, pueden efectuar numerosas modificaciones a la invención como se describe aquí, y se pueden hacer cambios sin apartarse del alcance y el espíritu de la invención como se define por las reivindicaciones finales.

5

[0057] Para los propósitos de ésta, y/o los Ejemplos de adelante, a menos que se establezca otra cosa, los términos adelante tienen las definiciones indicadas.

10

[0058] Catalizador de craqueo fluido "fresco" es la composición de catalizador, como se elaboró pero antes de ser agregada a una unidad FCC.

15

[0059] Catalizador de craqueo fluido en "equilibrio", "catalizador gastado", o "catalizador regenerado" es el inventario de la composición de catalizador circulante en una unidad FCC una vez que ésta ha alcanzado un régimen estacionario dentro del ambiente del FCCU.

20

[0060] "Equilibrio Simulado" se refiere al catalizador de craqueo fluido que ha sido tratado con vapor en el laboratorio para simular un catalizador de craqueo en equilibrio de un FCCU. Uno de tales procedimientos del laboratorio para lograr el equilibrio simulado es vaporizar el catalizador fresco, tal como 1500°F (816°C) durante 4 horas o 1420°F (771°C) durante 16 horas con una atmósfera de vapor. Tal tratamiento estimula la desactivación del catalizador se cree que es sustancialmente el mismo que aquel de un catalizador en equilibrio en una unidad FCC una vez que éste ha alcanzado un estado estacionario dentro de los

25 ambientes de una FCCU.

99
99

[0061] "CPS" es otro procedimiento de desactivación que utiliza propileno y aire para simular el proceso REDOX además del efecto de desactivación con vapor (Ver American Chemical Society Symposium Series, No. 634, Página 171-183 (1996)).

5

[0062] La zeolita tipo Y estándar fue comercialmente producida mediante cristalización del silicato de sodio y el aluminato de sodio. Esta zeolita se puede convertir a tipo USY mediante desaluminación, que incrementa la proporción atómica de silicio/aluminio de la estructura de zeolita Y estándar padre. La desaluminación se logra mediante calcinaciones de vapor.

10

[0063] Las zeolitas intercambiadas con tierra rara (RE) utilizadas en la invención se preparan mediante intercambio de ión, durante el cual los átomos de sodio y amonio presentes en la estructura de zeolita se reemplazan con otros cationes, usualmente como mezclas de sales de metal de tierra rara tal como aquellas sales de cerio, lantano, neodimio, tierras raras de ocurrencia natural y mezclas de éstas para suministrar los grados REY y REUSY, respectivamente.

15

[0064] El área de superficie se midió mediante el método N₂ BET y el análisis químico se desarrolló mediante análisis de plasma acoplado a ión, estandarizado a los estándares NIST.

20

Definiciones de las Abreviaturas

[0065] RE se refiere a tierra rara.

25

SA se refiere al área de superficie total en m²/g.

ZSA se refiere al área de superficie en m²/g proveniente de la zeolita o la microporosidad de menos de 20 Ångstroms.

700
100

MSA se refiere al área de superficie en m^2/g de la matriz o una mesoporosidad mayor de 20 Ångstroms.

APS se refiere a un tamaño de partícula promedio en micrómetros.

UCS se refiere al tamaño de celda unitaria en Ångstroms.

5 PPM se refiere a partes por millón.

GSR se refiere a la reducción de azufre en la gasolina.

LCO se refiere al aceite de ciclo ligero, que tiene típicamente un punto de ebullición en el rango de aproximadamente 220°C a aproximadamente 372°C.

10 EJEMPLO 1

[0066] Catalizador 1A: 4203 gramos (1350g sobre una base seca) de RE-USY con 8.2% de RE_2O_3 , 0.15% de Na_2O se mezclaron con 547g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc durante 10 minutos. Luego, 1761g (405g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 2991g (2542g sobre una base seca) de arcilla se agregaron a la suspensión anterior y se mezclaron durante 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 1 hora a 1100°F (593°C). Las propiedades físicas y químicas del catalizador fresco terminado se litan en la Tabla 1.

20

[0067] Catalizador 1B: 3663 gramos (1200g sobre una base seca) de RE-USY con 8.2% de RE_2O_3 , 0.15% de Na_2O se mezclaron con 486g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc y 667g de una solución de RECl_3 que contiene 19.6% de tierra rara durante 10 minutos. Luego, 1565g (360g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 2447g (2080g sobre una base seca) de arcilla se agregaron a la suspensión anterior y se mezcló durante 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por

25

791
101

rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 1 hora a 1100°F (593°C). Las propiedades físicas y químicas del catalizador fresco terminado también se litan en la Tabla 1.

5 **[0068]** Catalizador 1C (Invención). 3663 gramos (1319g sobre una base seca) de RE-USY con 8.2% de RE₂O₃, 0.15% de Na₂O se mezclaron con 486g de una solución de ZnCl₂ que contiene 29.6% de Zinc y 600g de una solución de YCl₃ que contiene 15.7% de itrio durante 10 minutos. Luego, 1565g (360g sobre una base
10 seca) de clorohidrol aluminio y 2447g (2080g sobre una base seca) de arcilla se agregaron en la suspensión anterior y se mezcló durante 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 1 hora a 1100°F (593°C). Las propiedades físicas y químicas del catalizador fresco terminado se litan en la Tabla 1.

15

[0069] Todos los tres catalizadores fueron desactivados en un reactor tal como se describe en American Chemical Society Symposium Series, No. 634, Página 171-183 (1996) utilizando los protocolos 1-4 listados adelante. Además, el catalizador 1A y 1C también fueron desactivados utilizando un protocolo de
20 desactivación CPS modificado (protocolo 4) en el cual no se utilizó SO₂ en los ciclos de oxidación para excluir el efecto significativo del SO₂ sobre los catalizadores.

Protocolo 1. CPS 1450°F(788°C) finalizando sobre reducción.

25 Protocolo 2. CPS 1450°F(788°C) finalizando sobre oxidación (calcinada 1 hora a 1450°F(788°C) en aire después de CPS 1450°F(788°C) terminando sobre reducción)

Protocolo 3. 4 Horas a 1500°F (816°C) con 100% de vapor.

Protocolo 4. CPS 1450°F(788°C) finalizando sobre reducción sin SO₂ en el ciclo de oxidación.

- 5 [0070] El área de superficie y el tamaño de la celda unitaria después de las desactivaciones bajo los protocolos anteriores también se listan en la Tabla 1. Se ve que el catalizador 1B tiene una pobre retención de área de superficie comparada con el catalizador 1A y el catalizador 1C en el primer protocolo (46% vs. 56 y 57%) y tuvo aún una peor retención de área de superficie (26% vs. 42 y 45%) en el protocolo 3.

TABLA 1

Catalizador	Catalizador 1A	Catalizador 1B	Catalizador 1C
Catalizadores Frescos			
Na ₂ O, peso %	0.26	0.20	0.18
Al ₂ O ₃ , peso %	38.94	37.06	37.75
RE ₂ O ₃ , peso %	2.16	6.22	2.48
Y ₂ O ₃ , peso %	-	-	2.08
ZnO, peso %	4.03	4.19	4.03
Área de Superficie (m ² /g)-SA	259	264	258
Área de Superficie de Zeolita (m ² /g)-ZSA	219	229	228
Área de Superficie de Matriz (m ² /g)-MSA	40	35	31
Protocolo 1 y Protocolo 2 ¹			
SA	146	121	146
Retención SA (%)	56%	46%	57%
ZSA	120	98	122
MSA	27	23	23
Tamaño de Celda Unitaria – UCS (Å)	24.32	24.47	24.43
Protocolo 3			
SA	109	69	116
Retención SA	42%	26%	45%
ZSA	86	44	91
MSA	23	25	25
UCS	24.34	24.48	24.44
Protocolo 4			
SA	131		165
Retención SA	51%		64%
ZSA	110		140
MSA	22		25
UCS	24.31		24.46

¹ El área de superficie no se midió para los productos desactivados de acuerdo al Protocolo 2 con base en asumir que el área de superficie para aquellos productos no sería materialmente diferente de aquellos productos desactivados de acuerdo al Protocolo 1.

703
103

[0071] Después de cada desactivación, las Pruebas de Micro-Actividad (MAT) fueron conducidas sobre ésta de acuerdo al ASTM D3907 contra los catalizadores que contienen zeolita en equilibrio (E-cat 1D), que tienen un tamaño de celda unitaria de 24.30Å, área de superficie total de 174 m²/g, área de superficie de zeolita de 134 m²/g, y área de superficie de matriz de 40 m²/g. La composición de E-cat 1D tiene una Na₂O de 0.27%, RE₂O₃ de 2.58%, Y₂O₃ de 0.005%, y ZnO de 0.02%. Las propiedades de la alimentación utilizadas en el estudio MAT se listan en la columna 2 de la Tabla 2 de adelante. La columna 1 de la Tabla 2 suministra un rango de valores para ciertas propiedades encontradas en las alimentaciones FCC típicas.

TABLA 2

	1-Rango Típico	2-Alimentación A
Gravedad API @ 60°F (16°C)	15-35	26.6
Punto de Anilina, °F		182 (83°C)
Azufre peso %	0.01-4	1.047
Nitrógeno Total peso %	0.02-0.3	0.060
Nitrógeno Básico peso %	0.008-0.1	0.0308
Carbón Conradson peso %	0-6	0.23
Factor K	11-12.5	11.59
Gravedad Específica @ 60°F (16°C)		0.8949
Índice Refractivo		1.5003
Peso Molecular Promedio		
Carbonos del Anillo Aromático, Ca peso %		
Carbonos Parafínicos, Cp, peso %		
Nafténico, Cn, peso %		
Destilación, Punto de Ebullición Inicial, °F(°C)		
IBP		358 (181)
5		464 (240)
10	290-600	511 (266)
20		579 (304)
30		626 (330)
40		673 (356)
50	600-900	716 (380)
60		765 (407)
70		804 (429)
80		865 (463)
90	800-1200	937 (503)
95		1006 (541)

104
104

[0072] Los productos de la alimentación craqueada, el contenido de azufre en la gasolina y los resultados de la reducción del azufre a 70% (65% para el Protocolo 3) de conversión utilizando los catalizadores desactivados para el protocolo 1-3 que se muestran en las Tablas 3-5 y las Figuras 1-3.

5

[0073] Los productos de la alimentación craqueada, el contenido de azufre en la gasolina y los resultados de la reducción del azufre a 70% de conversión del protocolo de desactivación 4 se muestran en la Tabla 6 y la Figura 4.

10 **[0074]** La concentración de azufre en la gasolina reportada anteriormente se analizó mediante un cromatógrafo de gas Agilent 6890 con un detector de emisión atómico G2350A (azufre GC-AED) utilizando técnicas similares a aquellas descritas en Albro et al., "Quantitative Determination of Sulfur Compounds in FCC Gasolines By AED-A study of the Effect of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution", Journal of High Resolution Chromatography, Vol. 16, Enero 15 1993. Para reducir los errores experimentales en la concentración de azufre asociada con las fluctuaciones en el punto de corte de destilación de la gasolina, las especies de azufre varían desde tiofeno a tiofeno C4 en sincrudo (excluyendo benzotiofeno y especies S con más alto punto de ebullición) fueron cuantificadas y 20 la suma se definió como "azufre de gasolina de corte". De manera similar, las especies de azufre que varían desde tiofeno a tiofeno C2 se definieron como "azufre de gasolina de corte ligera" y especies de azufre que varían desde tiofeno C3 a tiofeno C4 como "azufre de gasolina de corte pesado". Cuando el benzotiofeno está incluido en el reporte del azufre, se denomina como "azufre de 25 gasolina total".

705
105

[0075] Los valores negativos reportados en la sección de REDUCCIÓN DE AZUFRE de la Tabla 3 y 6 fueron interpolados de los datos, tal como se muestra en las Figuras 1 a 4. Los valores negativos en teoría indican que el contenido de azufre se incrementó por la cantidad mostrada a una tasa de conversión del 70%.

5 Sin embargo, se cree que estos datos reflejan un incremento significativo en el azufre, si de hecho éste refleja un incremento presente en el azufre después de todo.

TABLA 3 (Protocolo 1)

Conversión	70 E-cat 1D	Catalizador 1A	Catalizador 1B	Catalizador 1C
Proporción de Catalizador a Aceite	3.97	4.01	3.48	2.94
Contenido de Productos Craqueados (peso %)				
Hidrógeno	0.10	0.18	0.21	0.27
Tot C1 + C2	1.31	1.25	1.47	1.54
Total de C3	5.51	5.06	5.10	4.74
Total de C4	11.25	10.50	9.90	8.87
Gasolina	47.39	48.92	47.60	47.77
LCO	25.34	24.90	23.94	24.04
Fondos	4.44	4.81	5.48	5.13
Coque	4.18	3.87	5.17	6.18
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm S, BASE DE GASOLINA				
Tiofeno	43	40	33	30
MetilTiofenos	92	92	66	51
TetrahidroTiofeno	22	16	13	12
Tiofenos C2	106	108	74	59
Tiofenol	36	30	23	22
Tiofenos C3	35	46	23	14
MetilTiofenol	73	63	39	32
Tiofenos C4	56	55	28	18
BenzoTiofeno	342	317	297	251
Azufre de Corte Ligero	264	257	187	153
Azufre de Corte Pesado	91	102	51	33
Azufre de Gasolina de Corte	356	360	240	189
Azufre Total	700	680	541	443
Azufre LCO – (Base LCO)	20284	19541	17561	15808
REDUCCIONES DE AZUFRE, %				
Azufre de Corte Ligero		2.5	29.2	42.0
Azufre de Corte Pesado		-12.1	44.1	63.5
Azufre de Gasolina de Corte		-1.4	32.5	46.9
Azufre Total		2.8	22.7	36.6
Azufre LCO – (Base LCO)		3.7	13.4	22.1

708
106

TABLA 4 (Protocolo 2)

Conversión	70 E-cat 1D	Catalizador 1A	Catalizador 1B	Catalizador 1C
Proporción de Catalizador a Aceite	3.47	3.80	3.46	2.96
Contenido de Productos Craqueados (peso %)				
Hidrógeno	0.08	0.29	0.34	0.45
Tot C1 + C2	1.36	1.38	1.62	1.84
Total de C3	5.97	5.53	5.41	5.30
Total de C4	12.40	11.61	11.12	10.54
Gasolina	45.65	46.49	44.24	43.99
LCO	24.32	24.61	23.09	22.93
Fondos	4.78	5.18	5.90	5.74
Coque	3.73	4.49	6.54	7.11
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm S, BASE DE GASOLINA				
Tiofeno	38	32	26	23
MetilTiofenos	86	75	48	41
TetrahidroTiofeno	16	11	7	6
Tiofenos C2	87	76	35	29
Tiofenol	30	27	20	19
Tiofenos C3	21	16	7	4
MetilTiofenol	58	52	24	20
Tiofenos C4	25	24	1	0
BenzoTiofeno	350	325	292	263
Azufre de Corte Ligero	230	195	117	101
Azufre de Corte Pesado	47	40	10	5
Azufre de Gasolina de Corte	278	236	129	107
Azufre Total	635	563	426	374
700°F (371°C) LCO, Base LCO	7924	7286	6158	5652
REDUCCIONES DE AZUFRE, %				
Azufre de Corte Ligero		15.1	49.0	56.2
Azufre de Corte Pesado		14.2	78.0	88.7
Azufre de Gasolina de Corte		15.3	53.6	61.4
Azufre Total		11.4	32.9	41.0
700°F (371°C) LCO, Base LCO		8.0	22.3	28.7

107
107

TABLA 5 (Protocolo 3)

Conversión	65 E-cat 1D	Catalizador 1A	Catalizador 1B	Catalizador 1C
Proporción de Catalizador a Aceite	2.94	3.28	10.71	3.47
Contenido de Productos Craqueados (peso %)				
Hidrógeno	0.06	0.37	0.97	0.53
Tot C1 + C2	1.18	1.32	2.39	1.77
Total de C3	4.91	4.92	6.84	4.82
Total de C4	10.34	10.02	14.87	9.61
Gasolina	44.37	42.18	42.62	39.44
LCO	28.18	26.76	30.57	25.46
Fondos	5.85	7.19	9.88	8.30
Coque	3.40	5.43	9.70	7.91
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm S, BASE DE GASOLINA				
Tiofeno	34	24	29	21
MetilTiofenos	82	51	85	44
TetrahidroTiofeno	20	8	5	4
Tiofenos C2	97	50	105	43
Tiofenol	32	20	42	12
Tiofenos C3	31	16	70	13
MetilTiofenol	61	46	59	19
Tiofenos C4	33	16	85	1
BenzoTiofeno	291	269	367	248
Azufre de Corte Ligero	235	133	222	114
Azufre de Corte Pesado	64	35	156	17
Azufre de Gasolina de Corte	300	170	376	133
Azufre Total	597	442	705	383
REDUCCIONES DE AZUFRE, %				
Azufre de Corte Ligero		43.3		51.8
Azufre de Corte Pesado		45.7		72.5
Azufre de Gasolina de Corte		43.4		55.8
Azufre Total		25.9		35.8

108
108

TABLA 6 (Protocolo 4)

Conversión	70 E-cat 1D	Catalizador 1A	Catalizador 1C
Proporción de Catalizador a Aceite	3.33	3.87	2.40
Contenido de Productos Craqueados (peso %)			
Hidrógeno	0.10	0.20	0.33
Tot C1 + C2	1.44	1.24	1.80
Total de C3	5.77	5.24	4.85
Total de C4	11.89	11.34	9.52
Gasolina	45.85	47.82	46.32
LCO	24.06	24.65	24.18
Fondos	4.71	4.94	5.15
Coque	3.99	3.88	6.65
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm S, BASE DE GASOLINA			
Tiofeno	33	39	27
MetilTiofenos	85	86	39
TetrahidroTiofeno	17	18	4
Tiofenos C2	97	92	19
Tiofenol	27	34	13
Tiofenos C3	32	23	3
MetilTiofenol	56	65	14
Tiofenos C4	30	34	0
BenzoTiofeno	301	351	326
Azufre de Corte Ligero	232	241	90
Azufre de Corte Pesado	62	58	3
Azufre de Gasolina de Corte	299	302	93
Azufre Total	609	665	420
REDUCCIONES DE AZUFRE, %			
Azufre de Corte Ligero		-3.7	61.4
Azufre de Corte Pesado		6.1	95.0
Azufre de Gasolina de Corte		-0.8	69.0
Azufre Total		-9.3	31.0

- 5 [0076] De los resultados, se puede concluir lo siguiente:
- a. Las actividades de reducción de azufre en la gasolina del Catalizador 1A fueron dramáticamente afectadas por el protocolo de desactivación.
 - b. Las actividades de reducción de azufre en la gasolina del Catalizador 1B se mejoraron sobre el catalizador 1A. Sin embargo, debido a pobre

199
109

retención de área de superficie en el protocolo 3, no se logró ninguna reducción de azufre.

c. Las actividades de reducción de azufre en la gasolina del Catalizador 1C se prefiere entre los tres catalizadores para todos los cuatro protocolos de desactivación.

EJEMPLO 2.

[0077] 5000g de zeolita Na-Y se intercambiaron con sulfato de amonio para disminuir el contenido de Na_2O a ~4%. Entonces, 4.62% de itrio se intercambió sobre la zeolita Na-Y lavada al suspender una parte de la zeolita y 10 partes de solución de YCl_3 que contiene 0.051 partes de itrio a un pH 5 durante 20 minutos seguido al filtrar y enjuagar con 30 partes de agua desionizada. La zeolita de intercambio se secó durante toda la noche a 120°C seguida por la calcinación de 2 horas a 1150°F (621°C). La zeolita calcinada se intercambió de nuevo con sulfato de amonio para disminuir el contenido de Na_2O a ~0.69%.

[0078] Un catalizador de base de partida se hizo al mezclar 3767 gramos (1500g sobre una base seca) de la zeolita intercambiada por itrio anterior con 400g de agua desionizada, 2391g (550g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 3471g (2950g sobre una base seca) de arcilla durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Los catalizadores terminados se calcinaron y se intercambiaron utilizando sulfato de amonio para disminuir el contenido de Na_2O . Las propiedades físicas y químicas del catalizador de base de partida se litan en la Tabla 7.

120
110

[0079] Cinco catalizadores se hicieron mediante impregnación de humedad incipiente de ZnCl_2 y soluciones de YCl_3 utilizando el catalizador de base de partida anterior.

5 Catalizador 2A: 100g de catalizador de base de partida se impregnaron a un nivel de Zn de 1.84% seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

10 Catalizador 2B: 100g de catalizador de base de partida se impregnaron a un nivel de Zn de 2.90% seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

Catalizador 2C: 100g de catalizador de base de partida se impregnaron a un nivel de Zn de 2.73% y 0.91% adicional de itrio seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

15 Catalizador 2D: 100g de catalizador de base de partida se impregnaron a un nivel de Zn de 2.77% y 1.88% adicional de itrio seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

20 Catalizador 2E: 100g de catalizador de base de partida se impregnaron a un nivel de Zn de 2.46% y 3.9% adicional de itrio seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

[0080] Todos los cinco catalizadores se desactivaron de acuerdo al CPS1450°F (788°C). Las propiedades físicas y químicas de los cinco catalizadores después de la desactivación y los catalizadores de base de partida frescos se listan en la Tabla 7.

25

1/2
112

[0081] Se ve que el tamaño de la celda unitaria se incrementa con una carga mayor de itrio mientras que retención del área de superficie varía del 62% al 68%. Todos los cinco catalizadores desactivados se probaron en un MAT contra el catalizador de equilibrio comercial 1D. Los productos de alimentación craqueados, el contenido de azufre en la gasolina y los resultados de la reducción del azufre a 70% de la conversión se listan en la Tabla 8, FIG. 5 y FIG. 6.

[0082] A aproximadamente la misma carga de itrio y una carga de Zn inferior, el Catalizador 2A es menos activo en reducción de azufre que aquel del Catalizador 2B (33% vs. 41% de reducción de azufre de gasolina de corte). A aproximadamente la misma carga de Zn, y el incremento inicial de itrio desde ~1.14% a ~2.1% (Catalizador 2B vs. 2C) mejora la reducción de azufre de gasolina de corte desde ~41% a 54%. Un incremento adicional de itrio desde ~2.1% a 3.07% no mejora la reducción de azufre de gasolina de corte, y una carga de itrio adicional a 5.12% parece disminuir la actividad de reducción de azufre de la gasolina.

TABLA 8

Conversión	70 E-cat 1D	Catalizador 2A	Catalizador 2B	Catalizador 2C	Catalizador 2D	Catalizador 2F
Proporción de Catalizador a Aceite	3.97	3.03	3.02	2.45	2.50	2.48
Contenido de Productos Craqueados (peso %)						
Hidrógeno	0.10	0.22	0.22	0.24	0.24	0.19
Tot C1 + C2	1.33	1.36	1.32	1.50	1.53	1.36
Total de C3	5.50	4.84	4.68	4.76	4.67	4.47
Total de C4	11.23	9.30	9.19	8.61	8.55	8.16
Gasolina	47.40	48.77	48.76	48.93	48.34	49.57
LCO	25.42	24.71	24.50	24.88	25.01	25.33
Fondos	4.32	4.41	4.61	4.42	4.36	4.08
Coque	4.18	4.92	5.09	5.45	6.21	5.76
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm S, BASE DE GASOLINA						
Tiofeno	36	25	23	20	20	23
MetilTiofenos	81	56	49	37	37	44
TetrahidroTiofeno	17	9	9	9	8	9
Tiofenos C2	67	48	38	34	34	35
Tiofenol	27	20	22	19	15	25
Tiofenos C3	21	10	12	5	6	12
MetilTiofenol	55	34	32	23	24	43
Tiofenos C4	30	19	16	8	8	22
BenzoTiofeno	355	283	279	253	258	263
700°F(371°C) LCO, (Base LCO)	17737	14817	15080	13079	13220	12983
Azufre de Corte Ligero	202	140	122	103	102	113
Azufre de Corte Pesado	52	31	29	14	15	34
Azufre de Gasolina de Corte	255	171	152	118	117	148
Azufre Total	612	457	433	374	377	418

113 143

715
115**EJEMPLO 3.**

[0083] El mismo catalizador de base de partida en el Ejemplo 2 se impregnó con 1.23% de itrio utilizando una solución de YCl_3 para humedad incipiente seguida por las calcinaciones de 1 hora a 1100°F (593°C). El catalizador terminado se denomina Catalizador 3A. Tres catalizadores adicionales se hicieron mediante impregnación de humedad incipiente en el Catalizador 3A utilizando solución $ZnCl_2$.

Catalizador 3B: 110g del catalizador 3A se impregnaron a un nivel de Zn de 2.39% seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

Catalizador 3C: 110g del catalizador 3A se impregnaron a un nivel Zn de 3.16% seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

Catalizador 3D: 110g del catalizador 3A se impregnaron a un nivel Zn de 3.97% seguido por una calcinación de 1 hora a 1100°F (593°C).

[0084] Todos los cuatro catalizadores se desactivaron 16 horas a 1420°F (771°C) con 100% de vapor. Las propiedades físicas y químicas de los cuatro catalizadores después de la desactivación se listan en la Tabla 9.

[0085] Todos los cuatro catalizadores se probaron en un MAT contra el catalizador de equilibrio comercial 1D. Los productos de la alimentación craqueada, el contenido de azufre en la gasolina y los resultados de la reducción del azufre a 75% de la conversión se listan en la Tabla 10, FIG. 7 y FIG. 8. Se ve que sin zinc, el Catalizador 3A no tuvo casi actividad para reducir el azufre de la

119
119**EJEMPLO 4.**

[0086] Cuatro catalizadores se elaboraron como sigue.

[0087] Catalizador 4A: 7520 gramos (2400g sobre una base seca) de RE-USY con 8.2% de RE_2O_3 , ~1% de Na_2O se mezclaron con 973g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc durante 10 minutos. Luego, 3130g (720g sobre una base seca) de clorohidrol de aluminio y 5318g (4520g sobre una base seca) de arcilla se agregaron a la suspensión anterior y se mezclaron durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 40 minutos a 750°F (399°C) y fueron seguidas por un intercambio de sulfato de amonio a Na_2O inferior. Las propiedades físicas y químicas del catalizador terminado se listan en la Tabla 11.

[0088] Catalizador 4B: 5641 gramos (1800g sobre una base seca) del mismo RE-USY con 8.2% de RE_2O_3 , ~1% de Na_2O se mezclaron con 730g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc y 389g de una solución de RECl_3 que contiene 23% de tierra rara durante 10 minutos. Luego, 2348g (540g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 3865g (3285g sobre una base seca) de arcilla se agregaron a la suspensión anterior y se mezcló durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 40 minutos a 750°F (399°C) y fueron seguidas por un intercambio de sulfato de amonio a Na_2O inferior. Las propiedades físicas y químicas del catalizador terminado se listan en la Tabla 11.

120
110

[0089] Catalizador 4C (Invención). 4700 gramos (1500g sobre una base seca) del mismo RE-USY con 8.2% de RE_2O_3 , ~1% de Na_2O se mezclaron con 608g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc y 729g de una solución de YCl_3 que contiene 9.44% de itrio durante 10 minutos. Luego, 1957g (450g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 3221g (2738g sobre una base seca) de arcilla se agregaron en la suspensión anterior y se mezcló durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 40 minutos a 750°F (399°C) y fueron seguidas por un intercambio de sulfato de amonio a Na_2O inferior. Las propiedades físicas y químicas del catalizador terminado se listan en la Tabla 11.

[0090] Catalizador 4D (Invención). 1806 gramos (1560g sobre una base seca) del itrio-USY descritos en el Ejemplo 3 se mezcló con 2660g de H_2O desionizada y 632g de una solución de ZnCl_2 que contiene 29.6% de Zinc y 758g de una solución de YCl_3 que contiene 9.44% de itrio durante 10 minutos. Luego, 2035g (468g sobre una base seca) de clorohidrol aluminio y 3349g (2847g sobre una base seca) de arcilla se agregaron en la suspensión anterior y se mezcló durante aproximadamente 10 minutos. La mezcla se molió en un molino Drais para reducir el tamaño de la partícula y se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. Las partículas secadas por rociado se calcinaron durante 40 minutos a 750°F (399°C) y se siguieron por un intercambio de sulfato de amonio a Na_2O inferior. Las propiedades físicas y químicas del catalizador terminado se listan en la Tabla 11.

[0091] Todos los cuatro catalizadores se desactivaron con vapor 16 horas a 1420°F (771°C) con 100% de vapor. El área de superficie y el tamaño de celda

121
10

unitaria para los cuatro catalizadores después de la desactivación se listan en la Tabla 11.

TABLA 11

Catalizador	Catalizador 4A	Catalizador 4B	Catalizador 4C	Catalizador 4D
Na ₂ O	0.20	0.18	0.18	0.2
Al ₂ O ₃	40.37	38.84	38.95	38.77
Re ₂ O ₃	2.35	3.81	2.53	-
Y ₂ O ₃	-	-	1.74	3.61
ZnO	4.43	4	3.83	3.77
SA	275	282	294	271
ZSA	222	243	258	239
MSA	53	39	36	32
16 Horas a 1420°F (771°C) 100% Vapor				
SA	187	182	206	212
Retención SA	68%	65%	70%	78%
ZSA	143	131	157	164
MSA	44	51	49	48
UCS	24.36	24.41	24.43	24.45

[0092] Se ve que la retención del área de superficie del catalizador que contiene zinc e itrio es generalmente mejor que aquella de zinc y tierra rara. Después de la desactivación, todos los cuatro catalizadores se ensayaron en un MAT contra el catalizador 1D de equilibrio comercial. Los productos del contenido de azufre de alimentación craqueada en la gasolina y la reducción de azufre dio como resultado a 75% de conversión se listan en la Tabla 12, FIG. 9 y FIG. 10.

[0093] Los resultados muestran claramente que tanto la tierra rara como el itrio adicional mejoraron la actividad de reducción del azufre en la gasolina del itrio catalizador de Zn es mucho más efectiva que la tierra rara. La reducción del azufre de gasolina de corte es ~31% para el Catalizador 4A, 37% para el Catalizador 4B, 56% para el Catalizador 4C, y 71% para el Catalizador 4D.

122
122

TABLA 12

Conversión	75 E-cat 1D	Catalizador 4A	Catalizador 4B	Catalizador 4C	Catalizador 4D
Proporción de Catalizador a Aceite	4.32	3.51	3.04	2.38	2.62
Hidrógeno	0.12	0.26	0.26	0.30	0.40
Tot C1 + C2	1.67	1.81	1.76	1.97	2.26
Total de C3	6.62	5.90	5.54	5.44	5.28
Total de C4	13.91	12.14	11.38	10.58	10.34
Gasolina	48.66	48.54	48.94	49.30	46.50
LCO	21.76	20.62	20.80	21.22	20.35
Fondos	3.59	3.65	3.50	3.40	3.48
Coque	4.37	5.81	6.45	7.11	9.39
COMPONENTES DE AZUFRE, ppm BASE DE GASOLINA S					
Tiofeno	33	25	22	18	14
MetilTiofenos	74	49	42	31	20
TetrahidroTiofeno	11	7	7	6	2
Tiofenos C2	47	34	29	22	13
Tiofenol	23	19	21	19	12
Tiofenos C3	15	9	8	1	1
MetilTiofenol	47	34	36	24	12
Tiofenos C4	18	11	14	7	1
BenzoTiofeno	355	311	286	254	214
Azufre de Corte Ligero	165	115	101	78	53
Azufre de Corte Pesado	33	20	23	9	3
Azufre de Gasolina de Corte	198	137	124	87	57
Azufre Total	552	450	412	342	272
LCO, ppm S (peso) Base LCO	21202	18226	17189	15072	12589
REDUCCIONES DE AZUFRE, % DE CATALIZADOR BASE					
Azufre de Corte Ligero		30.3	38.9	52.9	67.8
Azufre de Corte Pesado		39.3	32.4	73.8	89.7
Azufre de Gasolina de Corte		31.2	37.3	56.1	71.3
Azufre Total		18.4	25.3	38.0	50.7
LCO, ppm S (peso) Base LCO		14.0	18.9	28.9	40.6

123
100**REIVINDICACIONES:**

1. Una composición de catalizador que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.
2. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 14% en peso del elemento.
3. Un catalizador de acuerdo a la reivindicación 2 en donde el elemento es zinc.
4. Un catalizador de acuerdo a la reivindicación 2 en donde el elemento es magnesio, manganeso, o una combinación de éstos.
5. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 12% en peso de itrio.
6. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 1.5 a aproximadamente 5% en peso de zinc y aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso de itrio.
7. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además a tierra rara.

- 1 24
124
8. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 que comprende además tierra rara.
 9. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además lantana, ceria, o mezclas de éstos.
 10. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 que comprende además lantana, ceria, o una mezclas de éstos.
 11. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 en donde la zeolita es zeolita Y.
 12. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 11 en donde la zeolita Y es un miembro seleccionado del grupo que consiste de zeolita Y de tierra rara, zeolita Y ultraestable, y zeolita Y de tierra rara calcinada.
 13. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende partículas fluidizables.
 14. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 13 en donde el tamaño de partícula promedio de la composición está en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros.
 15. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 que comprende además una matriz y opcionalmente un ligador.

128
125

16. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 que comprende arcilla y alúmina.
17. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 en donde el zinc está presente como un catión intercambiado sobre la zeolita.
18. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 5 en donde el itrio está presente como un catión intercambiado sobre la zeolita.
19. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 6 en donde el zinc y el itrio están presentes como cationes intercambiados sobre la zeolita.
20. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 19 que comprende partículas fluidizables.
21. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 20 en donde las partículas fluidizables tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros.
22. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 21 que comprende además una matriz y opcionalmente un ligador.
23. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 22 que comprende arcilla y alúmina.

126
n6

24. Un método para reducir el contenido de azufre de una fracción de petróleo catalíticamente craqueada, que comprende craquear catalíticamente una fracción de alimentación de petróleo que contiene compuestos de organoazufre a temperatura elevada en la presencia de un catalizador de craqueo que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.

25. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 14% en peso del elemento.

26. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 12% en peso de itrio.

27. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende aproximadamente 1.5 a aproximadamente 5% en peso de zinc y aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso de itrio.

28. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende además tierra rara.

29. Un método de acuerdo a la reivindicación 25 en donde el catalizador comprende además tierra rara.

30. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende además lantana, ceria, o mezclas de éstos.

31. Un método de acuerdo a la reivindicación 24 en donde el catalizador comprende zeolita Y.

32. Un método de acuerdo a la reivindicación 27 en donde el catalizador comprende una zeolita Y que es un miembro seleccionado del grupo que consiste de zeolita Y de tierra rara, zeolita Y ultraestable, y zeolita Y de tierra rara calcinada.

33. En un proceso de craqueo catalítico fluido en el cual una alimentación de hidrocarburo que comprende compuestos de organoazufre es catalíticamente craqueada a productos más ligeros al contactar en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con un inventario de catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante que consiste de partículas que tienen un tamaño que varía desde aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros, que comprende: (i) craquear catalíticamente la alimentación en una zona de craqueo catalítico que opera a condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto la alimentación con una fuente de catalizador de craqueo regenerado para producir un efluente de zona de craqueo que comprende productos craqueados y gasta hidrocarburos destilables y coque que contiene catalizador; (ii) descargar y separar la mezcla de efluente en una fase de vapor rica en producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado; (iii) remover la fase de vapor como un producto y fraccionar el vapor para formar productos de

25
108

craqueo líquido que incluyen gasolina, (iv) destilar la fase del catalizador gastado rico en sólidos para remover los hidrocarburos ocluidos provenientes del catalizador, (v) transportar el catalizador destilado proveniente del enjuagador a un regenerador de catalizador; (vi) regenerar el catalizador destilado al contactar con gas que contiene oxígeno para producir catalizador regenerado; y (vii) reciclar el catalizador regenerado a la zona de craqueo para poner en contacto cantidades adicionales de alimentación de hidrocarburo, la mejora comprende reducir el contenido de azufre de la porción de gasolina de los productos de craqueo líquido, al craquear catalíticamente la fracción de alimentación a temperatura elevada en la presencia de un catalizador para la reducción de azufre de producto que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio, y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.

34. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 14% de zinc en peso.

35. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 12% de itrio en peso.

36. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende aproximadamente 1.5 a

129
129

aproximadamente 5% en peso de zinc y aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso de itrio.

37. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende además tierra rara.

38. Un método de acuerdo a la reivindicación 34 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende además tierra rara.

39. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende además lantana, ceria, o mezclas de éstos.

40. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende zeolita Y.

41. Un método de acuerdo a la reivindicación 36 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende zeolita Y que es un miembro seleccionado del grupo que consiste de zeolita Y de tierra rara, zeolita Y ultraestable, y zeolita Y de tierra rara calcinada.

42. Un método de acuerdo a la reivindicación 33 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende además matriz y opcionalmente ligador.

43. Un método de acuerdo a la reivindicación 39 en donde el catalizador para reducción de azufre de producto comprende arcilla y alúmina.

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference W9659-01	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/US2006/006795	International filing date (day/month/year) 24/02/2006	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 25/02/2005
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:

5. 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

6. With regard to the **drawings**,

- a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____
☐ 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

142
142

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J29/06 B01J29/08 C10G11/05 ADD. B01J29/16 B01J35/02		
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) B01J 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, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 542 116 A (BERTOLACINI ET AL) 17 September 1985 (1985-09-17) column 8, line 25 - line 67 column 9, line 41 - line 56 column 11, line 33 - line 40 column 16, line 43 - column 17, line 10	1-16, 24-43
X	US 3 804 780 A (WILSON R, US) 16 April 1974 (1974-04-16) column 5, line 73 column 6, line 36 - line 39 -/--	1-3, 5, 7-18, 24-26, 28-31, 33-35, 37-40, 42, 43
☒ 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. *8* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2006		Date of mailing of the international search report 24/07/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Besselmann, S

145
145

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud: 22) Fecha de solicitud: (30) Prioridad (31) Prioridad (32) Fecha (33) País 60/656,461 25/02/2005 US	(51) Int Cl: B01J 029/006 (71) Solicitante(s) W.R. GRACE & CO.-CONN. (72) Inventor(es) RUIZHONG HU RICHARD FRANKLIN WORMSBECHER (74) Apoderado: EMILIO FERRERO		
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 25/09/2007 (86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT Fecha de presentación de la solicitud: 24/02/2006 No. de solicitud PCT/US2006/006795	(87) Publicación internacional Fecha: 31/08/2006 N° publicación: WO 2006/091926 A1		
(54) Título: CATALIZADOR DE REDUCCION DE AZUFRE PARA GASOLINA PARA PROCESO DE CRAQUEO CATALITICO FLUIDO.			

Reivindicación(es):

1. Una composición de catalizador que comprende zeolita, itrio, y por lo menos un elemento seleccionado del grupo que consiste de zinc, magnesio y manganeso, en donde el itrio y el elemento están presentes como cationes.
2. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 14% en peso del elemento.
3. Un catalizador de acuerdo a la reivindicación 2 en donde el elemento es zinc.
4. Un catalizador de acuerdo a la reivindicación 2 en donde el elemento es magnesio, manganeso, o una combinación de éstos.
5. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 0.1 a aproximadamente 12% en peso de itrio.
6. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende aproximadamente 1.5 a aproximadamente 5% en peso de zinc y aproximadamente 0.5 a aproximadamente 5% en peso de itrio.
7. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además a tierra rara.
8. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 que comprende además tierra rara.
9. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además lantana, ceria, o mezclas de éstos.
10. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 que comprende además lantana, ceria, o una mezclas de éstos.
11. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 en donde la zeolita es zeolita Y.

12. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 11 en donde la zeolita Y es un miembro seleccionado del grupo que consiste de zeolita Y de tierra rara, zeolita Y ultraestable, y zeolita Y de tierra rara calcinada.
13. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende partículas fluidizables.
14. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 13 en donde el tamaño de partícula promedio de la composición está en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros.
15. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 que comprende además una matriz y opcionalmente un ligador.
16. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 14 que comprende arcilla y alúmina.
17. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 3 en donde el zinc está presente como un catión intercambiado sobre la zeolita.
18. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 5 en donde el itrio está presente como un catión intercambiado sobre la zeolita.
19. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 6 en donde el zinc y el itrio están presentes como cationes intercambiados sobre la zeolita.
20. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 19 que comprende partículas fluidizables.
21. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 20 en donde las partículas fluidizables tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 micrómetros.
22. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 21 que comprende además una matriz y opcionalmente un ligador.



No. 07-099689- -00000-0000

RECEIVED 2007-09-25 14:00:00
 DIRECCION GENERAL DE REGISTRO INDUSTRIAL
 BOGOTA, D.C.

Industria y Comercio
 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 ☐

Juan Navarro

Firma Responsable

Fecha Sept. 25/07.

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