



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Organización CSJ Ltda



Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones



PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

08-6737

21. EXPEDIENTE No.

54. TÍTULO

CATALIZADOR DE PENTASIL PARA OLEFINAS LIGERAS EN

UNIDADES CATALITICAS FLUIDIZADAS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

W. R. GRACE & CO-CONN

DOMICILIO

MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

C. C. 438,019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C.,

**Industria y Comercio**

SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-006737- -00000-0000

Fecha: 2008-01-24 16:35:22 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 121**FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL**

29 ene 2008

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 América Domicilio: Columbia, Maryland 21044-4098 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: <u>clientes@cavelier.com.</u> Domicilio: Bogotá, Colombia.	IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>438.019</u> T.P <u>31.929</u>
---	---	--

4 INVENTOR (ES) (72)	1. Wu-Cheng CHENG 6412 Tara Place, Ellicott City, Maryland 21042, Estados Unidos de América 3. Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY 5020 Walking Stick Road, #H, Ellicott City, Maryland 21043, Estados Unidos de América 5. Phillip S. DEITZ 2935 Ridge Road, Windsor Mill, Maryland 21244, Estados Unidos de América	2. Ranjit KUMAR 10308 Paddington Court, Clarksville, Maryland 21029, Estados Unidos de América 4. Michael Scott ZIEBARTH 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América
-----------------------------------	--	--

5 PCT (86)	Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2006/010721</u>	Fecha: <u>23 de marzo de 2006</u>
	Publicación Internacional No. <u>WO 2007/005075 A1</u>	Fecha: <u>11 de enero de 2007</u>

6 Título (54)	CATALIZADOR DE PENTASIL PARA OLEFINAS LIGERAS EN UNIDADES CATALÍTICAS FLUIDIZADAS
-------------------------	--

7 Clasificación Internacional (51)	<u>C10G 011/005</u>
--	---------------------

2

8 Prioridad SI☒ NO☐	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	US	29 de junio de 2005	60/694,945

9

Comprobante de pago No.: 08-1,688

Fecha: 8 de enero de 2008

10

Anexos:

☒

Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 501.000.oo.

☐

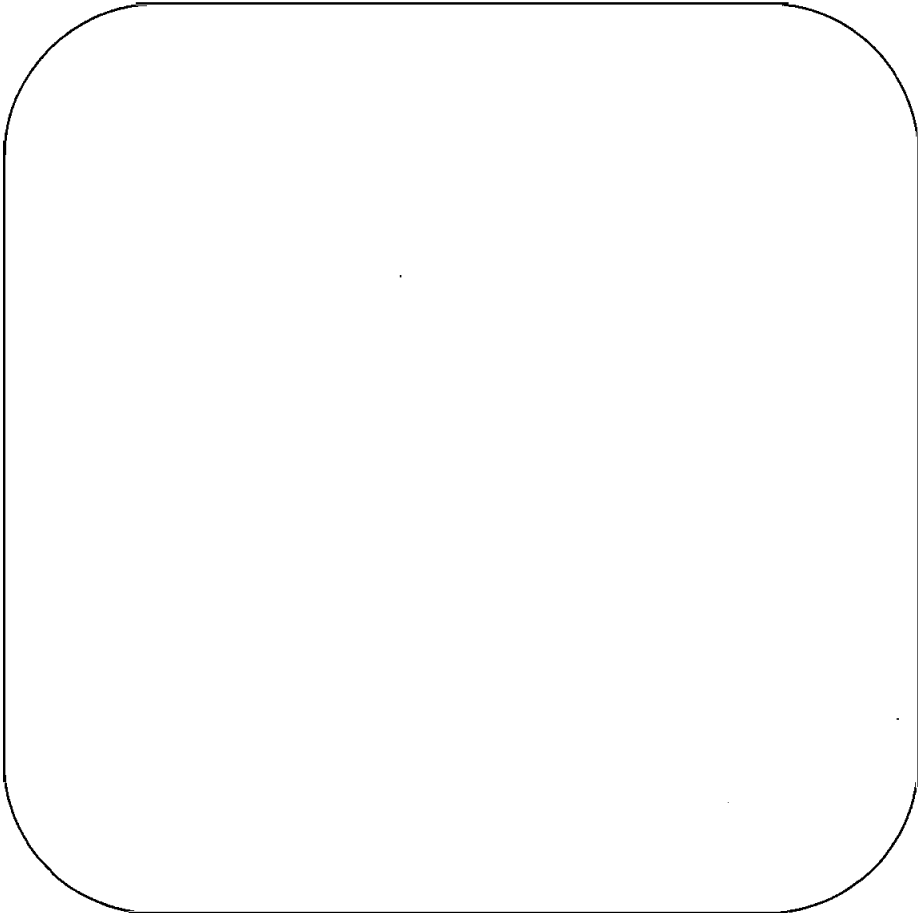
Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.

☒

Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.☒☒☐☒☒☐☐☐☐☐☐☐☒

11

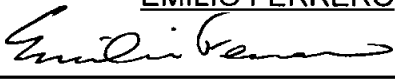
FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : 

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2007/005075 A1

Descripción:

· Páginas 33 en el idioma original

Páginas 46 en español

Reivindicaciones: Número (s) 39

Figuras: Número (s) 2

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

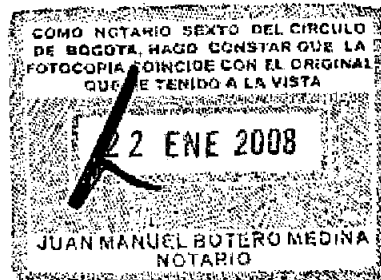
Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

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

Certified

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



10. Signature

John J. Willis

Secretary of State

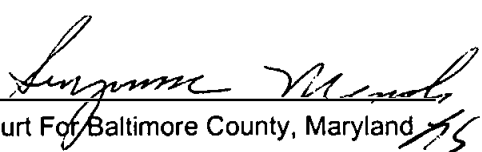
No. 86826

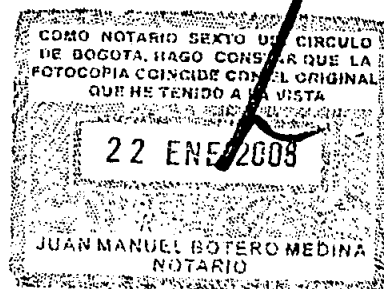


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

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


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



CAVELIER

ABOGADOS

EDIFICIO SISKI

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

181

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 representative through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second 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 of 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

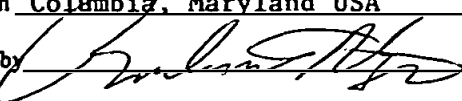
we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys and lawyers so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities (or persons) with or 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 mark slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetable 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 of the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ of mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal and administrative suits relating to those rights; actions and suits

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

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

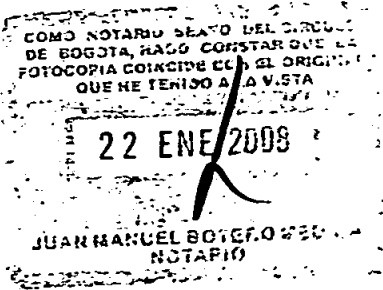
Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002

en/in Columbia, Maryland USA

por/by 

Assistant Secretary

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



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

A los 3 días del mes de Octubre
de 2002 ante mí, Notario Público o Funcionario Autorizado
de Baltimore County, Maryland
compareció(eron) personalmente Robert A. Maggio
a quien(es) yo 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

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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

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

Kimberly A. Sauter
Kimberly A. Sauter, Notary 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

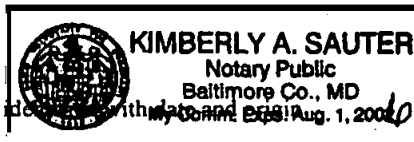
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney.

City Columbia

State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

1. Country:

This public document

2. has been signed by

3. acting in the capacity of

4. bears the seal/stamp of

Certified

5. at

6. the

7. by

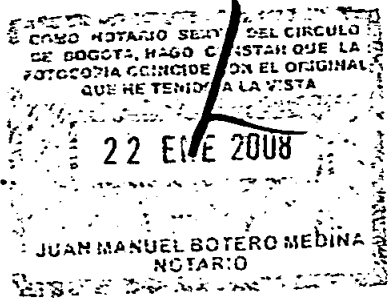
8. No.

9. Seal/stamp

10. Signature

.....

.....



9

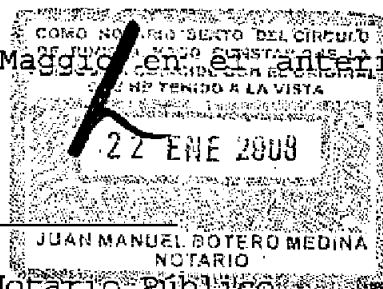
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

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

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

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

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello:

KIMBERLY A. SAUTER

Notario Público

Condado de Baltimore, MD.

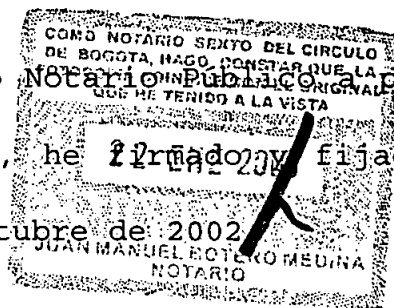
Mí Comisión vence el 1 de Agosto de 2004



Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

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

fue comisionado/nombrado y calificado como Notario Público a partir del 07/31/2002. En Testimonio de lo cual, he ~~firmado~~ fijado el sello del Tribunal al presente hoy 9 de octubre de 2002.



Firma Ilegible

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



SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

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

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por Suzanne Mensh

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

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

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland

6. el 9 de Octubre de 2002

7. por el Secretario de Estado de Maryland

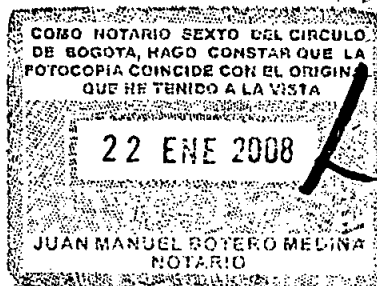
8. Sello:



10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado



No. 86826

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

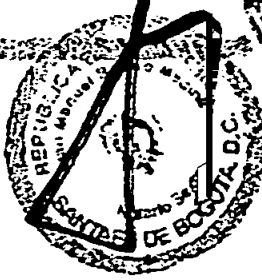
DVZ/ID-4317/WPCL002G/COLO 06032-708-002-8

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

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

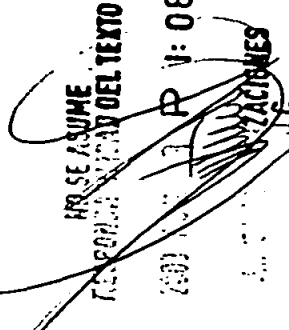
Diego Varga

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



NO SE ASUME RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 MAR 27 P 11:08



MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

D-2114543

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPEÑA LAS FUNCIONES INDICADAS

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

22 ENE 2008

JUAN MANUEL BOTERO REINA
NOTARIO



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 **27th day of December, 2007**
7. by The Secretary of State of Maryland
8. Seal



9. Signature

Dennis C. Rhuffe

Interim Secretary of State

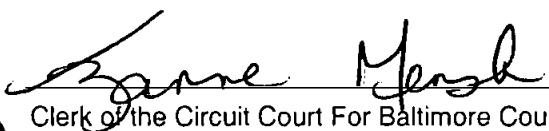
No. 209513

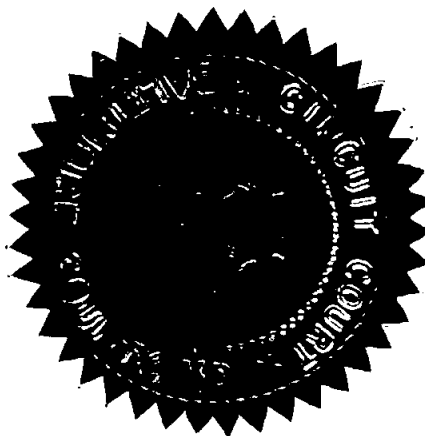


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

I, Suzanne Mensh, Clerk of the Circuit Court for Baltimore County, Maryland, a court of record, do hereby certify that **KIMBERLY A. SAUTER-BRAY** was a commissioned/appointed and qualified a Notary Public commencing on 07/28/2006. In Testimony

Whereof, I have hereunto set my hand and affixed the seal of the Court this 26th day of December, 2007.


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



CESION

Yo, (nosotros) abajo firmado (s)

domiciliado(s) en

declaro(amos) bajo juramento ser único(s) y verdadero(s) inventor(es)

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

constituida y existente de conformidad con las leyes de

domiciliada en

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

ASSIGNMENT

I (we), the undersigned

1. Wu-Cheng CHENG

2. Ranjit KUMAR

3. Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY

4. Michael Scott ZIEBARTH

5. Philip DEITZ

of

1- 6412 Tara Place, Ellicott City, Maryland 21042, United States of America

2- 10308 Paddington Court, Clarksville, Maryland 21029, United States of America

3 - 5020 Walking Stick Road, Apt H., Ellicott City, Maryland 21043, United States of America

4- 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, Maryland 21044, United States of America

5. - 2935 Ridge Road, Windsor Mill, Maryland 21244, United States of America

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

PENTASIL CATALYST FOR LIGHT OLEFINS IN FLUIDIZED CATALYTIC UNITS

state as well, that assign, without reservations or limitations in favour of W. R. GRACE & CO. - CONN.

a corporation constituted and existing in conformity with the laws of State of Connecticut, United States of America

domiciled in 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, United States of America

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

Dado y firmado hoy/Given and signed this November 28, 2007
en/in Columbia, Maryland USA

por/by _____

Firma/Signature Wu-Cheng CHENG
Wu-Cheng CHENG

Firma/Signature Ranjit KUMAR
Ranjit KUMAR

Firma/Signature Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY
Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY

Firma/Signature Michael Scott ZIEBARTH
Michael Scott ZIEBARTH

Firma/Signature Philip DEITZ
Philip DEITZ

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO)

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

compareció(eron) personalmente _____

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

NOTARIAL CERTIFICATION (INDIVIDUAL)

On this 28 day of November, 2007
200 7 before me, a Notary Public of BALTO: MD

Wu-Cheng CHENG, Ranjit KUMAR,
personally appeared Meenakshi Sundaram
KRISHNAMOORTHY, Michael Scott ZIEBARTH, and Philip
DEITZ

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

Kimberly A Sauter-Bray
KIMBERLY A. SAUTER-BRAY

Notary Public
Baltimore Co., MD
My Comm. Exps. 8-1-2010

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Certified

- 5. at 6. the
- 7. by

✓ TRADUCCIÓN OFICIAL No. 01.14/08a 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 mediante el cual 1. Wu-Cheng CHENG; 2. Ranjit KUMAR; 3. Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY; 4. Michael Scott ZIEBARTH; 5. Philip DEITZ, domiciliados en 1. 6412 Tara Place, Ellicott City, Maryland 21042, Estados Unidos de América; 2. 10308 Paddington Court, Clarksville, Maryland 21029, Estados Unidos de América; 3. 5020 Walking Stick Road, Apt. H., Ellicott City, Maryland 21043, Estados Unidos de América; 4. 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América; 5. 2935 Ridge Road, Windsor Mill, Maryland 21244, Estados Unidos de América; respectivamente, declaran ser únicos y verdaderos inventores de la invención "CATALIZADOR DE PENTASIL PARA OLEFINAS LIGERAS EN UNIDADES CATALÍTICAS FLUIDIZADAS" y declaran así mismo que ceden y transfieren sin limitación a favor de **W.R. GRACE & CO.-CONN.**, una sociedad constituida y existente de conformidad con las leyes del Estado de Connecticut, Estados Unidos de América y domiciliada en 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044-4098, Estados Unidos de América, todos los derechos inherentes a dicha invención y que la citada compañía queda facultada para solicitar a su nombre la patente correspondiente en la República de Colombia.

Dado y firmado el 28 de noviembre de 2007 en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América.

Firmas ilegibles de todos los inventores mencionados anteriormente.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL (INDIVIDUO) del 28 de noviembre de 2007 por medio de la cual se certifican las firmas de Wu-Cheng CHENG, Ranjit KUMAR, Meenakshi Sundaram KRISHNAMOORTHY, Michael Scott ZIEBARTH y

17

Philip DEITZ en el anterior documento y su capacidad legal para otorgarlo.

NOTARIO PÚBLICO Firma Ilegible

KIMBERLY A. SAUTER-BRAY
Notario Público
Condado de Baltimore, MD
Mí Comisión Vence 8-1-2010

Estado de Maryland, Condado de Baltimore, a saber:

Yo, Suzanne Mensh, Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore, Maryland, un tribunal de registro, por el presente certifico que KIMBERLY A. SAUTER-BRAY fue comisionada/nombrada y calificada como Notario Público a partir del 07/28/2006. En Testimonio de lo Cual, al presente he firmado y fijado el sello del Tribunal hoy 26 de Diciembre de 2007.

Firma Ilegible
Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Harford

SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland
Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América
Este documento público
2. ha sido firmado por **Suzanne Mensh**
3. actuando en calidad de **Secretario del Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore**
4. lleva el sello/estampilla del **Tribunal de Circuito para el Condado de Baltimore**

Certificado:

- 5. en Annapolis, Maryland
- 6. el 27 de diciembre de 2007
- 7. por el Secretario de Estado de Maryland
- 8. Sello:



- 10. Firma:
Firma ilegible
Secretario de Estado

No. 209513

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

DVZ\DVZ\ID-116226\WPCL002G\COLO 06032-841-017-4

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

712413
Diego Vargas
RESPONSABILIDAD
DEL TEXTO
COPIA DEL DOCUMENTO
DOCUMENTO DE EMPEÑO
AS FUNCIONES INDICADAS

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES
2008 ENE 15 A 11:24
Diego
JEFE DE LEGALIZACIONES
BOGOTA D.C.

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
11 January 2007 (11.01.2007)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2007/005075 A1

(51) International Patent Classification:
C10G 11/05 (2006.01) B01J 29/80 (2006.01)
B01J 29/46 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2006/010721

(22) International Filing Date: 23 March 2006 (23.03.2006)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/694,945 29 June 2005 (29.06.2005) US

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CHENG, Wu-
Cheng [US/US]; 6412 Tara Place, Ellicott City, Maryland
21042 (US). KUMAR, Ranjit [US/US]; 10308 Paddington
Court, Clarksville, Maryland 21029 (US). KRISH-
NAMOORTHY, Meenakshi Sundaram [IN/US]; 12071
Little Patuxent Parkway, Columbia, Maryland 21044
(US). ZIEBARTH, Michael Scott [US/US]; 5020 Walk-
ing Stick Road, #H, Ellicott City, Maryland 21043 (US).
DEITZ, Phillip S. [US/US]; 2935 Ridge Road, Windsor
Mill, Maryland 21244 (US).

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

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,

KG, 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).

Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted
a patent (Rule 4.17(ii)) for the following designations AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE,
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, 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, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO patent (BW, GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian
patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
patent (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 patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the
earlier application (Rule 4.17(iii)) for all designations

Published:

- with international search report

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

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

(57) Abstract: The catalyst of this invention is capable of enhancing light olefin, e.g., propylene, yields in fluidizable catalytic cracking (FCC) processes. The catalyst comprises (a) pentasil zeolite, (b) at least 5% by weight phosphorus (P₂O₅) based on particles containing the pentasil, and at least about 1% by weight iron oxide, as measured by Fe₂O₃, outside of the pentasil zeolite's framework. The catalyst is fluidizable and has an average particle size in the range of about 20 to about 200 microns. The catalyst composition can further comprise additional zeolite suitable for cracking hydrocarbons in a FCC process. The catalyst has been shown to be highly active compared to other catalysts and shows a high selectivity for propylene produced in an FCC process.

WO 2007/005075 A1

20

PENTASIL CATALYST FOR LIGHT OLEFINS
IN FLUIDIZED CATALYTIC UNITS

BACKGROUND

Field Of The Invention

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

Description Of Related Art

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

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

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

46000002

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

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

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

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

[0007] If a refinery is not interested in gasoline being the primary product, the refinery could very well select processes falling under option (c) above. In doing so, the refinery typically increases the reactor temperatures and catalyst to oil ratio of the process to overcrack the feed to small olefins. However in doing so, the refinery is usually forced to reduce the amount of conventional catalyst, e.g., Y zeolite, compared to typical FCC gasoline processes, and to replace Y zeolite with increased amounts of pentasil. This is due in large part to the hydrogen transfer properties of the Y zeolite, and the likelihood of increased saturation of olefins in the presence of Y zeolite. Running the process at the more severe conditions in the presence of Y zeolite also increases coke production and the problems associated with that. However, reducing the amount of conventional catalyst to address these issues means less catalyst that effectively cracks the feed into gasoline range molecules, and, accordingly, a refiner typically has to sacrifice gasoline yield when electing the option of more severe conditions to enhance olefin yields. See US 2005/0020867.

22

[0008] For a refinery that is interested in minimizing the loss of gasoline production from its FCC unit, and is also interested in optimizing its production of light olefins to capture value associated with the aforementioned demand for propylene, the refinery often adopts option (b) for incorporation with its conventional large pore FCC catalyst. See US Patent 5,997,728 wherein ZSM-5 is employed in combination with conventional Y zeolite cracking catalyst at certain levels to maximize production of light olefins while preserving gasoline production. Generally speaking, such attempts typically mean adding more ZSM-5-based additive to increase, e.g., propylene, production. Such attempts, however, have limited impact because the typical FCC unit's capability of processing increased propylene is restricted or otherwise determined by the wet gas compressor existing in the unit to process LPG being produced by the unit. Accordingly, the refinery will only increase the ZSM-5 content of the inventory to the point such that the anticipated amount of LPG production does not exceed the capacity limit of the refinery's wet gas compressor.

[0009] Accordingly, for those refiners running FCC units to produce light olefins, and especially those refiners that are also interested in producing gasoline as primary product from their FCC unit, it would be desirable to have a catalyst that enhances olefins selectivity, e.g., propylene selectivity, on a unit LPG basis, relative to the selectivity of existing pentasil catalysts.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0010] A fluidizable catalyst composition that produces gasoline in FCC processes, as well as increases olefins yields compared to other commercially available catalysts comprises:

- (a) pentasil zeolite having a silica/alumina framework,
- (b) at least five percent by weight phosphorus (as P_2O_5), and
- (c) at least about 1% iron oxide present (as Fe_2O_3) outside the pentasil framework,

wherein the percentages of phosphorus and iron oxide are based on amount of particles containing the pentasil zeolite and the composition has an average particle size in the range of about 20 to about 200 microns. The catalyst composition of this

invention preferably comprises at least about 8% by weight phosphorus, and even more preferably at least about 10% by weight phosphorus. The iron oxide is preferably in an amount ranging from about 1 to about 10%. It has been found that catalyst comprising phosphorus in the above amounts in combination with iron oxide located outside the pentasil's framework, e.g., added iron located in the catalyst particle's matrix, produce enhanced yields of olefins in FCC, as well as produces acceptable gasoline yields from the FCC process, especially when the invention is combined with catalyst containing additional zeolites such as Y zeolite, preferably at levels of additional zeolite of about 15% or greater.

[0011] Accordingly the invention also comprises an inventive catalytic cracking process, wherein the process comprises

- (a) introducing a hydrocarbon feedstock into a reaction zone of a catalytic cracking unit comprised of a reaction zone, stripping zone, and a regeneration zone, which feedstock is characterized as having an initial boiling point from about 120°C with end points up to about 850°C;
- (b) catalytically cracking said feedstock in said reaction zone at a temperature from about 400°C to about 700°C, by causing the feedstock to be in contact with a fluidizable cracking catalyst comprising:
 - (i) pentasil zeolite having a silica/alumina framework,
 - (ii) at least five percent by weight phosphorus (as P_2O_5), and
 - (iii) at least about 1% iron oxide (Fe_2O_3) present outside the pentasil's framework;wherein the percentages of phosphorus and iron oxide are based on the amount of particles containing the pentasil zeolite;
- (c) stripping recovered used catalyst particles with a stripping fluid in a stripping zone to remove therefrom some hydrocarbonaceous material;
- (d) recovering stripped hydrocarbonaceous material from the stripping zone and circulating stripped used catalyst particles

2A

- (e) to the regenerator or regeneration zone; and regenerating said cracking catalyst in a regeneration zone by burning-off a substantial amount of coke on said catalyst, and with any added fuel component to maintain the regenerated catalyst at a temperature which will maintain the catalytic cracking reactor at a temperature from about 400°C to about 700°C; and
- (f) recycling said regenerated hot catalyst to the reaction zone.

[0012] When combining the aforementioned pentasil zeolite in combination with an additional zeolite-containing cracking catalyst, the aforementioned cracking process produces enhanced yields of propylene under typical FCC conditions, and the selectivity of propylene, defined as the propylene yield per unit of LPG, is greater than the selectivity from processes using other pentasil-based catalysts.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

[0013] FIG. 1 shows propylene yield of the invention (Catalyst R) versus conversion compared to yields from ZSM-5-containing catalyst having less than 1% by weight iron oxide (Catalyst Q).

[0014] FIG. 2 shows propylene selectivity of the invention (Catalyst R) as defined by propylene yield versus LPG yield compared to the selectivity from ZSM-5-containing catalyst having less than 1% by weight iron oxide at constant conversion (Catalyst Q).

DETAILED DESCRIPTION

[0015] The present invention should be in a form capable of being maintained within a FCCU. FCC catalysts typically contain zeolite, which is a fine porous powdery material composed of the oxides of silicon and aluminum in a crystalline framework. In certain instances other elements may also be present in small amounts. The zeolites are typically incorporated into matrix and/or binder and particulated. When the particulate is aerated with gas, the particulated catalytic material attains a fluid-like state that allows it to behave like a liquid. This property permits the catalyst to have enhanced contact with the hydrocarbon feedstock to the FCCU and to be

circulated between the reactor and the other units of the overall process (e.g., regenerator). Hence, the term "fluid" has been adopted by the industry to describe this material.

Pentasil

[0016] The pentasils suitable for this invention comprise those zeolite structures having a five-membered ring in the structure's framework. The framework comprises silica and alumina in tetrahedral coordination. In preferred embodiments the catalyst composition of this invention comprises one or more pentasils having an X-ray diffraction pattern of ZSM-5 or ZSM-11. Suitable pentasils include those described in U.S. Patent 5,380,690, the contents incorporated by reference. Commercially available synthetic shape selective zeolites are also suitable.

[0017] The preferred pentasils generally have a Constraint Index of 1-12. Details of the Constraint Index test are provided in *J. Catalysis*, 67, 218-222 (1981) and in U.S. Pat. No. 4,711,710 both of which are incorporated herein by reference. Such pentasils are exemplified by intermediate pore zeolites, e.g., those zeolites having pore sizes of from about 4 to about 7 Angstroms. ZSM-5 (U.S. Pat. No. 3,702,886 and Re.29,948) and ZSM-11 (U.S. Pat. No. 3,709,979) are preferred. Methods for preparing these synthetic pentasils are well known in the art. The preferred embodiments of pentasil have relatively low silica to alumina molar ratios ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), e.g., less than 100:1, preferably less than 50:1. A preferred embodiment of this invention has a silica to alumina ratio less than 30:1. The pentasil may also be exchanged with metal cations. Suitable metals include those metal dopants described in US 2004/011029 the contents of which are incorporated by reference. Briefly these metals can be alkaline earth metals, transition metals, rare earth metals, phosphorus, boron, noble metals and combinations thereof.

[0018] The pentasil is generally present in amounts sufficient to enhance the olefin yields compared to conventional cracking zeolite-based catalysts that do not contain such pentasils. Generally, the invention comprises pentasil in a range of about 0.1% to about 70% of the catalyst composition. In certain embodiments where maximum propylene is desired, it is preferable to have a pentasil content such that the ratio of pentasil to any conventional cracking zeolite-based catalyst present is at least

0.25. A catalyst composition containing significant amounts of both conventional zeolite catalyst and pentasil can provide enhanced olefin yields, especially when the catalyst also comprises rare earth and matrix surface area. Certain preferred embodiments of the invention comprise about 0.25% to about 35% by weight pentasil, and more typically the pentasil content is in the range of about 0.5 to about 20% by weight of the catalyst composition.

Phosphorus

[0019] The phosphorus employed in this invention is selected to stabilize the pentasil. It is measured as P_2O_5 . Without being held to a particular theory, it is believed that the phosphorus reacts with the pentasil's alumina acidic sites, thereby stabilizing the site with respect to any dealumination that can occur during use under typical FCC conditions or under even more severe conditions. The phosphorus therefore stabilizes the pentasil's activity with respect to converting molecules in the gasoline range and thereby enhances the olefin yields in an FCC process. The phosphorus can be added to the pentasil prior to forming catalyst particles containing the pentasil. Phosphorus-containing compounds suitable as a source of phosphorus for this invention include phosphoric acid (H_3PO_4), phosphorous acid (H_3PO_3), salts of phosphoric acid, salts of phosphorous acid and mixtures thereof. Ammonium salts such as monoammonium phosphate $(NH_4)H_2PO_4$, diammonium phosphate $(NH_4)_2HPO_4$, monoammonium phosphite $(NH_4)H_2PO_3$, diammonium phosphite $(NH_4)_2HPO_3$, and mixtures thereof can also be used. Other suitable phosphorous compounds are described in WO 98/41595, the contents of which are incorporated herein by reference. Those compounds include phosphines, phosphonic acid, phosphonates and the like.

[0020] The phosphorous is added in amounts during manufacture of the invention such that, on the basis of the particles containing the pentasil, the amount of phosphorus can range from about 5 to 24% by weight, preferably at least 8%, and more preferably at least 10% by weight.

27

Iron Oxide

[0021] The iron is present in the invention in amounts of at least 1% by weight of the pentasil-containing particles present in the invention. It is preferable for typical applications of the invention for the catalyst composition to comprise about 1 to about 10% iron oxide.

[0022] The iron referred to above is iron that is outside of the pentasil framework. By "outside the pentasil framework" it is meant iron that is outside of a coordinate of the silica/alumina tetrahedral structure. In other words, the iron mentioned above is separate from and in addition to any iron present within the pentasil's structural framework. The iron of this invention, however, can include iron associated with an acid site of the framework, e.g., as a cation exchanged onto the site.

[0023] The iron of this invention is therefore typically found in the catalyst matrix or binder, as well as found within the pore structure of the pentasil. Indeed, the iron is generally iron that is separately added to and in combination with the other raw materials used to make the invention. While the iron is described herein as an iron oxide (i.e., Fe_2O_3), it is further believed that the iron in the composition can exist in other forms, such as iron phosphate. The actual form however does depend on how the iron is introduced to the catalyst invention. For example, the iron can be in the form of iron oxide in embodiments where iron is added as an insoluble iron oxide. On the other hand, if the iron is added as a water soluble salt, the iron may react with an anion to form, e.g., iron phosphate, when a ferric halide is added to a spray drier feed mixture containing phosphoric acid. Nevertheless, iron oxide has been selected to reflect the iron portion of the invention in large part because analytical methods typically used in the industry to measure the content of iron and other metals typically report their results in terms of their oxide.

Optional Components

[0024] The catalyst composition also preferably contains matrix, which is typically an inorganic oxide that has activity with respect to modifying the product of the FCC process, and in particular, activity to produce gasoline range olefinic molecules, upon which the pentasils described above can act. Inorganic oxides

suitable as matrix include, but are not limited to, non-zeolitic inorganic oxides, such as silica, alumina, silica-alumina, magnesia, boria, titania, zirconia and mixtures thereof. The matrices may include one or more of various known clays, such as montmorillonite, kaolin, halloysite, bentonite, attapulgite, and the like. See U.S. Pat. No. 3,867,308; U.S. Pat. No. 3,957,689 and U.S. Pat. No. 4,458,023. Other suitable clays include those that are leached by acid or base to increase the clay's surface area, e.g., increasing the clay's surface area to about 50 to about 350 m²/g as measured by BET. See U.S. Patent No. 4,843,052 (acid leached clays). The matrix component may be present in the catalyst in amounts ranging from 0 to about 60 weight percent. In certain embodiments, alumina is used and can comprise from about 10 to about 50 weight percent of the total catalyst composition.

[0025] Suitable matrices also include iron-containing clays, sometimes referred to as hard kaolin clays or "gray" clay. The latter term is sometimes used because these hard kaolin clays have a gray tinge or coloration. See US Patent 6,696,378. Hard kaolin clays are reported to have significant iron content, usually from about 0.6 to about 1 weight percent of Fe₂O₃. In embodiments containing gray clays, the iron content therein can be included as part of the iron oxide employed to make this invention. Given the amount of iron typically used in the invention, however, and the fact the iron in these clays is in a form that is not readily reactive, it would be preferred to employ additional sources of iron to make the invention when using such clays.

[0026] The matrix is usually provided and incorporated into the catalyst when formulating the catalyst as particles. When preparing the composition from a blend of pentasil-containing particles and additional zeolites, e.g., Y-type zeolite-containing particles, the matrix is added to one or both sets of particles. It is preferable to select a matrix that provides a surface area of at least about 25 m²/g, preferably 45 to 130 m²/g. Matrix surface area can be measured by employing a t-plot analysis based on ASTM 4365-95. It is particularly preferred that the particles containing the additional zeolite comprise the aforementioned high surface area matrix. The total surface area of the catalyst composition is generally at least about 130 m²/g, either fresh or as treated at 816°C [1500°F] for four hours at 100% steam. Total surface area can be measured using BET.

[0027] Suitable materials for optional binders include inorganic oxides, such as alumina, silica, silica alumina, aluminum phosphate, as well as other metal-based phosphates known in the art. Aluminum chlorohydrate may also be used as a binder. When using metal phosphate binders other than aluminum phosphate, the metal can be selected from the group consisting of Group IIA metals, lanthanide series metals, including scandium, yttrium, lanthanum, and transition metals. In certain embodiments Group VIII metal phosphates are suitable. A method for making metal phosphates is known to those skilled in the art and described in pending U.S. Patent Application 10/817,069, filed April 2, 2004, the contents of which are incorporated by reference. Suitable aluminum phosphate binders are disclosed in U.S. Patents 5,194,412 and 5,286,369.

Preparation

[0028] Methods for preparing the invention include, but are not necessarily limited to, the following general processes.

- (1) Ion exchange or impregnate a selected pentasil with iron, and then incorporating the ion exchanged or impregnated zeolite into the optional components mentioned earlier and form a catalyst therefrom.
- (2) Combining an iron source with pentasil and optional components simultaneously and then form the desired catalyst.
- (3) Manufacturing a pentasil-containing catalyst in a conventional manner, e.g., forming a pentasil catalyst comprising the pentasil and optional components mentioned earlier, and then subjecting the formed catalyst particles to ion exchange to include iron.
- (4) Preparing a conventional catalyst as mentioned in (3), except impregnate the catalyst particle, e.g., via incipient wetness, with iron.

[0029] 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 pentasil 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 200 microns, preferably 20 to about 100 microns, and the resulting catalyst particulate is then processed under conventional conditions.

[0030] The source of iron in any of the above methods can be in the form of an iron salt, and includes, but is not limited to iron (ferrous or ferric or both) halides such as chlorides, fluorides, bromides, and iodides. Iron carbonate, sulfate, phosphates, nitrates and acetates are also suitable sources of iron. The source of the iron is preferably aqueous-based, and iron can be present in the exchange solution at concentrations of about 1 to about 30%. When incorporating the iron via an exchange method, it is usually preferable to conduct the exchange such that at least 15% of the exchange sites present on the zeolite are exchanged with iron cations. The iron can also be incorporated through solid state exchange methods.

[0031] When impregnating the pentasil or pentasil-containing catalyst using method (1) or method (4), an iron source, usually in aqueous solution, is added to pentasil powder or catalyst particles until incipient wetness. The concentrations of iron for typical impregnation baths are in the range of 0.5 to 20%.

[0032] The source of iron for methods (1) and (2) can also be forms of iron such as iron oxide (ferrous or ferric), wherein such sources are not necessarily soluble, and/or the solubility of which depends on the pH of the media to which the iron source is added. As is shown later below in the examples, even in the event a relatively insoluble iron oxide is employed to make the invention, propylene selectivity advantages are obtained.

[0033] As mentioned earlier, one of the aforementioned optional components may contain iron and such materials thereby can serve as a source of iron, either as a primary or supplemental source. One such material is the iron-containing kaolin clay mentioned above.

[0034] In the instance that matrix and binder are included, these materials are added to the pentasil mixture as dispersions, solids, and/or solutions. A suitable clay matrix comprises kaolin. Suitable dispersible sols include alumina sols and silica sols known in the art. Suitable alumina sols are those prepared by peptizing alumina using strong acid. 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 chlorohydrol, 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.

[0035] The catalyst composition preferably has an attrition resistance suitable to withstand conditions typically found in FCC processes. Preparing catalysts to have such properties is known in the art and measurement of this property is often made using the Davison Attrition Index. To determine the Davison Attrition Index (DI) of the invention 7.0 cc of sample catalyst is screened to remove particles in the 0 to 20 micron range. Those remaining particles are then contacted in a hardened steel jet cup having a precision bored orifice through which an air jet of humidified (60%) air is passed at 21 liter/minute for 1 hour. The DI is defined as the percent of 0-20 micron fines generated during the test relative to the amount of >20 micron material initially present, i.e., the formula below.

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

[0036] The lower the DI number, the more attrition resistant is the catalyst. Commercially acceptable attrition resistance is indicated by a DI of less than about 20, preferably less than 10, and most preferably less than 5.

[0037] Once the pentasil-containing catalyst of the invention is prepared, the invention can be used to make up 100% of a catalyst inventory, or it can be added to a catalyst inventory as an additive, e.g., as an "olefins additive", or it can be combined with additional zeolite-based cracking catalyst to form a primary cracking catalyst. In general, the pentasil containing catalyst particles can comprise 0.5 to about 80%, preferably about 1 to about 60%, and preferably about 1 to about 30% by weight of the total catalyst inventory.

Additional Zeolite-Based Cracking Catalyst

[0038] The aforementioned, additional zeolite-based cracking catalyst can be any zeolite having catalytic activity in a hydrocarbon conversion process. Zeolites suitable for cracking hydrocarbons in a FCC process are particularly preferred.

Typically, the zeolite will have a large pore size characterized by a pore structure with an opening of at least 0.7 nm.

[0039] Suitable large pore zeolites comprise crystalline aluminosilicate 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. 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.

[0040] 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. The additional zeolite based cracking catalyst can also be formed from clay microspheres that have been "zeolitized" *in situ* to form zeolite Y. Briefly, the zeolite Y is formed from calcined clay microspheres by contacting the microspheres to caustic solution at 180°F (82°C) "Commercial Preparation and Characterization of FCC Catalysts", Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, p. 120 (1993).

[0041] Rare earth exchanged zeolites that can be 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 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.

[0042] The unit cell size of a preferred fresh Y-zeolite is about 24.35 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.

[0043] The unit cell size value of a Y 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 Y 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 24.24 to 24.50Å, and more preferably from 24.24 to 24.40Å.

[0044] In general, the amount of additional zeolite-based cracking catalyst is in an amount sufficient to produce molecules in the gasoline range. For example, this invention can comprise about 15 to about 75% by weight additional zeolite, e.g., Y-type zeolite, with specific amounts depending on amount of activity desired. More typical embodiments comprise about 15 to about 60%, and even more typical embodiments comprise about 20 to about 45% additional zeolite-based cracking catalyst. Generally increasing the amount of, for example, Y zeolite, enhances gasoline yield, which in turn provides molecules for the pentasil to convert into olefins. In certain embodiments the invention contains additional zeolite in amounts such that gasoline produced by the additional zeolite is cracked further by the zeolite into olefins.

[0045] Although not preferred, the pentasil and additional zeolite-based cracking catalyst can be prepared to be in the same particle, also known as an integral catalyst particle. To prepare integral catalyst, matrix can be added to a blend of pentasil zeolite and Y-type zeolite at concentrations described earlier and the matrix/zeolite mixture is then spray dried to form particles in which both zeolites have become integrated. Another integrated embodiment could comprise incorporating separately prepared pentasil or Y-type zeolite particles into a spray drier feed for the other. In general, integral catalysts can exhibit reduced activity compared to a combination of separately prepared catalysts, and therefore are not typically preferred.

[0046] When making integrated particles it is sometimes desirable to minimize the contact that the additional zeolite-based catalyst has with phosphorus, e.g., when the additional zeolite is zeolite Y. Zeolite Y, for example, can be deactivated when contacted with increased levels of phosphorus. When preparing such embodiments, it is therefore generally preferred to stabilize the pentasil with phosphorus prior to incorporating it with the additional zeolite-based catalyst. In doing so, less amounts of phosphorus can be employed to make the final catalyst and such embodiments can generally contain 0.01 to no more than about 5% by weight phosphorus (P_2O_5) based on the total weight of the integrated catalyst.

FCC Processes

[0047] The catalyst of this invention is particularly suitable for use in conventional FCC processes where hydrocarbon feedstocks are cracked into lower molecular weight compounds, i.e., gasoline, in the absence of added hydrogen. Typical FCC processes entail cracking a hydrocarbon feedstock in a cracking reactor unit (FCCU) or reactor stage in the presence of fluid cracking catalyst particles to produce liquid and gaseous product streams. The product streams are removed and the catalyst particles are subsequently passed to a regenerator stage where the particles are regenerated by exposure to an oxidizing atmosphere to remove contaminant. The regenerated particles are then circulated back to the cracking zone to catalyze further hydrocarbon cracking. In this manner, an inventory of catalyst particles is circulated between the cracking stage and the regenerator stage during the overall cracking process.

35

[0048] The catalyst of this invention can be added to the FCCU without changing the mode of operating the aforementioned process. The catalyst may be added directly to the cracking stage, to the regeneration stage of the cracking apparatus or at any other suitable point. The catalyst may be added to the circulating catalyst particle inventory while the cracking process is underway or they may be present in the inventory at the start-up of the FCC operation. As an example, the compositions of this invention can be added to a FCCU when replacing existing equilibrium catalyst inventory with fresh catalyst. The replacement of equilibrium zeolite catalyst by fresh catalyst is normally done on a cost versus activity basis. The refiner usually balances the cost of introducing new catalyst to the inventory with respect to the production of desired hydrocarbon product fractions. Under FCCU reactor conditions carbocation reactions occur to cause molecular size reduction of the petroleum hydrocarbon feedstock introduced into the reactor. As fresh catalyst equilibrates within an FCCU, it is exposed to various conditions, such as the deposition of feedstock contaminants produced during that reaction and severe regeneration operating conditions. Thus, equilibrium catalysts may contain high levels of metal contaminants, exhibit somewhat lower activity, have lower aluminum atom content in the zeolite framework and have different physical properties than fresh catalyst. In normal operation, refiners withdraw small amount of the equilibrium catalyst from the regenerators and replace it with fresh catalyst to control the quality (e.g., its activity and metal content) of the circulating catalyst inventory.

[0049] When using this invention, a FCC unit can be run using conventional conditions, wherein the reaction temperatures range from about 400° to 700°C with regeneration occurring at temperatures of from about 500° to 900°C. The particular conditions depend on the petroleum feedstock being treated, the product streams desired and other conditions well known to refiners. For example, lighter feedstock can be cracked at lower temperatures. The catalyst (i.e., inventory) is circulated through the unit in a continuous manner between catalytic cracking reaction and regeneration while maintaining the equilibrium catalyst in the reactor. Certain embodiments of the invention have been shown to be effective in units operating at somewhat severe conditions.

36

[0050] The invention can be used in other cracking processes that employ pentasil-containing catalysts. While designed for use in FCC processes conducted at conventional conditions, the invention can be used in other sometimes much more severe operations. These processes include those known as Deep Catalytic Cracking (DCC), catalytic pyrolysis process (CPP), and Ultra Catalytic Cracking (UCC). Conditions for these processes, and typical FCC conditions, are listed in the table below.

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

*NR= not reported

[0051] Those of ordinary skill in the art are familiar as to when such processes can be used with the invention. When the invention is used in such processes, certain modifications to the invention may be required, e.g., activity and attrition may require alteration, in order to optimize the compositions' effectiveness in those processes. Such modifications are known to those skilled in the art.

[0052] The invention can be used to crack a variety of hydrocarbon feedstocks. Typical feedstocks include in whole or in part, a gas oil (e.g., light, medium, or heavy gas oil) having an initial boiling point above about 120°C [250°F], a 50% point of at least about 315°C [600°F], and an end point up to about 850°C [1562°F]. The feedstock may also include deep cut gas oil, vacuum gas oil, thermal oil, residual oil, cycle stock, whole top crude, tar sand oil, shale oil, synthetic fuel, heavy hydrocarbon fractions derived from the destructive hydrogenation of coal, tar, pitches, asphalts, hydrotreated feedstocks derived from any of the foregoing, and the like. As will be recognized, the distillation of higher boiling petroleum fractions above about 400°C must be carried out under vacuum in order to avoid thermal cracking. The boiling temperatures utilized herein are expressed in terms of convenience of the boiling point

37

corrected to atmospheric pressure. Even high metal content resids or deeper cut gas oils having an end point of up to about 700°C can be cracked using the invention.

[0053] While improvement in propylene yields vary with feedstock and FCC conditions, employing the invention in conventionally run FCC units running on typical feedstock and at 75% conversion can result in improved propylene yield of at least 0.1% based on feedstock, preferably at least 3% and most preferably at least 7% compared to processes using catalyst that does not contain the invention. LPG yields from processes using the invention can be at least 0.1% by weight of feedstock, preferably at least 5% and most preferably at least about 12% by weight higher compared to processes using catalyst that does not contain the invention. More unexpectedly the invention is more selective for propylene than other catalysts. The invention has been shown to increase selectivity of propylene, defined as propylene yield per unit LPG by at least 2% relative to a catalyst that does not contain the invention, thereby allowing a refinery with a given LPG capacity for its wet gas compressor an option to increase propylene production without adding another compressor. These yields can therefore be achieved without significantly increasing capital expenditure to modify a conventional FCC unit, nor require running the unit at extremely severe conditions. The aforementioned yield data is based on tests run on a Davison Circulating Riser, the operating conditions of which are described later below.

[0054] To further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given. The examples are given for illustrative purposes only and are not meant to be a limitation on the claims appended hereto. It should be understood that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0055] All parts and percentages in the examples, as well as the remainder of the specification, which refers to solid compositions or concentrations, are by weight unless otherwise specified. However, all parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification referring to gas compositions are molar or by volume unless otherwise specified.

[0056] Further, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions,

physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range so recited.

[0057] The following is a list of definitions for abbreviations appearing in the examples below

- [0058] ABD means average bulk density.
- [0059] wt. means weight.
- [0060] cc means cubic centimeter.
- [0061] g means gram.
- [0062] APS means average particle size.
- [0063] DI means Davison Index as defined earlier.
- [0064] LPG means liquefied petroleum gas.
- [0065] L means liter.
- [0066] min means minute.
- [0067] API Gravity means American Petroleum Institute Gravity.
- [0068] K Factor means the UOP Watson K Factor.
- [0069] RON means Research Octane Number.
- [0070] LCO means light cycle oil.
- [0071] MON means Motor Octane Number.
- [0072] FBP means final boiling point.
- [0073] IBP means initial boiling point.
- [0074] Re means rare earth

EXAMPLES

Example 1 (Base)

[0075] A ZSM-5 catalyst was prepared as follows. ZSM-5 (4000g dry basis) was slurried up in 12,000g of deionized water. To this slurry was added aluminum chlorohydrol (200 grams Al_2O_3 dry basis), 400g (dry basis) of Catapal-B™ alumina, 4200g (dry basis) of kaolin clay and 1200g of P_2O_5 from concentrated (85%) H_3PO_4 . The slurry was mixed in a high shear mixer, milled in a 4L Drais media mill at 1 L/min and then spray dried. The Bowen spray dryer was operated at a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The spray dried catalyst was calcined for

40 minutes at 593°C. This sample is designated Catalyst A and its properties are shown in Table 1.

Example 2 (1% Fe₂O₃)

[0076] A 1wt% Fe₂O₃ containing ZSM-5 catalyst was prepared as follows. Fe₂O₃ powder (50g) was slurried up in 5430g of deionized water. To this mixture was added 600g of P₂O₅ from concentrated (85%) H₃PO₄, 2000g (dry basis) of ZSM-5, 100g Al₂O₃ (dry basis) from aluminum chlorohydrol, 200g (dry basis) of Catapal B alumina and 2050 g (dry basis) of kaolin clay. The slurry was mixed in a high shear mixer, milled in a 4L Drais media mill at 1 L/min and then spray dried. The Bowen spray dryer utilized a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The spray dried catalyst was calcined for 40 minutes at 593°C. This sample is designated Catalyst B and its properties are shown in Table 1.

Example 3 (10% Fe₂O₃)

[0077] Catalyst C, with 10wt% Fe₂O₃, was prepared in the same manner as Example 2 with the exception that 500 grams of Fe₂O₃ powder was used and the amount of kaolin clay was lowered to 1600g. The properties of Catalyst C are shown in Table 1.

Example 4

[0078] The catalysts in Examples 1-3 were tested in an ACE unit to determine their relative activities for producing propylene and LPG. The catalysts were steam deactivated for 24 hours at 816°C, 100% steam and blended at a 5% by weight level with a zeolite Y-containing AuroraTM cracking catalyst (available from W.R. Grace & Co.-Conn.), which had been separately steamed for 4 hours at 816°C [1500°F], 100% steam. The catalysts blends were tested in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit at 527°C. Several runs were carried out for each catalyst using catalyst to oil ratios of between 3 and 10. The catalyst to oil ratio was varied by changing the catalyst weight and keeping the feed weight constant. The feed weight utilized for each run was 1.5g and the feed injection rate was 3.0 g/minute. The properties of the feed are shown in Table 4. The interpolated propylene and LPG

yields for the catalyst blend at a constant conversion of 77% are shown in Table 1. As can be seen, the invention (Catalysts B and C) containing added iron oxide increased the production of propylene and LPG relative to the base Catalyst A.

Table 1

Analysis	Base Catalyst A	Catalyst B	Catalyst C
Al ₂ O ₃ , wt%	25.2	25.2	22.2
Na ₂ O, wt%	0.1	0.17	0.12
P ₂ O ₅ , wt%	12.15	11.87	11.93
Fe ₂ O ₃ , wt%	0.66	1.6	10.12
APS, micron	74	65	58
ABD, g/cc	0.68	0.70	0.72
DI	6	5	12
Surface Area, m ² /g	134	131	139
<u>24 Hrs. @ 816°C [1500°F] 100% Steam</u>			
Conversion = 77%			
Wt% Propylene	7.28	7.44	8.30
Wt% LPG	21.43	21.58	23.23

Example 5 (Base Catalyst)

[0079] A ZSM-5 catalyst was prepared by making a slurry of 1364 grams (1200 grams dried basis) of ZSM-5 and 171 grams (120 grams dry basis) of Catapal B alumina in water to 32 wt% solids. To the slurry was added 279 grams (60 grams dry basis) of aluminum chlorohydrol, 1482 grams (1260 grams dry basis) of kaolin clay and 578 grams of concentrated H₃PO₄. The slurry was milled in a 4-liter Drais media mill at 1.2 liters/min. and then spray dried. The Bowen spray dryer was operated with a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The spray dried catalyst was calcined for 2 hours at 593°C. The properties of Catalyst D are shown in Table 2.

41

Example 6 (2% Fe₂O₃ from FeCl₂)

[0080] Catalyst E, with 2wt% added Fe₂O₃, was prepared in the same manner as Example 5 with the exception that 149 grams of FeCl₂·4H₂O (60 grams Fe₂O₃ basis) was added to the slurry and the amount of kaolin clay was lowered to 1412 grams. The properties of Catalyst E are shown in Table 2.

Example 7 (4% Fe₂O₃ from FeCl₂)

[0081] Catalyst F, with 4wt% added Fe₂O₃, was prepared in the same manner as Example 5 with the exception that 299 grams of FeCl₂·4H₂O (120 grams Fe₂O₃ basis) was added to the slurry and the amount of kaolin clay was lowered to 1341 grams. The properties of Catalyst F are shown in Table 2.

Example 8

[0082] The catalysts in Examples 5-7 were tested in an ACE unit to determine their relative activities for producing propylene and LPG. The ZSM-5 catalysts were steam deactivated for 24 hours at 816°C, 100% steam and blended at 5% by weight with an AuroraTM cracking catalyst (available from W.R. Grace & Co.-Conn), which had been separately steamed for 4 hours at 816°C [1500°F], 100% steam. The catalyst blends were tested in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit at 527°C. Several runs were carried out for each catalyst using catalyst to oil ratios of between 3 and 10. The catalyst to oil ratio was varied by changing the catalyst weight and keeping the feed weight constant. The feed weight utilized for each run was 1.5g and the feed injection rate was 3.0 g/minute. The properties of the Feed are shown in Table 4. The interpolated propylene and LPG yields for the catalyst blends at a constant conversion of 77% are shown in Table 2. The data shows that the catalyst with added Fe₂O₃ (from FeCl₂) increased the production of propylene and LPG as compared to the base catalyst D.

92

Table 2

Analysis	Base Catalyst D	Catalyst E (2% Fe ₂ O ₃)	Catalyst F (4% Fe ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ , wt%	25.85	24.90	24.15
Na ₂ O, wt%	0.16	0.13	0.13
P ₂ O ₅ , wt%	11.96	12.12	12.18
Fe ₂ O ₃ , wt%	0.73	2.40	4.37
DI	8	6	4
ABD g/cc	0.68	0.71	0.74
Surface Area, m ² /g	136	140	144
APS, micron	86	75	81

24 Hour @ 816°C[1500°F], 100% Steam

Conversion = 77%

Wt% Propylene	7.29	7.85	7.76
Wt% LPG	21.44	22.49	22.13

Example 9

[0083] A 70% ZSM-5 catalyst containing iron was prepared as follows. ZSM-5 (5820g dry basis) was slurried up in water at 48% by weight solids. To the ZSM-5 slurry, 446g of Iron II chloride tetrahydrate was added. The slurry was mixed well and then spray dried in a Bowen spray dryer. The resulting product was calcined for 2 hours at 537°C. The product contained 2.8% Fe₂O₃. The calcined Fe₂O₃ containing ZSM-5 (1444g dry basis) was slurried in water with 80g (dry basis) Catapal B alumina, 176g (dry basis) Natka clay, 174g aluminum chlorohydrol (23% solids), and 494g of concentrated phosphoric acid. The slurry was mixed well and then milled in a 4L Drais media mill at 1 L/min. The slurry was spray dried in a Bowen spray dryer. The Bowen spray dryer was operated with a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The spray dried catalyst was calcined for 2 hours at 593°C. This catalyst is designated as Catalyst G. The properties are shown in Table 3.

93

Table 3

<u>Property</u>	<u>Catalyst G</u>
Surface Area	177 m ² /g
Surface Area-Zeolite	153 m ² /g
Surface Area-Matrix	25 m ² /g
Al ₂ O ₃	13.651 wt%
Fe ₂ O ₃	2.334 wt%
Na ₂ O	0.133 wt%
P ₂ O ₅	15 wt%

Example 10

[0084] Catalysts D and G were tested as blends with Aurora™ cracking catalyst, a commercially available FCC catalyst from W. R. Grace & Co.-Conn., in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit at 527°C. The Catalysts D and G were steam deactivated in a fluidized bed reactor for 24 hours at 816°C in a 100% steam atmosphere before they were blended at a 1wt% ZSM-5 level with steam deactivated Aurora cracking catalyst. Testing the catalysts at constant ZSM-5 level gives a normalized measurement of the activity of Catalyst D and G, which contain different levels of ZSM-5. The catalyst blends were tested in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit at 527°C. Several runs were carried out for each catalyst using catalyst to oil ratios of between 3 and 10. The catalyst to oil ratio was varied by changing the catalyst weight and keeping the feed weight constant. The feed weight utilized for each run was 1.5g and the feed injection rate was 3.0 g/minute. The ACE hydrocarbon yields were interpolated to constant conversion to compare the catalysts. The properties of the feed are shown in Table 4.

44

Table 4

API Gravity	25.5
K Factor	11.94
Sulfur	0.369
Total Nitrogen	0.12
Conradson Carbon	0.68

Simulated Distillation, Vol.%

IBP	153°C [307°F]
10%	319°C [607°F]
30%	393°C [740°F]
50%	437°C [818°F]
70%	484°C [904°F]
90%	556°C [1034°F]
FBP	680°C [1257°F]

[0085] The ACE data (Table 5) shows that Catalyst G, with more than 1% added iron, makes 25% more propylene than Catalyst D, which does not contain more than 1% added iron.

Table 5

	Base Catalyst	Catalyst D	Catalyst G
Conversion	76.00	76.00	76.00
Cat-to-Oil Ratio	6.76	6.42	5.90
Hydrogen, wt%	0.10	0.09	0.09
Total Dry Gas, wt%	4.28	4.01	4.01
Propylene, wt%	6.33	8.20	8.70
Total C3's, wt%	7.21	9.25	9.77
Total C4's, wt%	8.04	9.33	9.73
Total C4's, wt%	12.74	14.69	15.06
Total Wet Gas, wt%	24.23	27.95	28.85
C5+ Gasoline, wt%	48.73	45.09	44.38
RON	92.56	93.96	93.87
MON	80.76	81.62	81.62
LCO, wt%	18.07	18.38	18.38
Bottoms, wt%	5.93	5.62	5.62
Coke, wt%	3.04	2.96	2.77

95

Example 11

[0086] A series of 70% by weight ZSM-5-containing catalysts were prepared with a range of iron and phosphorus levels. The catalysts were all prepared by the following method. ZSM-5, aluminum chlorohydrate, Catapal B alumina, Natka clay, iron II chloride tetrahydrate, and phosphoric acid were slurried together in water at a 40-45% solids level. Catapal B and aluminum chlorohydrate provided 4 wt% (dry basis) and 2 wt% (dry basis), respectively, of total catalyst composition. The slurry was milled in a 4L Drais media mill at 1 L/min. and then spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dryer operated with a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The product was calcined for 2 hours at 537°C.

[0087] The formulations of the catalysts, prepared in this manner, are outlined below:

- (a) Catalyst H: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /12.1% P_2O_5
- (b) Catalyst I: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /13.1% P_2O_5
- (c) Catalyst J: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /14.1% P_2O_5
- (d) Catalyst K: 70% ZSM-5/2.5% Fe_2O_3 /12% P_2O_5
- (e) Catalyst L: 70% ZSM-5/2.5% Fe_2O_3 /13.5% P_2O_5
- (f) Catalyst M: 70% ZSM-5/2.5% Fe_2O_3 /15% P_2O_5
- (g) Catalyst N: 70% ZSM-5/4% Fe_2O_3 /13% P_2O_5
- (h) Catalyst O: 70% ZSM-5/4% Fe_2O_3 /14.5% P_2O_5
- (i) Catalyst P: 70% ZSM-5/4% Fe_2O_3 /16% P_2O_5

[0088] The properties of the catalysts are shown in Table 6.

98

Table 6

Property	Units	Catalyst H	Catalyst I	Catalyst J	Catalyst K	Catalyst L	Catalyst M	Catalyst N	Catalyst O	Catalyst P
Surface Area	m ² /g	265	235	223	256	236	220	252	234	220
Surface Area-Zeolite	m ² /g	221	206	191	221	206	198	214	208	195
Surface Area-Matrix	m ² /g	44	29	32	35	30	22	38	27	25
Al ₂ O ₃	wt%	14.704	13.449	13.613	13.534	13.219	12.473	12.283	12.403	11.465
Fe ₂ O ₃	wt%	1.338	1.209	1.301	2.607	2.659	2.649	3.994	4.151	4.12
Na ₂ O	wt%	0.155	0.147	0.14	0.137	0.133	0.125	0.141	0.14	0.119
P ₂ O ₅	wt%	10.426	12.443	14.061	11.361	13.002	14.717	12.796	13.668	15.546

47

Example 12

[0089] Catalysts D and H-P were tested as blends with Aurora™, a catalyst from W.R. Grace & Co.-Conn., in an ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit at 527°C. The ZSM-5 catalysts were steam deactivated in a fluidized bed reactor for 24 hours at 816°C in a 100% steam atmosphere before they were blended at a 2 wt% ZSM-5 level with steam deactivated Aurora™ catalyst. Testing the catalysts at constant ZSM-5 level gives a normalized measurement of the activity of Catalyst D and Catalysts H-P, which contain different levels of ZSM-5. The ACE runs were carried out as described in Example 3. The ACE data (Table 7) shows that Catalysts H-P, with more than 1% added iron, produce higher levels of propylene than those produced by Catalyst D, which does not contain more than 1% added iron.

48

Table 7

	Catalyst H	Catalyst I	Catalyst J	Catalyst K	Catalyst L	Catalyst M	Catalyst N	Catalyst O	Catalyst P	Catalyst D	Base Catalyst
Conversion, wt%	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
Cat-to-Oil Ratio	5.80	6.33	5.71	5.53	5.88	5.25	5.91	5.68	5.70	5.64	5.76
Hydrogen, wt%	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
Ethylene, wt%	0.62	0.77	0.68	0.65	0.75	0.80	0.70	0.67	0.88	0.61	0.49
Total Dry Gas, wt%	1.51	1.72	1.54	1.51	1.62	1.66	1.56	1.52	1.74	1.47	1.41
Propylene, wt%	7.72	8.73	8.22	7.80	8.33	8.76	7.93	7.98	9.08	7.60	4.83
Total C3's, wt%	8.65	10.18	9.23	8.76	9.41	9.82	8.94	8.92	10.24	8.53	5.57
Total C4's, wt%	9.42	9.71	9.36	9.18	9.29	9.43	8.99	9.27	9.51	9.15	7.31
Total C4's, wt%	14.58	15.56	14.70	14.33	14.85	14.77	14.35	14.27	15.20	14.24	11.76
LPG, wt%	23.23	25.74	23.93	23.09	24.26	24.59	23.29	23.19	25.44	22.77	17.33
Total Wet Gas, wt%	24.74	27.95	25.47	24.60	25.89	26.25	24.85	24.71	27.18	24.24	18.74
C5+ Gasoline, wt%	45.26	41.65	44.50	45.57	43.80	43.76	45.09	44.79	43.05	46.00	51.45
RON	93.64	93.66	93.89	93.70	93.82	93.76	93.66	93.68	93.73	93.73	92.10
MON	80.88	80.22	81.09	80.92	81.17	80.99	81.03	80.85	81.08	81.00	79.96
LCO, wt%	20.76	20.78	20.52	20.60	20.55	20.41	20.48	20.57	20.38	20.45	20.63
Bottoms, wt%	6.24	6.22	6.48	6.40	6.45	6.59	6.52	6.43	6.62	6.55	6.37
Coke, wt%	3.01	3.40	3.04	2.83	3.32	3.00	3.07	3.50	2.78	2.76	2.81

Example 13 (Catalyst R)

[0090] An Fe_2O_3 and P_2O_5 stabilized ZSM-5 catalyst was prepared as follows. Ferric oxide (250 g) was mixed into 5453 g of deionized water. Subsequently, 1218 g of concentrated H_3PO_4 (85% solution), 2000 g (dry basis) of ZSM-5, 91 g (dry basis) of aluminum chlorohydrate, 200 g (dry basis) of Catapal BTM alumina and 1700 g (dry basis) of kaolin clay were added to make up the slurry. The slurry was then milled in a 4-liter Drais media mill at 1.2 liters/min and spray dried in a Bowen spray dryer. The spray dryer operated with a 400°C inlet temperature and a 150°C outlet temperature. The product was calcined for 2 hours at 593°C. The sample was designated Catalyst R and its properties are shown in Table 8.

[0091] A base FCC cracking catalyst and two ZSM-5 catalysts (Catalyst R and OlefinsUltraTM, a 40% by weight ZSM-5-containing additive from W.R. Grace & Co.-Conn. that contains less than 1% iron, designated as Catalyst Q) were deactivated in the following manner before testing. The base cracking catalyst used is LibraTM cracking catalyst (available from W.R. Grace & Co.-Conn.), which was first impregnated to incipient wetness targeting 1000 ppm Ni and 1000 ppm V with solutions of 3% vanadium naphthenate in pentane and 8% nickel octoate in pentane respectively. The sample was pretreated in a muffle prior to the impregnation step and post-treated after the impregnation step to burn off the solvents. Both the pre-treatment and post-treatment procedures included a drying step (204°C for 1 hour) and a calcination step (593°C for 3 hours). The treated sample was then deactivated for 20 hours at 788°C using the Cyclic Propylene Steaming method (CPS). The description of the CPS method has been published in L. T. Boock, T. F. Petti, and J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6. Catalysts Q and R were separately deactivated hydrothermally in a fluidized bed steamer for 24 hours at 816°C without any added Ni or V.

[0092] About 70 wt.% of the CPS-deactivated Libra cracking catalyst was blended with 30% of the separately deactivated OlefinsUltraTM catalyst. Similarly, a 70/30 blend and an 85/15 blend were made using CPS-deactivated Libra cracking catalyst and separately deactivated Catalyst R respectively. The properties of the

50

fresh and deactivated Libra catalyst, OlefinsUltra™ catalyst (Catalyst Q) and Catalyst R are reported in Table 8.

Table 8

		<u>Base Catalyst</u>	<u>Catalyst Q¹</u>	<u>Catalyst R</u>
<u>FRESH PROPERTIES</u>				
Al ₂ O ₃	(wt.%)	48.7	27.7	22.4
SiO ₂	(wt.%)	48.0	60.5	56.8
Re ₂ O ₃	(wt.%)	2.03	0.03	0.03
Na ₂ O	(wt.%)	0.32	0.27	0.12
SO ₄	(wt.%)	0.10	0.10	<0.01
TiO ₂	(wt.%)	0.49	0.78	0.74
Fe ₂ O ₃	(wt.%)	0.41	0.60	5.46
P ₂ O ₅	(wt.%)	0.04	10.92	15.01
<u>Surface Area</u>				
Total	(m ² /g)	364	145	112
Zeolite	(m ² /g)	278	123	100
<u>DEACTIVATED PROPERTIES</u>				
		<u>1000/1000 ppm Ni/V</u>	<u>24 hrs/816°C</u>	<u>24 hrs/816°C</u>
		<u>CPS 787°C [1450°F]</u>	<u>[1500°F]</u>	<u>[1500°F]</u>
			<u>100% stm</u>	<u>100% stm</u>
Nickel (Ni)	ppm	838	21	50
Vanadium (V)	ppm	990	50	40
<u>Surface Area</u>				
Total	(m ² /g)	229	130	125
Zeolite	(m ² /g)	165	87	94
Cell Size	Å	24.29	-	-

¹ OlefinsUltra™, 40% by weight ZSM-5-containing additive from W.R. Grace & Co.-Conn. that contains less than 1% iron.

51

[0093] The performance evaluation of the above steam-deactivated catalysts in an FCC unit was conducted by using the Davison Circulating Riser (DCR). The description and operation of this unit has been discussed in detail in the following publications: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; and 2) G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

[0094] A blend of two commercial FCC feeds with the properties shown in Table 9 was used for the test. In each of the experiments, the DCR was operated under "full burn" regeneration conditions, where "full burn" is defined as the condition wherein the amount of air added to the regenerator is sufficient to convert all the coke species on the spent FCC catalyst to CO₂.

[0095] The DCR was charged initially with approximately 2000 g of each catalyst blend. The conditions used were a riser top temperature of 545°C, a regenerator temperature of 727°C with 1% excess O₂ in the regenerator (and operating in full burn mode). The conversion to useful products, was varied by changing the feed preheat temperature prior to introduction into the unit. Steady state yields were determined at each conversion for all the catalysts.

[0096] As can be observed in Table 10, and Figures 1 and 2, Catalyst-containing 30% Catalyst R shows significantly higher C₃ light olefin yields at constant conversion (Figure 1) and higher propylene yield versus LPG (Figure 2) than Libra Catalyst-containing 30% Catalyst Q (OlefinsUltra™). Catalyst-containing 30% Catalyst Q and Catalyst-containing 15% by weight Catalyst R, show slightly different propylene yields at constant LPG, but the latter Catalyst has less than half of the ZSM-5 present than present in the former. This data set shows that the iron-containing ZSM-5 catalyst (Catalyst R) has much better propylene activity and produces a higher propylene to butylene ratio than the ZSM-5 catalyst without added Fe₂O₃ (Catalyst Q).

S2

Table 9

API Gravity	24.2
K Factor	11.95
Sulfur	0.373
Total Nitrogen	0.08
Conradson Carbon	0.91

Simulated Distillation, Vol.%

IBP	227°C [441°F]
10%	362°C [683°F]
30%	411°C [772°F]
50%	447°C [837°F]
70%	487°C [909°F]
90%	548°C [1018°F]
FBP	623°C [1154°F]

Table 10

	30% Catalyst Q	30% Catalyst R	15% Catalyst R
Conversion at 78%			
H ₂ Yield wt%	0.08	0.09	0.08
CH ₄ Yield wt%	1.01	0.94	0.99
C ₂ wt%	0.64	0.60	0.62
C ₂ = wt%	1.40	1.69	1.36
Total C ₃ wt%	12.64	14.14	12.30
C ₃ = wt%	11.47	12.90	11.19
Total C ₄ wt%	16.19	16.54	15.97
Total C ₄ = wt%	11.90	12.28	11.89
C ₃ =/Total C ₄ =	0.96	1.05	0.94
LPG (wt.%)	28.83	30.68	28.27
Gasoline wt%	41.93	39.72	42.53
Research Octane Number	96.15	96.54	96.31
LCO wt%	16.01	15.87	16.05
Bottoms wt%	5.99	6.13	5.95
Coke wt%	4.01	4.19	4.05

53

What is claimed:

1. A fluidizable catalyst composition comprising:
 - (a) pentasil zeolite having a silica/alumina framework,
 - (b) at least five percent by weight phosphorus (as P_2O_5), and
 - (c) at least about 1% iron oxide (as Fe_2O_3) present outside the pentasil framework,wherein the amounts of phosphorus and iron oxide above are based on the amount of particles containing the pentasil zeolite and the composition has an average particle size in the range of about 20 to about 200 microns.
2. A catalyst composition according to claim 1 comprising at least about 8% by weight phosphorus.
3. A catalyst composition according to claim 1 comprising at least about 10% by weight phosphorus.
4. A catalyst composition according to claim 1 wherein the iron oxide is present in an amount ranging from about 1 to about 10% by weight of the particles containing pentasil zeolite.
5. A catalyst composition according to claim 1 further comprising matrix and iron phosphate is present in the matrix.
6. A catalyst composition according to claim 1 wherein the pentasil zeolite is ZSM-5 or ZSM-11.
7. A catalyst composition according to claim 1 further comprising an additional zeolite suitable for cracking hydrocarbons in a fluidized catalytic cracking process.
8. A catalyst composition according to claim 7 wherein said additional zeolite is faujasite.

54

9. A catalyst composition according to claim 7 wherein the additional catalyst is selected from the group consisting of Y zeolite, REY, REUSY, and mixtures thereof.
10. A catalyst composition according to claim 7 wherein the additional catalyst is present in particles separate from particles comprising the pentasil zeolite.
11. A catalyst composition according to claim 9 wherein the pentasil zeolite is ZSM-5 or ZSM-11.
12. A catalyst composition according to claim 11 wherein the catalyst composition comprises at least 15% by weight Y zeolite, said amount of Y zeolite based on the total catalyst composition.
13. A catalyst composition according to claim 11 wherein the catalyst composition comprises at least 15% to about 60% by weight Y zeolite, said amount of Y zeolite based on the total catalyst composition.
14. A catalyst composition according to claim 11 wherein the catalyst composition comprises at least 25% to about 40% by weight Y zeolite, said amount of Y zeolite based on the total catalyst composition.
15. A catalyst composition according to claim 10 wherein phosphorus is present in the particles containing the pentasil zeolite.
16. A catalyst composition according to claim 15 wherein the pentasil containing particles comprise at least about 8% by weight phosphorus.
17. A catalyst composition according to claim 15 wherein the pentasil-containing particles comprise at least about 10% by weight phosphorus.

SS

18. A catalyst composition according to claim 15 wherein the pentasil-containing particles comprise matrix and iron phosphate is present in the matrix.
19. A catalyst composition according to claim 10 wherein iron oxide is present in an amount ranging from about 1 to about 10% by weight of the particles containing the pentasil zeolite.
20. A catalyst composition according to claim 10 wherein iron oxide is present in the pentasil-containing particles.
21. A catalyst composition according to claim 19 wherein iron oxide is present in the pentasil-containing particles.
22. A catalytic cracking process comprising:
 - (a) introducing a hydrocarbon feedstock into a reaction zone of a catalytic cracking unit comprised of a reaction zone, stripping zone, and a regeneration zone, which feedstock is characterized as having an initial boiling point from about 120°C with end points up to about 850°C;
 - (b) catalytically cracking said feedstock in said reaction zone at a temperature from about 400°C to about 700°C, by causing the feedstock to be in contact with a fluidizable cracking catalyst comprising:
 - (i) pentasil zeolite having a silica/alumina framework,
 - (ii) at least five percent by weight phosphorus (as P_2O_5),
and
 - (ii) at least about 1% iron oxide present outside the pentasil framework,wherein the amounts of phosphorus and iron oxide are based on the amount of particles containing the pentasil zeolite;
 - (c) stripping recovered used catalyst particles with a stripping fluid in a stripping zone to remove therefrom some hydrocarbonaceous material; and

56

- (d) recovering stripped hydrocarbonaceous material from the stripping zone and circulating stripped used catalyst particles to the regenerator or regeneration zone; and regenerating said cracking catalyst in a regeneration zone by burning-off a substantial amount of coke on said catalyst, and with any added fuel component to maintain the regenerated catalyst at a temperature which will maintain the catalytic cracking reactor at a temperature from about 400°C to about 700°C; and
 - (e) recycling said regenerated hot catalyst to the reaction zone.
23. A process according to claim 22 wherein the fluidizable cracking catalyst has an average particle size in the range of about 20 to about 200 microns.
24. A process according to claim 22 wherein said feedstock is catalytically cracked in said reaction zone at a temperature from about 500 to about 550°C.
25. A process according to claim 22, wherein said cracking catalyst comprises at least about 8% by weight phosphorus.
26. A process according to claim 22, wherein said cracking catalyst comprises at least about 10% by weight phosphorus.
27. A process according to claim 22, wherein said cracking catalyst comprises an additional zeolite suitable for cracking hydrocarbons in a fluidizable catalytic cracking process.
28. A process according to claim 27 wherein said additional zeolite is faujasite.
29. A process according to claim 27 wherein the additional zeolite is selected from the group consisting of Y zeolite, REY, REUSY, and mixtures thereof.
30. A process according to claim 27 wherein the additional zeolite is present in particles separate from particles comprising the pentasil zeolite.

57

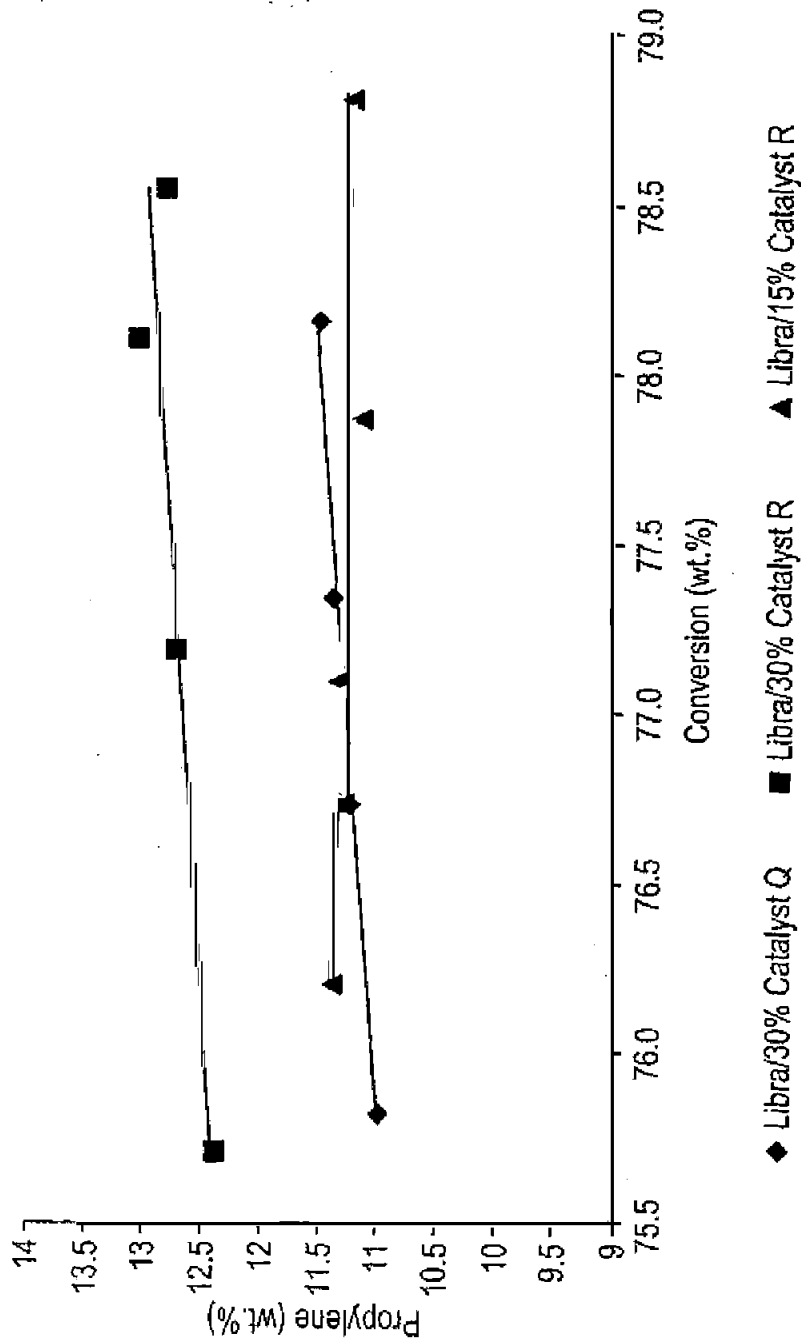
31. A process according to claim 27 wherein the additional zeolite comprises at least about 15% by weight based on the total fluidizable cracking catalyst.
32. A process according to claim 27 wherein the additional zeolite comprises at least about 15% to about 60% by weight based on the total fluidizable cracking catalyst.
33. A process according to claim 27 wherein the additional zeolite comprises at least about 25% to about 45% by weight based on the total fluidizable cracking catalyst.
34. A process according to claim 27 wherein the pentasil zeolite is ZSM-5 or ZSM-11.
35. A process according to claim 27 wherein phosphorus is present in the particles containing the pentasil zeolite.
36. A fluidizable catalyst composition comprising:
 - (a) pentasil zeolite having a silica/alumina framework,
 - (b) additional zeolite suitable for cracking hydrocarbons in fluidized catalytic cracking,
 - (c) at least 0.01% phosphorus (as P_2O_5), and
 - (d) at least about 1% iron oxide (as Fe_2O_3) present outside the pentasil framework,wherein particles of the catalyst contain pentasil (a) and additional zeolite (b) in the same particle, the amount of iron oxide and phosphorus are based on weight of the total catalyst composition and the composition has an average particle size in the range of about 20 to about 200 microns.
37. The catalyst composition according to claim 36, wherein the catalyst comprises 0.01 to about 5% by weight phosphorus.

58

38. The catalyst composition according to claim 36 wherein the pentasil is selected from the group consisting of ZSM-5, ZSM-11, and mixtures thereof, the additional zeolite (b) is selected from the group consisting of zeolite Y, REY, REUSY, and mixtures thereof.
39. The catalyst composition according to claim 36 further comprising matrix.

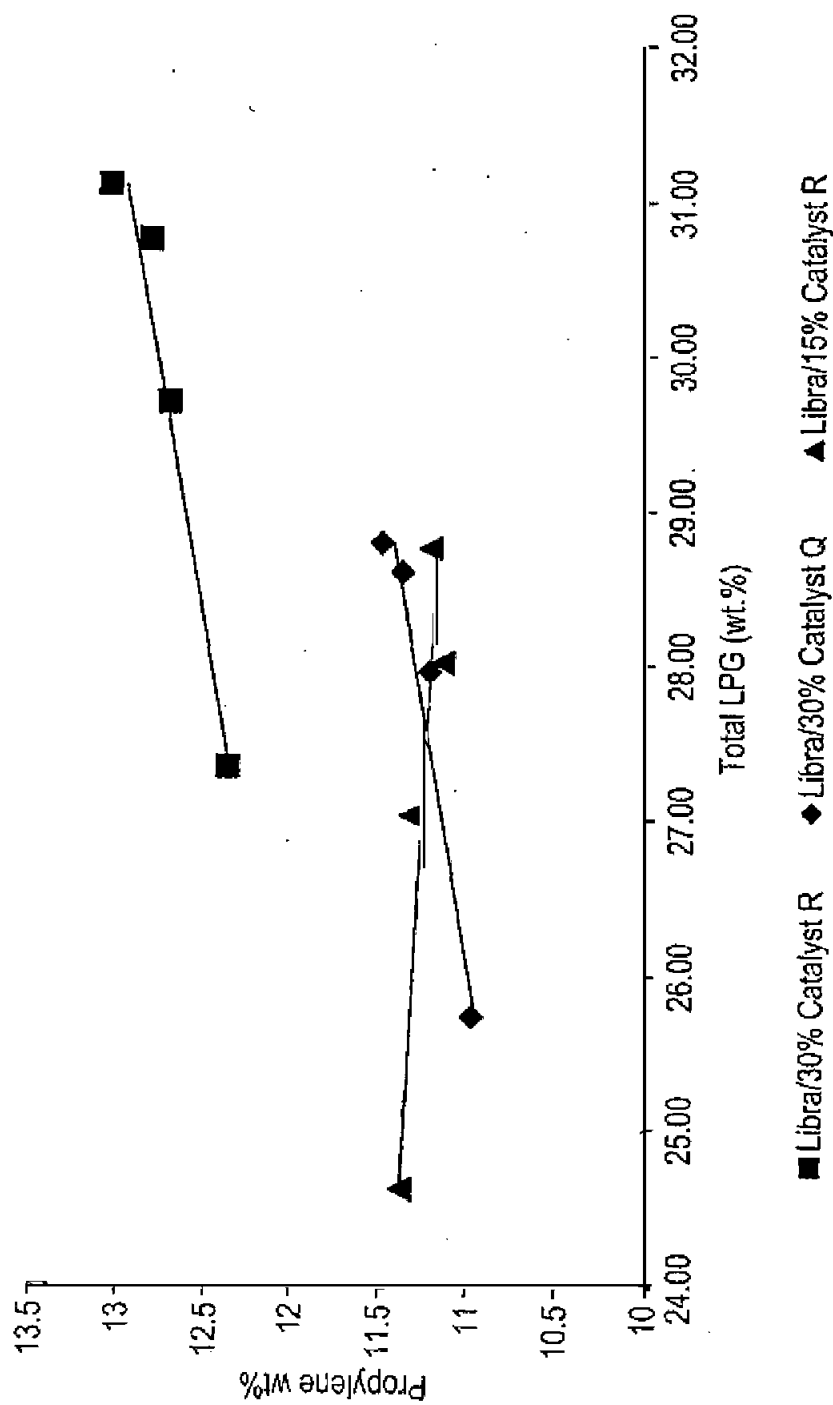
59

FIG. 1



60

FIG. 2



CATALIZADOR DE PENTASIL PARA OLEFINAS LIGERAS EN UNIDADES
CATALÍTICAS FLUIDIZADAS

ANTECEDENTES

5

Campo de la Invención

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

10

Descripción de la Técnica Relacionada

[0002] Una discusión con relación al uso del catalizador basado en ZSM-5 para mejorar los rendimientos de la olefina en procesos FCC se encuentra en la U.S. 5,997,728. La siguiente descripción de la técnica relacionada está basada en esa discusión.

15

[0003] Los catalizadores utilizados en los procesos FCC están en forma de partícula, usualmente tienen un tamaño de partícula promedio en el rango de 20 a 200 micrómetros, y circulan entre un reactor de craqueo y un regenerador de catalizador de una unidad FCC ("FCCU"). En el reactor, la alimentación de hidrocarburo contacta los catalizadores regenerados, calientes, que vaporizan y craquean la alimentación a aproximadamente 400°C a 700°C, usualmente 500°C a aproximadamente 550°C. La reacción de craqueo deposita los hidrocarburos carbonáceos o el coque sobre el catalizador, desactivándolo de esta manera. Los productos craqueados se separan del catalizador coqueado. El catalizador

20

25

coqueado es despojado de volátiles, usualmente con vapor, en un extractor de catalizador y luego regenerado. El regenerador de catalizador quema el coque proveniente del catalizador con gas que contiene oxígeno, usualmente aire, para restablecer la actividad del catalizador y calentar el catalizador a, por ejemplo, 500°C a 900°C, usualmente 600°C a 750°C. El catalizador regenerado caliente recicla al reactor de craqueo para craquear más alimentación fresca. El gas de chimenea proveniente del regenerador se puede tratar para remover partículas o convertir CO, y se descarga luego a la atmósfera. El proceso FCC, y su desarrollo, se describe en el Reporte de Craqueo Catalítico Fluid, Amos A. Avidan, Michael Edwards y Hartley Owen, en enero 8, 1990 edición del Oil & Gas Journal.

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

[0005] El propileno es una olefina particularmente ligera de gran demanda. Es una materia prima utilizada en muchos de los materiales y termoplásticos sintéticos de más grande y rápido crecimiento en el mundo. Los refinadores han confiado más y más en sus unidades FCC para cumplir con la demanda creciente

de propileno, cambiando así el enfoque de la unidad FCC tradicional alejándola de combustibles de transporte y más hacia la producción de materias primas petroquímicas en la medida en que los operadores buscan oportunidades para maximizar los márgenes.

5

[0006] Si una refinería no puede expandir su unidad existente, los operadores FCC tienen en su lugar opciones limitadas para incrementar la producción de olefina ligera. Las opciones reportadas incluyen:

- a. Procesos FCC empleando ZSM-5 y una zeolita de poro grande que comparte matriz, es decir, un catalizador integral.
- b. Procesos FCC que utilizan catalizador ZSM-5 aditivo.
- c. Producción de gas craqueado proveniente de gas oil sobre zeolitas pentasil a una severidad de craqueo alta.

- 15 **[0007]** Si una refinería no está interesada en que la gasolina sea el producto primario, la refinería podría muy bien seleccionar procesos que caigan bajo la opción (c) anterior. Al hacerlo así, la refinería típicamente incrementa las temperaturas del reactor y el catalizador a una proporción de aceite del proceso para sobre craquear la alimentación a pequeñas olefinas. Sin embargo al hacerlo
- 20 así, la refinería está forzada usualmente a reducir la cantidad de catalizador convencional, por ejemplo, zeolita Y, comparado con los procesos de gasolina FCC típicos, y reemplazar la zeolita Y con cantidades crecientes de pentasil. Esto es debido en gran parte a las propiedades de transferencia de hidrógeno de la zeolita Y, y a la probabilidad de la saturación creciente de las olefinas en la
- 25 presencia de zeolita Y. Corriendo el proceso a condiciones más severas en la presencia de zeolita Y también se incrementa la producción de coque y los problemas asociados con esa. Sin embargo, reducir la cantidad de catalizador

convencional para manejar estos temas significa menos catalizador que efectivamente craquee la alimentación en moléculas rango gasolina, y, de acuerdo con esto, un refinador típicamente tiene que sacrificar el rendimiento de la gasolina cuando elige la opción de condiciones más severas para mejorar los rendimientos de olefina. Ver US 2005/0020867.

[0008] Para una refinería que está interesada en minimizar la pérdida de producción de gasolina de su unidad FCC, y también está interesada en optimizar su producción de olefinas ligeras para capturar el valor asociado con demanda anteriormente mencionada para propileno, la refinería a menudo adopta la opción (b) para la incorporación con su catalizador FCC de poro grande convencional. Ver Patente US 5,997,728 en donde el ZSM-5 se emplea en combinación con el catalizador de craqueo de zeolita Y convencional a ciertos niveles para maximizar la producción de olefinas ligeras aunque preservando la producción de gasolina.

15 Hablando en términos generales, tales intentos típicamente significan agregar más aditivo basado en ZSM-5 para incrementar, por ejemplo, la producción de propileno. Tales intentos, sin embargo, tienen impacto limitado porque la capacidad de las unidades FCC típica de procesar propileno de manera creciente se restringe o se determina de otra manera por el compresor de gas húmedo que

20 existe en la unidad para procesar el LPG que está siendo producido por la unidad. De acuerdo con esto, la refinería solamente incrementará el contenido de ZSM-5 del inventario al punto tal que la cantidad anticipada de producción LPG no exceda la capacidad límite del compresor de gas húmedo de refinería.

25 [0009] De acuerdo con esto, para aquellos refinadores que corren unidades FCC para producir olefinas ligeras, y especialmente aquellos refinadores que también están interesados en producir gasolina como producto primario en su

65

unidad FCC, sería deseable tener un catalizador que mejore la selectividad de las olefinas, por ejemplo, selectividad de propileno, sobre una base de LPG unitaria, con relación a la selectividad de los catalizadores de pentasil existentes.

5 RESUMEN DE LA INVENCION

[0010] Una composición de catalizador fluidizable que produce gasolina en procesos FCC, así como también incrementa los rendimientos de olefinas comparados con otros catalizadores comercialmente disponibles comprenden:

10

- (a) pentasil zeolita que tiene una estructura de sílice/alúmina,
- (b) por lo menos cinco por ciento en peso de fósforo (como P_2O_5), y
- (c) por lo menos aproximadamente 1% de óxido de hierro presente (como Fe_2O_3) por fuera de la estructura de pentasil.

15

En donde los porcentajes de fósforo y óxido de hierro están basados en la cantidad de partículas que contienen pentasil zeolita y la composición tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros. La composición del catalizador de esta

20 invención comprende preferiblemente por lo menos aproximadamente 8% en peso de fósforo, y aún más preferiblemente por lo menos aproximadamente 10% en peso de fósforo. El óxido de hierro está preferiblemente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10%. Se ha encontrado que el catalizador que comprende fósforo en las cantidades anteriores en combinación

25 con el óxido de hierro localizado por fuera de la estructura de pentasil, por ejemplo, hierro agregado localizado en la matriz de partícula del catalizador, produce rendimientos mejorados de olefinas en FCC, así como también produce

rendimientos de gasolina aceptables del proceso FCC, especialmente cuando la invención está combinada con catalizador que contiene zeolitas adicionales tales como zeolita Y, preferiblemente a niveles de zeolita adicional de aproximadamente 15% o mayores.

5

[0011] De acuerdo con esto la invención también comprende un proceso de craqueo catalítico inventivo, en donde el proceso comprende:

10 (a) introducir una materia prima de hidrocarburo en una zona de reacción de una unidad de craqueo catalítica comprendida de una zona de reacción, una zona de agotamiento, y una zona de regeneración, cuya materia prima se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial de aproximadamente 102°C con puntos finales hasta de aproximadamente 850°C;

15 (b) craquear catalíticamente dicha materia prima en dicha zona de reacción a una temperatura desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C, al hacer que la materia prima esté en contacto con un catalizador de craqueo fluidizable que comprende:

- 20 (i) zeolita pentasil que tiene una estructura de sílice/alúmina,
(ii) por lo menos cinco por ciento en peso de fósforo (como P_2O_5), y
(iii) por lo menos aproximadamente 1% de óxido de hierro (Fe_2O_3) presente por fuera de la estructura de pentasil;

25 en donde los porcentajes de fósforo y óxido de hierro están basados en la cantidad de partículas que contienen la pentasil zeolita;

- (c) agotamiento recuperado utilizando partículas de catalizador con fluido de agotamiento en una zona de agotamiento para remover de ésta algún material hidrocarbonáceo;
- (d) recuperar el material hidrocarbonáceo de la zona de agotamiento y circular el agotado utilizando partículas de catalizador
- (e) al regenerador o la zona de regeneración; y regenerar dicho catalizador de craqueo en una zona de regeneración al quemar una cantidad sustancial de coque sobre dicho catalizador, y con cualquier componente de combustible agregado para mantener el catalizador regenerado a una temperatura que mantendrá el reactor de craqueo catalítico a una temperatura desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C; y
- (f) reciclar dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción.

15

[0012] Cuando se combina la pentasil zeolita anteriormente mencionada en combinación con un catalizador de craqueo que contiene zeolita adicional, el proceso de craqueo anteriormente mencionado produce rendimientos mejorados de propileno bajo condiciones FCC típicas, y la selectividad del propileno, definida como el rendimiento de propileno por unidad de LPG, es mayor que la selectividad del proceso que utiliza otros catalizadores con base en pentasil.

20

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0013] La FIG. 1 muestra un rendimiento de propileno de la invención (Catalizador R) versus la conversión comparada con los rendimientos

25



provenientes del catalizador que contiene ZSM-5 que tiene menos del 1% en peso de óxido de hierro (Catalizador Q).

[0014] La FIG. 2 muestra la selectividad de propileno de la invención (Catalizador R) como se definió por el rendimiento de propileno versus el rendimiento de LPG comparado con la selectividad del catalizador que contiene ZSM-5 que tiene menos del 1% en peso de óxido de hierro a una conversión constante (Catalizador Q).

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0015] La presente invención debe estar en una forma capaz de ser mantenida dentro de un FCCU. Los catalizadores FCC típicamente contienen zeolita, que es un material pulverulento poroso fino compuesto de óxidos de silicio y aluminio en una estructura cristalina. En ciertos casos otros elementos también pueden estar presentes en cantidades pequeñas. Las zeolitas son típicamente incorporadas en la matriz y/o ligador y particuladas. Cuando el particulado es aireado con gas, el material catalítico particulado logra un estado similar a fluido que le permite comportarse como un líquido. Esta propiedad le permite al catalizador tener un contacto mejorado con la materia prima de hidrocarburo del FCCU y ser circulada entre el reactor y las otras unidades del proceso total (por ejemplo, regenerador). De esta manera, el término "fluido" se ha adoptado por la industria para describir este material.

25 ***Pentasil***

[0016] El pentasil adecuado para esta invención comprende aquellas estructuras de zeolita que tienen un anillo de cinco miembros en el marco de la estructura. El marco comprende sílice y alúmina en coordinación tetraédrica. En modalidades preferidas la composición de catalizador de esta invención comprende uno o más pentasiles que tienen un patrón de difracción de rayos X de ZSM-5 o ZSM-11. Los pentasiles adecuados incluyen aquellos descritos en la Patente U.S. 5,380,690, cuyos contenidos se incorporan como referencia. Las zeolitas selectivas con forma sintética comercialmente disponibles también son adecuadas.

10

[0017] Los pentasiles preferidos tienen generalmente un Índice de Restricción de 1-12. Los detalles de la prueba de Índice de Restricción se suministran en *J. Catalysis*, 67, 218-222 (1981) y en la Patente U.S. No. 4,711,710 ambas incorporadas aquí como referencia. Tales pentasiles se ejemplifican mediante zeolitas de poro intermedio, por ejemplo, aquellas zeolitas que tienen tamaños de poro de desde aproximadamente 4 a aproximadamente 7 Angstroms. El ZSM-5 (Patente U.S. No. 3,702,886 y Re.29,948) y la ZSM-11 (Patente U.S. No. 3,709,979) son las preferidas. Los métodos para preparar pentasiles sintéticos son bien conocidos en la técnica. Las modalidades preferidas del pentasil tienen relativamente bajas proporciones molares de sílice a alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), por ejemplo, menos de 100:1, preferiblemente menos de 50:1. Una modalidad preferida de esta invención tiene una proporción de sílice a alúmina menor de 30:1. El pentasil también se puede intercambiar con cationes metálicos. Los metales adecuados incluyen aquellos metales dopantes descritos en la US 2004/011029 cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. En resumen estos metales pueden ser metales alcalino térreos, metales de transición, metales de tierras raras, fósforo, oro, metales nobles y combinaciones de éstos.

25

[0018] El pentasil se presenta generalmente en cantidades suficientes para mejorar los rendimientos de la olefina comparados con los catalizadores basados en zeolita para craqueo convencional que no contienen tales pentasiles. En general, la invención comprende pentasil en el rango de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 70% de la composición del catalizador. En ciertas modalidades donde se desea propileno máximo, es preferible tener un contenido de pentasil de tal forma que la proporción de pentasil a cualquier catalizador basado en zeolita con craqueo convencional presente es por lo menos 0.25. Una composición de catalizador que contiene cantidades significativas tanto de catalizador de zeolita convencional como de pentasil puede suministrar rendimientos de olefina mejorados, especialmente cuando el catalizador también comprende tierra rara y un área de superficie de matriz. Ciertas modalidades preferidas de la invención comprenden aproximadamente 0.25% a aproximadamente 35% en peso de pentasil, y más típicamente el contenido de pentasil está en el rango de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 20% en peso de la composición de catalizador.

Fósforo

[0019] El fósforo empleado en esta invención se selecciona para estabilizar el pentasil. Éste se mide como P_2O_5 . Sin querer estar soportados por ninguna teoría particular, se cree que el fósforo reacciona con los sitios ácidos de alúmina de pentasil, estabilizando de esta manera el sitio con respecto a cualquier desaluminización que pueda ocurrir durante el uso bajo condiciones FCC típicas o aún bajo condiciones más severas. Por lo tanto el fósforo estabiliza la actividad del pentasil con respecto a las moléculas de conversión en el rango gasolina y mejorar de esta manera los rendimientos de olefina en un proceso FCC. El fósforo

71

se puede agregar al pentasil antes de formar las partículas de catalizador que contienen el pentasil. Los compuestos que contienen fósforo adecuados como una fuente de fósforo para esta invención incluyen ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido fosforoso (H_3PO_3), sales de ácido fosfórico, sales de ácido fosforoso y mezclas de éstos. Las sales de amonio tales como el fosfato de monoamonio $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, fosfato de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, fosfito de monoamonio $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_3$, fosfito de diamonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$, y mezclas de éstos también se pueden utilizar. Otros compuestos de fósforo adecuados se describen en la WO 98/41595, cuyos contenidos se incorporan aquí como referencia. Aquellos compuestos incluyen fosfinas, ácido fosfónico, fosfonatos y similares.

[0020] El fósforo se agrega en cantidades durante la elaboración de la invención de tal forma que, sobre la base de las partículas que contienen el pentasil, la cantidad de fósforo puede variar desde aproximadamente 5 a 24% en peso, preferiblemente por lo menos 8%, y más preferiblemente por lo menos 10% en peso.

Óxido de Hierro

[0021] El hierro está presente en la invención en cantidades de por lo menos 1% en peso de las partículas que contienen pentasil presentes en la invención. Es preferible para aplicaciones típicas de la invención para la composición de catalizador comprender aproximadamente 1 a aproximadamente 10% de óxido de hierro.

25

[0022] El hierro referido anteriormente es hierro que está por fuera de la estructura de pentasil. Por "por fuera de la estructura de pentasil" se significa que

+2

el hierro está por fuera de un coordinado de la estructura tetraédrica de sílice/alúmina. En otras palabras, el hierro mencionado anteriormente se separa de y además de cualquier hierro presente dentro del marco estructural del pentasil. El hierro de esta invención, sin embargo, puede incluir el hierro asociado con un
5 sitio ácido del marco, por ejemplo, como un catión intercambiado en el sitio.

[0023] El hierro de esta invención es por lo tanto encontrado típicamente en la matriz de catalizador o el ligador, así como también encontrado dentro de la estructura de poro del pentasil. De hecho, el hierro es generalmente hierro que es
10 separadamente agregado a y en combinación con las otras materias primas utilizadas para hacer la invención. Aunque el hierro se describe aquí como un óxido de hierro (es decir, Fe_2O_3), se cree además que el hierro en la composición puede existir en otras formas, tal como fosfato de hierro. La forma actual sin embargo depende de cómo se introduce el hierro al catalizador de la invención.
15 Por ejemplo, el hierro puede estar en la forma de óxido de hierro en modalidades donde el hierro se agrega como un óxido de hierro insoluble. De otra parte, si el hierro se agrega como una sal soluble en agua, el hierro puede reaccionar con un anión para formar, por ejemplo, fosfato de hierro, cuando un haluro de hierro se agrega a una mezcla de alimentación secada por pulverizado que contiene ácido
20 fosfórico. Sin embargo, el óxido de hierro se ha seleccionado para reflejar la porción de hierro de la invención en la parte grande porque los métodos analíticos típicamente utilizados en la industria para medir el contenido de hierro y otros metales típicamente reportan sus resultados en términos de su óxido.

25 **Componentes Opcionales**

[0024] La composición de catalizador también contiene preferiblemente la matriz, que es típicamente un óxido inorgánico que tiene actividad con respecto a modificar el producto del proceso FCC, y en particular, actividad para producir moléculas olefinicas con rango de gasolina, sobre las cuales los pentasiles
5 anteriormente descritos pueden actuar. Los óxidos inorgánicos adecuados como matriz incluyen, pero no están limitados a, óxidos inorgánicos no zeolíticos, tales como sílice, alúmina, sílice-alúmina, magnesio, boro, titanio, zirconio y mezcla de éstos. Las matrices pueden incluir uno o más de varias arcillas conocidas, tales como montmorillonita, caolín, halloisita, bentonita, atapulgita, y similares. Ver
10 Patente U.S. No. 3,867,308; Patente U.S. No. 3,957,689 y Patente U.S. No. 4,458,023. Otras arcillas adecuadas incluyen aquellas que son lixiviadas por medio de ácido o base para incrementar el área de superficie de la arcilla, por ejemplo, incrementando el área de superficie de la arcilla a aproximadamente 50 a aproximadamente 350 m²/g medida mediante BET. Ver la Patente U.S. No.
15 4,843,052 (arcillas lixiviadas con ácido). El componente de matriz puede estar presente en el catalizador en cantidades que varían desde 0 a aproximadamente 60 por ciento en peso. En ciertas modalidades, la alúmina se utiliza y puede comprender desde aproximadamente 10 a aproximadamente 50 por ciento en peso de la composición de catalizador total.

20

[0025] Las matrices adecuadas también incluyen arcillas que contiene hierro, algunas veces denominadas como arcillas de caolín duro o arcilla "gris". El último término es algunas veces utilizado porque estas arcillas de caolín duro tienen un teñido o coloración gris. Ver Patente U.S. 6,696,378. Las arcillas de caolín duro
25 están reportadas por tener un contenido de hierro significativo, usualmente desde aproximadamente 0.6 a aproximadamente 1 por ciento en peso de Fe₂O₃. En modalidades que contienen arcillas grises, el contenido de hierro en éstas se

puede incluir como parte del óxido de hierro empleado para hacer esta invención. Dada la cantidad de hierro típicamente utilizada en la invención, sin embargo, y el hecho de que el hierro de estas arcillas está en una forma que no es fácilmente reactiva, se preferiría emplear fuentes adicionales de hierro para hacer la
5 invención cuando se utilizan tales arcillas.

[0026] La matriz es usualmente provista e incorporada en el catalizador cuando se formulan los catalizadores como partículas. Cuando se prepara la composición de una mezcla de partículas que contienen pentasil y zeolitas adicionales, por
10 ejemplo, partículas que contienen zeolita tipo Y, la matriz se agrega a uno o ambos conjuntos de partículas. Se prefiere seleccionar una matriz que suministre un área de superficie de por lo menos aproximadamente $25 \text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente 45 a $130 \text{ m}^2/\text{g}$. El área de superficie de matriz se puede medir al emplear un análisis con gráfica t con base en el ASTM 4365-95. Se prefiere particularmente
15 que las partículas que contengan la zeolita adicional comprendan la matriz con área de superficie alta anteriormente mencionada. El área de superficie total de la composición de catalizador es generalmente por lo menos aproximadamente $130 \text{ m}^2/\text{g}$, fresca o como tratada a 816°C [1500°F] durante cuatro horas a 100% de vapor. El área de superficie total se puede medir utilizando BET.

20

[0027] Los materiales adecuados para los ligadores opcionales incluyen óxidos inorgánicos, tales como alúmina, sílice, sílice alúmina, fosfato de aluminio, así como también otros fosfatos basados en metal conocidos en la técnica. El clorohidrol aluminio también se puede utilizar como un ligador. Cuando se utilizan
25 ligadores de fosfato de metal diferentes a fosfato de aluminio, el metal se puede seleccionar del grupo que consiste de metales del Grupo IIA, metales de la serie de lantánido, que incluyen escandio, itrio, lantano, y metales de transición. En

ciertas modalidades los fosfatos de metales del Grupo VIII son adecuados. Un método para elaborar fosfatos de metales es conocido por aquellos expertos en la técnica y descrito en la Solicitud de Patente pendiente U.S. 10/817,069, presentada en abril 2, 2004, cuyos contenidos se incorporan como referencia. Los
5 ligadores de fosfato de aluminio adecuado se describen en las Patentes U.S. 5,194,412 y 5,286,369.

Preparación

10 **[0028]** Los métodos para preparar la invención incluyen, pero no están necesariamente limitados a, los siguientes procesos generales.

- 15 (1) Intercambio de ión o impregnar un pentasil seleccionado con hierro, y luego incorporar el ión intercambiado o zeolita impregnada en los componentes opcionales mencionados anteriormente y forma un catalizador de éste.
- (2) Combinar una fuente de hierro con pentasil y los componentes opcionales simultáneamente y luego formar el catalizador deseado.
- (3) Elaborar un catalizador que contiene pentasil de una manera convencional, por ejemplo, formando un catalizador de pentasil que
20 comprende el pentasil y los componentes opcionales mencionados anteriormente, y luego someter las partículas de catalizador formada a intercambio de ión para incluir el hierro.
- (4) Preparar un catalizador convencional como se mencionó en (3), excepto impregnar la partícula de catalizador, por ejemplo, por vía
25 de humedad incipiente con hierro.

[0029] Secar 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 el pentasil intercambiado del (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 desde 5 aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros, preferiblemente 20 a aproximadamente 100 micrómetros, y el particulado de catalizador resultante es luego procesado bajo condiciones convencionales.

10 **[0030]** La fuente de hierro en cualquiera de los métodos anteriores puede estar en la forma de una sal de hierro, e incluye, pero no está limitada a haluros de hierro (ferroso o férrico o ambos) tales como cloruros, fluoruros, bromuros, y yoduros. Carbonato de hierro, sulfato, fosfatos, nitratos y acetatos también son fuentes adecuadas de hierro. La fuente de hierro es preferiblemente basada en 15 acuosos, y el hierro puede estar presente en una solución de intercambio en concentraciones de aproximadamente 1 a aproximadamente 30%. Cuando se incorpora el hierro por vía de un método de intercambio, es preferible usualmente conducir el intercambio de tal forma que por lo menos el 15% de los sitios de intercambio presentes en la zeolita sean intercambiados con cationes de hierro. El 20 hierro también se puede incorporar a través de métodos de intercambio de estado sólido.

[0031] Cuando se impregnan el pentasil o el catalizador que contiene pentasil utilizando el método (1) o el método (4), una fuente de hierro, usualmente en 25 solución acuosa, se agrega al polvo de pentasil o a las partículas de catalizador hasta humedad incipiente. Las concentraciones de hierro para los baños de impregnación típica están en el rango de 0.5 a 20%.

[0032] La fuente de hierro para los métodos (1) y (2) también pueden ser formas de hierro tales como óxido de hierro (ferroso o férrico), en donde tales fuentes no son necesariamente solubles, y/o cuya solubilidad depende del pH del medio al cual se agregue la fuente de hierro. Como se muestra más tarde adelante en los ejemplos, aún en el evento de que se emplee un óxido de hierro relativamente insoluble para hacer la invención, se obtienen las ventajas de selectividad del propileno.

[0033] Como se mencionó anteriormente, uno de los componentes opcionales anteriormente mencionados puede contener hierro y tales materiales pueden de esta manera servir como una fuente de hierro, como una fuente primaria o suplementaria. Uno de tales materiales es la arcilla de caolín que contiene hierro mencionada anteriormente.

[0034] En el caso de que la matriz y el ligador estén incluidos, estos materiales se agregan a la mezcla de pentasil como dispersiones, sólidos y/o soluciones. Una matriz de arcilla adecuada comprende caolín. Los soles dispersados 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. Los soles de sílice particularmente adecuados incluyen sílice coloidal Ludox® disponible de W.R. Grace & Co.-Conn. Ciertos ligadores, por ejemplo, aquellos formados de precursores ligadores, por ejemplo, clorohidrol aluminio, se crean al introducir soluciones de los precursores del ligador en el mezclador, y el ligador es luego formado al ser secado por rociado y/o procesado adicionalmente, por ejemplo, calcinación.

[0035] La composición de catalizador preferiblemente tiene una resistencia al desgaste adecuada para soportar las condiciones típicamente encontradas en los procesos FCC. Preparar los catalizadores para tener tales propiedades es conocido en la técnica y la medición de esta propiedad es a menudo hecha
5 utilizando un Índice de Desgaste Davison. Para determinar el Índice de Desgaste Davison (DI) de la invención 7.0 cc de catalizador de muestra se tamizaron para remover las partículas en un rango de 0 a 20 micrómetros. Aquellas partículas que permanecen son puestas en contacto entonces en una copa de chorro de acero endurecido que tiene un orificio perforado de precisión a través del cual el chorro
10 de aire de aire humidificado (60%) se pasa a 21 litros/minuto durante 1 hora. El DI se define como el porcentaje de finos de 0-20 micrómetros generados durante la prueba relativa a la cantidad de material >20 micrómetros inicialmente presente, es decir, la fórmula de adelante.

$$15 \quad DI = 100 \times \frac{\text{peso \% de material de 0-20 micrómetros formado durante la prueba}}{\text{\% en peso del material original de 20 micrómetros o mayor antes de la prueba}}$$

[0036] Entre más pequeño el número DI, mayor la resistencia al desgaste en el catalizador. La resistencia al desgaste comercialmente aceptable se indica
20 mediante un DI de menos de aproximadamente 20, preferiblemente menos de 10, y más preferiblemente menos de 5.

[0037] Una vez que el catalizador que contiene pentasil de la invención se prepara, la invención se puede utilizar para hacer el 100% del inventario del
25 catalizador, o éste se puede agregar a un inventario del catalizador como un aditivo, por ejemplo, como un "aditivo de olefinas", o se puede combinar con un catalizador de craqueo con base en zeolita adicional para formar un catalizador de

craqueo primario. En general, las partículas del catalizador que contienen pentasil pueden comprender 0.5 a aproximadamente 80%, preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 60%, y preferiblemente aproximadamente 1 a aproximadamente 30% en peso del inventario del catalizador total.

5

Catalizador de Craqueo con Base en Zeolita Adicional

[0038] El catalizador de craqueo con base en zeolita adicional, anteriormente mencionado puede ser cualquier zeolita que tenga actividad catalítica en un proceso de conversión de hidrocarburo. Las zeolitas adecuadas para craquear hidrocarburos en un proceso FCC son particularmente preferidas. Típicamente, la zeolita tendrá un tamaño de poro grande caracterizado por una estructura de poro con una abertura de por lo menos 0.7 nm.

15 [0039] Las zeolitas de poro grande adecuadas comprenden zeolitas cristalinas de aluminosilicato tales como faujasita sintética, es decir, zeolita tipo Y, zeolita tipo X, y Zeolita Beta, así como también las tratadas con calor (calcinadas) y/o los derivados intercambiados de tierras raras de éstos. Las zeolitas que son particularmente adecuadas incluyen zeolita tipo Y intercambiada con tierra rara
20 calcinada (CREY), cuya preparación se describe en la Patente U.S. No. 3,402,996, zeolita tipo Y ultra estable (USY) como se describe en la Patente U.S. No. 3,293,192, así como también varias zeolitas tipo Y parcialmente intercambiadas como se describe en las Patentes U.S. Nos. 3,607,043 y 3,676,386. Otras zeolitas de poro grande adecuadas incluyen zeolitas MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY,
25 CREUSY, REUSY, y mezclas de éstos. La zeolita de esta invención también se puede mezclar con tamices moleculares tales como SAPO y ALPO como se describe en la Patente U.S. No. 4,764,269.

[0040] La zeolita tipo Y estándar es comercialmente producida mediante la cristalización de silicato de sodio y 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 puede lograr mediante calcinación de vapor o mediante tratamiento químico. El catalizador de craqueo basado en zeolita adicional también se puede formar de microesferas de arcilla que han sido "zeolitizadas" *in situ* para formar zeolita Y. En resumen, la zeolita Y se forma de microesferas de arcilla calcinada al poner en contacto las microesferas con una solución cáustica a 180°F (82°C) "Preparación Comercial y Caracterización de Catalizadores FCC," Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 76, p. 120 (1993).

[0041] Las zeolitas intercambiadas con tierra rara que se pueden utilizar en la invención se preparan mediante intercambio de ión, durante el cual los átomos de sodio presentes en la estructura de la zeolita se reemplazan con otros cationes, usualmente como mezclas de sales de metal de tierra rara tales como aquellas sales de cerio, lantano, neodimio, tierras raras de ocurrencia natural y mezclas de éstas para suministrar los grados REY y REUSY, respectivamente. Estas zeolitas se pueden tratar adicionalmente mediante calcinaciones para suministrar el CREY anteriormente mencionado y los tipos de material CREUSY. Las zeolitas MgUSY, ZnUSY, y MnUSY se pueden formar al utilizar las sales de metal de Mg, Zn o Mn o mezclas de éstos de la misma manera como se describió anteriormente con respecto a la formación de REUSY excepto que las sales de magnesio, zinc o manganeso se utilizan en lugar de la sal de metal de tierra rara utilizada para formar REUSY.

81

[0042] El tamaño de celda unitaria de la zeolita Y fresca preferida es de aproximadamente 24.35 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 del 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 los Tamices Moleculares de Zeolita, la Química Estructural y el Uso (1974) por D. W. Breck en la página 94, cuyas enseñanzas se incorporan aquí en su totalidad como referencia. Aunque

10 tanto la zeolita, per se, y la matriz de un catalizador de craqueo fluido usualmente contienen ambos sílice y alúmina, la proporción de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la matriz del catalizador no se debe confundir con aquella de la zeolita. Cuando un catalizador en equilibrio es sometido a un análisis de rayos X, éste solo mide el UCS de la zeolita cristalina contenida allí.

15 [0043] EL valor del tamaño de la celda unitaria de una zeolita Y también disminuye en la medida en que ésta es sometida al ambiente del regenerador FCC y alcanza el equilibrio debido a la remoción de los átomos de aluminio provenientes de la estructura de cristal. Así, en la medida en que la zeolita Y en el inventario FCC se utiliza, su marco de proporción atómica Si/Al se incrementa

20 desde aproximadamente 3:1 a aproximadamente 30:1. El tamaño de 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 de 24.24 a 24.50 Å, y más preferiblemente de

25 24.24 a 24.40 Å.

12

- [0044] En general, la cantidad del catalizador adicional de craqueo basado en zeolita está en una cantidad suficiente para producir moléculas en el rango de gasolina. Por ejemplo, esta invención puede comprender aproximadamente 15 a aproximadamente 75% en peso de la zeolita adicional, por ejemplo, la zeolita tipo Y, con cantidades específicas que dependen de la cantidad de actividad deseada. Las modalidades más típicas comprenden aproximadamente 15 a aproximadamente 60% y las modalidades aún más típicas comprenden aproximadamente 20 a aproximadamente 45% del catalizador de craqueo basado en zeolita adicional. Incrementando en general la cantidad de, por ejemplo, zeolita Y, se mejora el rendimiento de la gasolina, que a su vez suministra moléculas para el pentasil para convertirlas en olefinas. En ciertas modalidades la invención contiene zeolita adicional en cantidades tales que la gasolina producida por la zeolita adicional es craqueada adicionalmente por la zeolita a olefinas.
- [0045] Aunque no se prefiere, el pentasil y el catalizador de craqueo basado en zeolita adicional se puede preparar para estar en la misma partícula, también conocida como partícula de catalizador integral. Para preparar el catalizador integral, la matriz se puede agregar a una mezcla de pentasil zeolita y zeolita tipo Y en concentraciones descritas anteriormente y la mezcla de matriz/zeolita se seca luego por pulverizado para formar partículas en las cuales ambas zeolitas se han integrado. Otra modalidad integrada podría comprender incorporar separadamente pentasil preparado o partículas de zeolita tipo Y en una alimentación de secador por pulverizado para la otra. En general, los catalizadores integrales pueden exhibir actividad reducida comparada con una combinación de catalizadores preparados separadamente, y por lo tanto no son típicamente preferidos.

83

[0046] Cuando se elaboran partículas integradas es algunas veces deseable minimizar el contacto que los catalizadores adicionales basados en zeolita tiene con el fósforo, por ejemplo, cuando la zeolita adicional es zeolita Y. La zeolita Y, por ejemplo, se puede desactivar cuando se pone en contacto con niveles
5 crecientes de fósforo. Cuando se preparan tales modalidades, es por lo tanto generalmente preferido establecer el pentasil con fósforo antes de incorporarlo con el catalizador basado en zeolita adicional. Al hacerlo así, menores cantidades de fósforo se pueden emplear para hacer el catalizador final y tales modalidades pueden contener generalmente 0.01 a no más de aproximadamente 5% en peso
10 de fósforo (P_2O_5) con base en el peso total del catalizador integrado.

Procesos FCC

[0047] El catalizador de esta invención es particularmente adecuado para uso
15 en procesos FCC convencionales donde las materias primas de hidrocarburo son craqueadas en compuestos de peso molecular inferior, es decir, gasolina, en ausencia de hidrógeno agregado. Los procesos FCC típicos implican craquear una materia prima de hidrocarburo en una unidad de reactor de craqueo (FCCU) o una
etapa de reactor en la presencia de partículas de catalizador de craqueo fluido
20 para producir corrientes de producto líquido y gaseoso. Las corrientes de producto se remueven y las partículas de catalizador se pasan posteriormente a una etapa de regenerador donde las partículas se regeneran al exponer a una atmósfera oxidante para remover el contaminante. Las partículas regeneradas son retrocirculadas entonces a la zona de craqueo para catalizar adicionalmente el
25 craqueo de hidrocarburo. De esta manera, un inventario de partículas de catalizador se circula entre la etapa de craqueo y la etapa del regenerador durante el proceso de craqueo total.

[0048] El catalizador de esta invención se puede agregar a la FCCU sin cambiar el modo de operar el proceso anteriormente mencionado. El catalizador se puede agregar directamente a la etapa de craqueo, a la etapa de regeneración del aparato de craqueo o a cualquier otro punto adecuado. El catalizador se puede

5 agregar al inventario de partícula de catalizador circulante mientras el proceso de craqueo es subyacente o puede estar presente en el inventario al arranque de la operación FCC. Como un ejemplo, las composiciones de la invención se pueden agregar a una FCCU cuando reemplazan el inventario de catalizador en equilibrio existente con un catalizador fresco. El reemplazo del catalizador de zeolita en

10 equilibrio por un catalizador fresco es normalmente hecho sobre una base de costo versus actividad. El refinador usualmente balancea el costo de introducir nuevo catalizador al inventario con respecto a la producción de las fracciones de producto de hidrocarburo deseado. Bajo las condiciones del reactor FCCU las reacciones de carbocación ocurren para originar una reducción del tamaño

15 molecular de la materia prima de hidrocarburo de petróleo introducida en el reactor. Un catalizador fresco se equilibra dentro de la FCCU, éste se expone a varias condiciones, tales como la deposición de los contaminantes de materia prima producidos durante esa reacción y la regeneración severa de las condiciones de operación. Así, los catalizadores en equilibrio pueden contener

20 altos niveles de contaminantes de metal, exhiben un poco de actividad inferior, tienen un contenido de átomo de aluminio inferior en la estructura de zeolita y tienen propiedades físicas diferentes que el catalizador fresco. En la operación normal, los refinadores retiran pequeñas cantidades de catalizador en equilibrio de los regeneradores y lo reemplazan con catalizador fresco para controlar la calidad

25 (por ejemplo, su actividad y el contenido de metal) del inventario de catalizador circulante.

[0049] Cuando se utiliza esta invención, la unidad FCC se puede correr utilizando condiciones convencionales, en donde las temperaturas de reacción varían desde aproximadamente 400°C a 700°C con regeneración que ocurre a temperaturas de desde aproximadamente 500° a 900°C. Las condiciones
5 particulares dependen de la retroalimentación del petróleo que está siendo tratado, las corrientes de producto deseadas y otras condiciones bien conocidas por los refinadores. Por ejemplo, las materias primas más ligeras se pueden craquear a temperaturas inferiores. El catalizador (es decir, el inventario) es circulado a través de la unidad de una manera convencional entre la reacción de craqueo catalítico y
10 la regeneración aunque manteniendo el catalizador de equilibrio en el reactor. Ciertas modalidades de la invención han mostrado ser efectivas en unidades que operan a condiciones un poco severas.

[0050] La invención se puede utilizar en otros procesos de craqueo que
15 emplean catalizadores que contienen pentasil. Aunque diseñadas para uso en procesos FCC conducidos a condiciones convencionales, la invención se puede utilizar en otras operaciones algunas veces mucho más severas. Estos procesos incluyen aquellos conocidos como Craqueo Catalítico Profundo (DCC), procesos de pirólisis catalítico (CPP), y Craqueo Ultra Catalítico (UCC). Las condiciones
20 para estos procesos, y las condiciones FCC típicas, se listan en la tabla de adelante.

	<u>FCC</u>	<u>DCC</u>	<u>CPP</u>	<u>UCC</u>
Temperatura, °C	500-550	505-575	560-650	550-570
Cat./Petróleo	5 a 10	9 a 15	15-25	18 a 22
Presión, atmósfera	1 a 2	0.7 a 1.5	0.8	1 a 4
Dilución de vapor, % en peso de alimentación	1 a 5	10 a 30	30 a 50	20 a 35

WHSV

125-200

0.2-20

NR*

50 a 80

*NR= no reportado

[0051] Aquellos expertos en la técnica están familiarizados de cuando tales procesos se pueden utilizar con la invención. Cuando la invención se utiliza en tales procesos, ciertas modificaciones a la invención se puedan requerir, por ejemplo, la actividad y el desgaste pueden requerir la alteración, con el fin de optimizar la efectividad de las composiciones en aquellos procesos. Tales modificaciones son conocidas por aquellos expertos en la técnica.

[0052] La invención se puede utilizar para craquear una variedad de materias primas de hidrocarburo. Las materias primas típicas incluyen en todo o en parte, un gas oil (por ejemplo, gas oil ligero, medio, o pesado) que tiene un punto de ebullición inicial por encima de aproximadamente 120°C [250°F], un punto al 50% de por lo menos aproximadamente 315°C [600°F], y un punto final hasta de aproximadamente 850°C [1562°F]. La materia prima también puede incluir gas oil de corte profundo, gas oil de vacío, petróleo térmico, petróleo residual, materia de ciclo, crudo tope completo, petróleo de arena con alquitrán, petróleo de shale, petróleo sintético, fracciones de hidrocarburo pesado derivadas de la hidrogenación destructiva de carbono, alquitrán, breas, asfaltos, materias primas hidrotratadas derivadas de cualquier de las anteriores y similares. Como se reconocerá, la destilación de fracciones de petróleo con punto de ebullición mayores por encima de aproximadamente 400°C se deben llevar a cabo bajo vacío con el fin de evitar el craqueo térmico. Las temperaturas de ebullición utilizadas aquí se expresan en términos de conveniencia del punto de ebullición corregido a la presión atmosférica. Aún residuos con alto contenido de metal o gas oil con cortes más profundos que tienen un punto final de hasta aproximadamente 700°C se pueden craquear utilizando la invención.

[0053] Aunque las mejoras en los rendimientos de propileno varían con la materia prima y las condiciones FCC, empleando la invención en unidades FCC de corrimiento convencional que corren sobre una materia prima típica y a 75% de conversión pueden dar como resultado un rendimiento de propileno mejorado de por lo menos 0.1% con base en la materia prima, preferiblemente por lo menos 3% y más preferiblemente por lo menos 7% comparado con los procesos que utilizan catalizador que no contienen la invención. Los rendimientos de LPG de procesos que utilizan la invención pueden ser por lo menos 0.1% en peso de la materia prima, preferiblemente por lo menos 5% y más preferiblemente por lo menos aproximadamente 12% en peso mayor comparado con los procesos que utilizan el catalizador que no contienen la invención. Más inesperadamente la invención es más selectiva para propileno que otros catalizadores. La invención ha mostrado que incrementa la selectividad del propileno, definido como rendimiento de propileno por unidad LPG por lo menos 2% con relación a un catalizador que no contiene la invención, permitiendo de esta manera una refinería con una capacidad LPG dada para su compresor de gas húmedo una opción para incrementar la producción de propileno sin agregar otro compresor. Estos rendimientos pueden ser por lo tanto logrados sin incrementar significativamente el gasto de capital para modificar una unidad FCC convencional, no requiere correr la unidad a condiciones extremadamente severas. Los datos de rendimiento anteriormente mencionados están basados en corridas de pruebas sobre un Davison Circulating Riser, cuyas condiciones de operación se describen posteriormente adelante.

[0054] Para ilustrar adicionalmente la presente invención y las ventajas de ésta, se dan los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan con propósitos ilustrativos solamente y no pretenden ser una limitación a las reivindicaciones

anexas a éstas. Se debe entender que la invención no está limitada a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

[0055] Todas las partes y porcentajes en los ejemplo, así como también el
5 resto de la especificación, que se refiere a composiciones o concentraciones sólidas, son en peso a menos que se especifique otra cosa. Sin embargo, todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también el resto de la especificación que se refiere a composiciones de gas son molares o en volumen a menos de se especifique otra cosa.

10

[0056] Además, cualquier rango de números citados en la especificación o reivindicaciones, tales como aquellas que representan un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretenden incorporarse literalmente expresamente aquí como referencia o de otra
15 forma, cualquier número que caiga dentro de tal rango, que incluya cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así citado.

20

[0057] La siguiente es una lista de definiciones para las abreviaturas que aparecen en los ejemplos de adelante

[0058] ABD significa densidad de masa promedio.

[0059] wt. significa peso.

25 **[0060]** cc significa centímetro cúbico.

[0061] g significa gramo.

- [0062] APS significa tamaño de partícula promedio.
- [0063] DI significa Índice Davison como se definió anteriormente.
- 5 [0064] LPG significa gas de petróleo licuificado.
- [0065] L significa litro.
- [0066] min significa minuto.
- 10 [0067] Gravedad API significa Gravedad del Instituto de Petróleo Americano.
- [0068] Factor K significa el Factor K Watson UOP.
- 15 [0069] RON significa Número de Octano de Investigación.
- [0070] LCO significa petróleo de ciclo ligero.
- [0071] MON significa Número de Octano de Motor.
- 20 [0072] FBP significa punto de ebullición final.
- [0073] IBP significa punto de ebullición inicial.
- 25 [0074] Re significa tierra rara.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (Base)

[0075] Un catalizador ZSM-5 se preparó como sigue. El ZSM-5 (4000 g de base seca) se suspendió hasta en 12,000 g de agua desionizada. A esta suspensión se agregó clorohidrol aluminio (200 gramos Al_2O_3 de base seca), 400 g (base seca) de alúmina Catapal-BTM, 4200 g (base seca) de arcilla de caolín y 1200 g de P_2O_5 de H_3PO_4 concentrado (85%). La suspensión se mezcló en un mezclador de corte alto, molido en un molino de medio Drais 4L a 1 L/min y luego
10 secado por pulverizado. El secador por pulverizado Bowen se opera a una temperatura de entrada de 400°C y a una temperatura de salida de 150°C. El catalizador de secado por rociado se calcinó durante 40 minutos a 593°C. Esta muestra se designa Catalizador A y sus propiedades se muestran en la Tabla 1.

15 Ejemplo 2 (1% Fe_2O_3)

[0076] Un Fe_2O_3 de 1% en peso que contiene catalizador ZSM-5 se preparó como sigue. El polvo de Fe_2O_3 (50 g) se suspendió en 5430g de agua desionizada. A esta mezcla se agregaron 600g de P_2O_5 proveniente de H_3PO_4 concentrado
20 (85%), 2000g (base seca) de ZSM-5, 100g de Al_2O_3 (base seca) proveniente de clorohidrol aluminio, 200 g (base seca) de alúmina Catapal B y 2050 g (base seca) de arcilla caolín. La suspensión se mezcló en un mezclador de alto corte, se molió en un molino de medio Drais 4L a 1 L/min y luego se secó por pulverizado. El secador por pulverizado Bowen utilizó una temperatura de entrada de 400°C y una
25 temperatura de salida de 150°C. El catalizador secado por pulverizado se calcinó durante 40 minutos a 593°C. Esta muestra se designa Catalizador B y sus propiedades se muestran en la Tabla 1.

91

Ejemplo 3 (10% Fe₂O₃)

[0077] El Catalizador C, con 10% en peso de Fe₂O₃, se preparó de la misma
5 manera como en el Ejemplo 2 con la excepción de que 500 gramos de polvo de
Fe₂O₃ se utilizó y la cantidad de arcilla caolín se bajó a 1600g. Las propiedades
del Catalizador C se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

10

[0078] Los catalizadores en los Ejemplos 1-3 fueron probados en una unidad
ACE para determinar sus actividades relativas para producir propileno y LPG. Los
catalizadores fueron desactivados con vapor durante 24 horas a 816°C, 100% de
vapor y mezclados a un 5% mediante nivel de peso con un catalizador de craqueo
15 AuroraTM que contiene zeolita Y (disponible de W.R. Grace & Co.-Conn.), que
había sido vaporizado separadamente durante 4 horas a 816°C [1500°F], 100% de
vapor. Las mezclas de catalizadores se probaron en una Unidad de Microactividad
de Lecho Fluido ACE Modelo AP a 527°C. Varias corridas se llevaron a cabo para
cada catalizador utilizando catalizador a proporciones de petróleo de entre 3 y 10.
20 La proporción de catalizador a petróleo varió al cambiar el peso del catalizador y
mantener la constante de peso de alimentación. El peso de alimentación utilizado
para cada corrida fue de 1.5g y la tasa de inyección de alimentación fue 3.0
g/minuto. Las propiedades de alimentación se muestran en la Tabla 4. El propileno
interpolado y los rendimientos LPG para la mezcla de catalizador a una conversión
25 constante del 77% se muestran en la Tabla 1. Como se puede ver, la invención
(Catalizadores B y C) que contienen óxido de hierro agregado incrementaron la
producción de propileno y el LPG con relación al Catalizador base A.

Tabla 1			
Análisis	Catalizador Base A	Catalizador B	Catalizador C
Al ₂ O ₃ , % en peso	25.2	25.2	22.2
Na ₂ O, % en peso	0.1	0.17	0.12
P ₂ O ₅ , % en peso	12.15	11.87	11.93
Fe ₂ O ₃ , % en peso	0.66	1.6	10.12
APS, micrómetro	74	65	58
ABD, g/cc	0.68	0.70	0.72
DI	6	5	12
Área de Superficie, m ² /g	134	131	139
24 Hrs. @ 816°C[1500°F] 100% Vapor			
Conversión= 77%			
% en peso Propileno	7.28	7.44	8.30
% en peso LPG	21.43	21.58	23.23

Ejemplo 5 (Catalizador Base)

5

[0079] Un catalizador ZSM-5 se preparó al hacer una suspensión de 1364 gramos (1200 gramos de base seca) del ZSM-5 y 171 gramos (120 gramos de base seca) de alúmina Catapal B en agua a 32 % en peso de sólidos. A la suspensión se agregaron 279 gramos (60 gramos de base seca) de clorohidrol

10 aluminio, 1482 gramos (1260 gramos base seca) de arcilla caolín y 578 gramos de H₃PO₄ concentrado. La suspensión se molió en un molino de medio Drais de 4 litros a 1.2 litros/min y luego se secó por rociado. El secador por rociado Bowen se operó con una temperatura de entrada de 400°C y una temperatura de salida de 150°C. El catalizador de secado por rociado se calcinó durante 2 horas a 593°C.

15 Las propiedades del Catalizador D se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 6 (2% Fe₂O₃ de FeCl₂)

[0080] El catalizador E, con 2% en peso de Fe_2O_3 agregado se preparó de la misma manera que el Ejemplo 5 con la excepción de que 149 gramos de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (60 gramos de base de Fe_2O_3) se agregó a la suspensión y la cantidad de arcilla de caolin se disminuyó a 1412 gramos. Las propiedades del catalizador E se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 7 (4% de Fe_2O_3 de FeCl_2)

10 [0081] El catalizador F, con 4% en peso de Fe_2O_3 agregado, se preparó de la misma manera que el Ejemplo 5 con la excepción de que 299 gramos de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (120 gramos de base de Fe_2O_3) se agregó a la suspensión y la cantidad de arcilla de caolín se disminuyó a 1341 gramos. Las propiedades del catalizador F se muestran en la Tabla 2.

15

Ejemplo 8

[0082] Los catalizadores en el Ejemplo 5-7 se probaron en una unidad ACE para determinar sus actividades relativas para producir propileno y LPG. Los catalizadores ZSM-5 fueron desactivados con vapor durante 24 horas a 816°C, 100% de vapor y mezclados al 5% en peso con un catalizador de craqueo AuroraTM (disponible del W.R. Grace & Co.- Conn) que había sido separado con vapor durante 4 horas a 816°C [1500°F], 100% de vapor. Las mezclas de catalizadores fueron probadas en una unidad de microactividad del hecho fluido ACE Modelo AP a 527°C. Varias corridas fueron llevadas a cabo para cada catalizador utilizando proporciones de catalizador a petróleo de entre 3 y 10. La proporciones de catalizador a petróleo se varió al cambiar el peso del catalizador y

mantener la constante de peso de alimentación. El peso de alimentación utilizado para cada corrida fue de 1.5 g y la tasa de inyección de alimentación fue de 3.0 g/minuto. Las propiedades de la alimentación demuestran en la Tabla 4. El propilen interpolado y los rendimientos LPG para las mezclas de catalizador a conversión constante de 77% se muestran en la Tabla 2. Los datos muestran que el catalizador con Fe₂O₃ agregado (del FeCl₂) incrementaron la producción de propileno y LPG comparadas con el catalizador base D.

Tabla 2

Análisis	Catalizador base D	Catalizador E (2%Fe ₂ O ₃)	Catalizador F (4% Fe ₂ O ₃)
Al ₂ O ₃ , % en peso	25.85	24.90	24.15
Na ₂ O, % en peso	0.16	0.13	0.13
P ₂ O ₅ , % en peso	11.96	12.12	12.18
Fe ₂ O ₃ , % en peso	0.73	2.40	4.37
DI	8	5	4
ABD g/cc	0.68	0.71	0.74
Área de Superficie, m ² /g	136	140	144
APS, micrómetro	86	75	81
24 Horas @ 816°C[1500°F], 100% de vapor			
Conversión = 77%			
% en peso Propileno	7.29	7.85	7.76
% en peso LPG	21.44	22.49	22.13

Ejemplo 9

[0083] Un 70% de catalizador ZSM-5 que contiene hierro se preparó como sigue. El ZSM-5 (5820 g base seca) se suspendió en agua a 48% en peso de sólidos. A la suspensión de ZSM-5 se agregaron 446 g de tetrahidrato de cloro hierro II. La suspensión se mezcló bien y luego se secó por rociado en un secador de rociado Bowen. El producto resultante se calcinó durante 2 horas a 537°C. El producto contenía 2.8% de Fe₂O₃. El Fe₂O₃ calcinado que contenía ZSM-5 (1444 g base seca) se suspendió en agua con 80 g (base seca). La alumina Catapal B 176 g (base seca) arcilla Natka, 174 g de clorohidrol aluminio (23% de sólido), y

95

494 g de ácido fosfórico concentrado. La suspensión se mezcló bien y luego se molió en un molino de medio Drais 4L a 1 L/min. La suspensión se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. El secador por rociado Bowen se operó con una temperatura de entrada de 400°C y una temperatura de salida de 150°C.

- 5 El catalizador secado por rociado se calcinó durante 2 horas a 593°C. Este catalizador se designó como catalizador G. Las propiedades se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3

<u>Propiedad</u>	<u>Catalizador G</u>
Área de superficie	177 m ² /g
Área de superficie- Zeolita	153 m ² /g
Área de superficie – Matriz	25 m ² /g
Al ₂ O ₃	13.651 % en peso
Fe ₂ O ₃	2.334 % en peso
Na ₂ O	0.133 % en peso
P ₂ O ₅	15 % en peso

10

Ejemplo 10

- [0084] Los catalizadores D y G fueron probados y mezclados con el catalizador de craqueo AuroraTM, un catalizador FCC comercialmente disponible de W.R. Grace & Co.-Conn, en una unidad de microactividad del hecho fluido ACE Modelo AP a 527°C. Los catalizadores D y G fueron desactivados con vapor en un reactor del hecho fluidizado durante 24 horas a 816°C en una atmósfera de vapor al 100% antes de que ellos fueron mezclados a un nivel del 1% en peso de ZSM-5 con catalizador de craqueo Aurora desactivado con vapor. Las pruebas del catalizador a un nivel ZSM-5 constante dan una medición normalizada de la actividad del catalizador D y G, que contiene diferentes niveles de ZSM-5. Las mezclas de catalizador fueron probadas en una unidad de microactividad del hecho fluido ACE Modelo AP a 527°C. Varias corridas fueron llevadas a cabo para

15

20

cada catalizador utilizando proporciones de catalizador a petróleo de entre 3 y 10. La proporción de catalizador a petróleo varió al cambiar el peso del catalizador y mantener constante el peso de la alimentación. El peso de la alimentación utilizado para cada corrida fue de 1.5 g y la tasa de inyección de alimentación fue de 3.0 g/minuto. Los rendimientos del hidrocarburo ACE fueron interpolados a una conversión constante para comparar los catalizadores. Las propiedades de la alimentación son mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4

Gravedad API	25.5
Factor K	11.94
Azufre	0.369
Nitrógeno Total	0.12
Carbono Conradson	0.68

Destilación Simulada, Vol %

IBP	153°C [307°F]
10%	319°C [607°F]
30%	393°C [740°F]
50%	437°C [818°F]
70%	484°C [904°F]
90%	556°C [1034°F]
FBP	680°C [1257°F]

[0085] Los datos ACE (Tabla 5) muestran que el catalizador G, con mas del 1% de hierro agregado, hace 25% mas de propileno que el catalizador D, que no contiene mas de 1% de hierro agregado.

Tabla 5

	Catalizador Base	Catalizador D	Catalizador G
Conversión	76.00	76.00	76.00
Proporción catalizado a petróleo	6.76	6.42	5.90
Hidrogeno, % en peso	0.10	0.09	0.09
Gas seco total, % en peso	4.28	4.01	4.01

Propileno, % en peso	6.33	8.20	8.70
Total C3's, peso %	7.21	9.25	9.77
Total C4's, peso %	8.04	9.33	9.73
Total C4's, peso %	12.74	14.69	15.06
Gas húmedo total, peso %	24.23	27.95	28.85
C5 + gasolina, peso %	48.73	45.09	44.38
RON	92.56	93.96	93.87
MON	80.76	81.62	81.62
LCO, peso %	18.07	18.38	18.38
Fondos, peso %	5.93	5.62	5.62
Copia, peso %	3.04	2.96	2.77

Ejemplo 11

[0086] Una serie de 70% en peso de catalizadores que contiene ZSM-5, se prepararon con un rango de hierro y niveles de fósforo. Los catalizadores fueron bien preparados mediante el siguiente método. ZSM-5 clorhidrol aluminio, alúmina Capatal B, arcilla Natka, tetrahidrato de cloruro de hierro II, y ácido fosforito fueron suspendidos juntos en agua a un nivel de sólido de 40-45%. El Catapal B y el clorhidrol aluminio suministraron 4% en peso (base seca) y 2% en peso (base seca), respectivamente, de la composición de catalizador total. La suspensión se molió en un molino de medio Drais 4L a 1L/min y luego se secó por rociado en un secador por rociado Bowen. El secador por rociado operado con una temperatura de entrada de 400°C y una temperatura de salida de 150°C. El producto se calcinó durante 2 horas a 537°C.

15

[0087] Las formulaciones de los catalizadores, preparadas de esta manera, son subrayadas adelante:

- (a) Catalizador H: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /12.1% P_2O_5
- 20 (b) Catalizador I: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /13.1% P_2O_5
- (c) Catalizador J: 70% ZSM-5/1% Fe_2O_3 /14.1% P_2O_5

- (d) Catalizador K: 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/12% P₂O₅
- (e) Catalizador L: 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/13.5% P₂O₅
- (f) Catalizador M: 70% ZSM-5/2.5% Fe₂O₃/15% P₂O₅
- (g) Catalizador N: 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/13% P₂O₅
- 5 (h) Catalizador O: 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/14.5% P₂O₅
- (i) Catalizador P: 70% ZSM-5/4% Fe₂O₃/16% P₂O₅

[0088] Las propiedades de los catalizadores se muestran en la Tabla 6.

10

15

20

25

Tabla 6

Propiedad	Unidad	Catalizador H	Catalizador I	Catalizador J	Catalizador K	Catalizador L	Catalizador M	Catalizador N	Catalizador O	Catalizador P
Área de superficie	m ² /g	265	235	223	256	236	220	252	234	220
Área de superficie	m ² /g	221	206	191	221	206	198	214	208	195
- Zeolita										
Área de superficie	m ² /g	44	29	32	35	30	22	38	27	25
- Matriz										
Al ₂ O ₃	Peso %	14.704	13.449	13.613	13.534	13.219	12.473	12.283	12.403	11.465
Fe ₂ O ₃	Peso %	1.338	1.209	1.301	2.607	2.659	2.649	3.994	4.151	4.12
Na ₂ O	Peso %	0.155	0.147	0.14	0.137	0.133	0.125	0.141	0.14	0.119
P ₂ O ₅	Peso %	10.426	12.443	14.061	11.361	13.002	14.717	12.796	13.668	15.546

100

Ejemplo 12

[0089] El catalizador D y el H-P fueron probados como mezclas con AuroraTM, un catalizador proveniente de W.R. Grace & Co.-Conn, en una unidad de microactividad del hecho fluido ACE modelo AP a 527°C. Los catalizadores ZSM-5 fueron desactivados con vapor en un reactor del hecho fluidizado durante 24 horas a 816°C en una atmósfera de vapor a 100% antes de que ellas fueron mezclados a un nivel de 2% en peso o ZSM-5 con un catalizador AuroraTM desactivado con vapor. Las pruebas del catalizador a nivel de ZSM-5 constante dieron una medición normalizada de la actividad del catalizador D y el catalizador H-P, que contiene diferentes niveles de ZSM-5. Las corridas de ACE fueron llevadas a acabo como se describió en el Ejemplo 3. Los datos ACE (Tabla 7) muestran que el catalizador H-P, con mas del 1% del hierro agregado, producen mayores niveles de propileno de aquellos producidos mediante el catalizador D, que no contiene mas del 1% de hierro agregado.

Tabla 7

	Catalizador H	Catalizador I	Catalizador J	Catalizador K	Catalizador L	Catalizador M	Catalizador N	Catalizador O	Catalizador P	Catalizador D	Catalizador r base
Conversión, % peso	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
Proporción Cat a petróleo	5.80	6.33	5.71	5.53	5.88	5.25	5.91	5.68	5.70	5.64	5.76
Hidrogeno, % peso	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05
Etileno, % peso	0.62	0.77	0.68	0.65	0.75	0.80	0.70	0.67	0.88	0.61	0.49
Gas seco total, % peso	1.51	1.72	1.54	1.51	1.62	1.66	1.56	1.52	1.74	1.47	1.41
Propileno, % peso	7.72	8.73	8.22	7.80	8.33	8.76	7.93	7.98	9.08	7.60	4.83
Total C3's, % peso	8.65	10.18	9.23	8.76	9.41	9.82	8.94	8.92	10.24	8.53	5.57
Total C4's, % peso	9.42	9.71	9.36	9.18	9.29	9.43	8.99	9.27	9.51	9.15	7.31
Total C4's, % peso	14.58	15.56	14.70	14.33	14.85	14.77	14.35	14.27	15.20	14.24	11.76
LPG, % peso	23.23	25.74	23.93	23.09	24.26	24.59	23.29	23.19	25.44	22.77	17.33
Gas húmedo total, % peso	24.74	27.95	25.47	24.60	25.89	26.25	24.85	24.71	27.18	24.24	18.74
C5+ gasolina, % peso	45.26	41.65	44.50	45.57	43.80	43.76	45.09	44.79	43.05	46.00	51.45
RON	93.64	93.66	93.89	93.70	93.82	93.76	93.66	93.68	93.73	93.73	92.10
MON	80.88	80.22	81.09	80.92	81.17	80.99	81.03	80.85	81.08	81.00	79.96
LCO, % peso	20.76	20.78	20.52	20.60	20.55	20.41	20.48	20.57	20.38	20.45	20.63
Fondos, % peso	6.24	6.22	6.48	6.40	6.45	6.59	6.52	6.43	6.62	6.55	6.37
Coke, peso%	3.01	3.40	3.04	2.83	3.32	3.00	3.07	3.50	2.78	2.76	2.81

Ejemplo 13 (catalizador R)

[0090] Un catalizador ZSM-5 estabilizado con Fe_2O_3 y P_2O_5 se preparó como sigue. El óxido férrico (250 g) se mezcló en 5453 g de agua desionizada. Posteriormente, 1218 g de H_3PO_4 concentrado (85% de solución), 2000 g (base seca) de ZSM-5, 91 g (base seca) de clorhidrol aluminio, 200 g (base seca) de alúmina de Catapal BTM y 1700 g (base seca) de arcilla de caolín se agregaron para hacer la suspensión. La suspensión fue entonces molida en un molino de medio Drais de 4 litros a 1.2 litros/min y secada por rociado en un secador por rociado Bowen. El secador por rociado operado a una temperatura de entrada de 400°C y a una temperatura de salida de 150°C. El producto se calcinó durante 2 horas a 593°C. La muestra se designó catalizador R y sus propiedades se muestran en la Tabla 8.

[0091] Un catalizador de craqueo FCC base y dos catalizadores ZSM-5 (catalizador R y OlefinsUltraTM, un 40% en peso de aditivo que contiene ZSM-5 proveniente de W.R. Grace & Co.-Conn que contiene menos de 1% de hierro, designado como catalizador Q) se desactivaron de la siguiente manera antes de la prueba. El catalizador de craqueo base utilizado es un catalizador de craqueo LibraTM (disponible de W.R. Grace & Co.-Conn), que se impregnó primero como humedad excipiente que apunta a 1000 ppm de Ni y 1000 ppm de V con soluciones de 3% de naftenato de vanadio en pentano y 8% de octoato de nickel en pentano respectivamente. La muestra se pretrató en una mufla antes de la etapa de impregnación y postratado después de la etapa de impregnación para quemar los solventes. Tanto los procedimientos de pretratamiento como postratamiento incluidos en la etapa de secado (204°C durante 1 hora) y la etapa de calcinación (593°C durante 3 horas). La muestra tratada fue entonces

desactivada durante 20 horas a 788°C utilizando un método de vaporización de propileno cíclico (CPS). La descripción de un método CPS ha sido publicada en L. T. Boock, T. F. Petti, y J. A Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6. El catalizador Q y el catalizador R fueron separadamente desactivados hidrotermicamente en un vaporizador del hecho fluidizado durante 24 horas a 816°C sin ningún Ni o V agregado.

[0092] Aproximadamente 70% en peso de catalizador de craqueo Libra desactivado con CPS se mezcló con 30% de catalizador OlefinsUltra™ separadamente desactivado. De manera similar, una mezcla 70/30 y una mezcla 85/15 fueron hechas utilizando un catalizador de craqueo Libra desactivado con CPS y un catalizador R separadamente desactivado respectivamente. Las propiedades del catalizador Libra fresco y desactivado, catalizador OlefinsUltra™ (Catalizador Q) y el Catalizador R se reportan en la Tabla 8.

Tabla 8

		Catalizador base	Catalizador Q ¹	Catalizador R
PROPIEDADES FRESCAS				
Al ₂ O ₃	(peso %)	48.7	27.7	22.4
SiO ₂	(peso %)	48.0	60.5	56.8
Re ₂ O ₃	(peso %)	2.03	0.03	0.03
Na ₂ O	(peso %)	0.32	0.27	0.12
SO ₄	(peso %)	0.10	0.10	<0.01
TiO ₂	(peso %)	0.49	0.78	0.74
Fe ₂ O ₃	(peso %)	0.41	0.60	5.46
P ₂ O ₅	(peso %)	0.04	10.92	15.01
Área de superficie				
Total	(m ² /g)	364	145	112
zeolita	(m ² /g)	278	123	100

104

PROPIEDADES DESACTIVADAS

		1000/1000 ppm Ni/V CPS 787°C [1450°F]	24 horas/816°C [1500°F] 100% stm	24 horas/816°C [1500°F] 100% stm
Nickel (Ni)	ppm	838	21	50
Vanadio (V)	ppm	990	50	40
<u>Área de Superficie</u>				
Total	(m ² /g)	229	130	125
Zeolita	(m ² /g)	165	87	94
Tamaño de celda	A	24.29	-	-

¹OlefinsUltra™, 40% en peso de aditivo que con tiene ZSM-5 proveniente de W.R. Grace & Co.- Conn que contiene menos de 1% de hierro.

[0093] La evaluación de desempeño de los catalizadores desactivados con vapor anteriores en una unidad de FCC fue conducida al utilizar un Davison Circulating Riser (DCR). La descripción y la operación de la unidad se ha discutido en detalle en las siguientes comunicaciones: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, y S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; and 2) G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds., Studies in Surface Science and Catalysis, Volumen 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B. V., Ámsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

[0094] Una mezcla de dos alimentaciones FCC comerciales con las propiedades mostradas en la Tabla 9 se utilizó para la prueba. En cada uno de los experimentos, el DCR fue operado bajo condiciones de regeneraciones de "quemado completo", donde el "quemado completo" se definió como la condición

en donde la cantidad de aire agregado al regenerador es suficiente para convertir todas las especies de coque sobre el catalizador FCC y gastado a CO_2 .

[0095] El DCR fue cargado inicialmente con aproximadamente 2000 g de cada mezcla de catalizador. Las condiciones utilizadas fueron una temperatura superior de tubo ascendente de 545°C , una temperatura de regenerador de 727°C con 1% de exceso de O_2 y en el regenerador (y operando el modo de quemado completo). La conversión a productos útiles, varió al cambiar la temperatura de precalentamiento de alimentación antes de la introducción en la unidad. Los rendimientos de estado constante se determinaron en cada conversión para todos los catalizadores.

[0096] Como se puede observar en la Tabla 10 y las Figuras 1 y 2, el Catalizador R al 30% que contiene Catalizador muestra rendimientos de olefina ligera C_3 significativamente mayores a una conversión constante (Figura 1) y un rendimiento de propileno mayor versus LPG (Figura 2) que el Catalizador Q al 30% que contiene Catalizador Libra (OlefinsUltraTM). El Catalizador Q el 30% que contiene Catalizador y el Catalizador que contiene 15% en peso de Catalizador R, muestran rendimientos de propileno ligeramente diferentes a LPG constantes, pero el último Catalizador tiene menos de la mitad del ZSM-5 presente que el presente en el formador. Este conjunto de datos muestra que el catalizador ZSM-5 que contiene hierro (Catalizador R) tiene mucha mejor actividad de propileno y produce una proporción de propileno a butileno mayor que el catalizador ZSM-5 sin Fe_2O_3 agregado (Catalizador Q).

106

Tabla 9

Gravedad API	24.2
Factor K	11.95
Azufre	0.373
Nitrógeno Total	0.08
Carbono Conradson	0.91

Destilación Simulada, Vol %

IBP	227°C [441°F]
10%	362°C [683°F]
30%	411°C [772°F]
50%	447°C [837°F]
70%	487°C [909°F]
90%	548°C [1018°F]
FBP	623°C [1154°F]

Tabla 10

	30% Catalizador Q	30% Catalizador R	15% Catalizador R
Conversión a 78%			
Rendimiento H ₂	0.08	0.09	0.08
peso %			
Rendimiento CH ₄	1.01	0.94	0.99
peso %			
C2 peso %	0.64	0.60	0.62
C2 = peso %	1.40	1.69	1.36
C3 total peso %	12.64	14.14	12.30
C3 = peso %	11.47	12.90	11.19
C4 total peso %	16.19	16.54	15.97
C4 total = peso %	11.90	12.28	11.89
C3=/total C4 =	0.96	1.05	0.94
LPG (peso %)	28.83	30.68	28.27
Gasolina peso %	41.93	39.72	42.53
Numero de octano	96.15	96.54	96.31
de investigación			
LCO peso %	16.01	15.87	16.05
Fondos peso %	5.99	6.13	5.95
Coque peso %	4.01	4.19	4.05

REIVINDICACIONES:

1. Una composición de catalizador fluidizable que comprende:
 - (a) pentasil zeolita que tiene un marco de sílice/alumina
 - (b) por lo menos cinco por ciento en peso de fósforo (como P_2O_5), y
 - (c) por lo menos aproximadamente 1% de óxido de hierro (como Fe_2O_3) presente por fuera del marco de pentasil,

en donde las cantidades de óxido de fósforo y hierro anteriores están basadas en las cantidades de partículas que contienen las pentasil zeolita y la composición tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros.
2. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende por lo menos 8% en peso de fósforo.
3. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende por lo menos aproximadamente 10% en peso de fósforo.
4. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 en donde el óxido de hierro está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso de las partículas que contienen pentasil zeolita.
5. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además matriz y está presente en fosfato de hierro en la matriz.

6. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 en donde la pentasil zeolita es ZSM-5 o ZSM-11.
7. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 1 que comprende además una zeolita adicional adecuada para craquear hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizado.
8. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 7 en donde dicha zeolita adicional es faujasita.
9. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 7 en donde el catalizador adicional es seleccionado del grupo que consiste de zeolita Y, REY, REUSY y mezclas de éstos.
10. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 7 en donde el catalizador adicional está presente en partículas separadas de partículas que comprenden la pentasil zeolita.
11. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 9 en donde la pentasil zeolita es ZSM-5 o ZSM-11.
12. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 11 en donde la composición de catalizador comprende por lo menos 15% en peso de zeolita Y, dicha cantidad de zeolita Y basada en la composición de catalizador total.

13. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 11 en donde la composición de catalizador comprende por lo menos 15% a aproximadamente 60% en peso de zeolita Y, dicha cantidad de zeolita Y basada en la composición de catalizador total.
14. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 11 en donde la composición de catalizador comprende por lo menos 25% a aproximadamente 40% en peso de zeolita Y, dicha cantidad de zeolita Y basada en la composición de catalizador total.
15. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 10 en donde el fósforo está presente en las partículas que contiene pentasil zeolita.
16. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 15 en donde el pentasil contienen partículas que comprende por lo menos aproximadamente 8% en peso de fósforo.
17. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 15 en donde las partículas que contienen pentasil comprenden por lo menos 10% en peso de fósforo.
18. Una composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 15 en donde las partículas que contienen pentasil comprenden matriz y fosfato de hierro están presentes en la matriz.
19. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 10 en donde el óxido de hierro está presente en una cantidad que varía desde

110

aproximadamente 1 a aproximadamente 10% en peso de las partículas que contiene pentasil zeolita.

20. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 10 en donde el óxido de hierro está presente en partículas que contienen pentasil.
21. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 19 en donde el óxido de hierro está presente en partículas que contienen pentasil.
22. Un proceso de craqueo catalítico que comprende:
 - (a) introducir una materia prima de hidrocarburo en una zona reactiva de una unidad de craqueo catalítico comprendida de una zona de reacción, una zona de agotamiento, y una zona de regeneración, cuya materia prima se caracteriza por tener un punto de ebullición inicial desde aproximadamente 120°C con puntos finales hasta de aproximadamente 850°C;
 - (b) Craquear catalíticamente dicha materia prima en dicha zona de reacción a una temperatura desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C, al hacer que la materia prima esté en contacto con un catalizador de craqueo fluidizable que comprende:
 - (i) pentasil zeolita que tiene un marco de sílice/alúmina,
 - (ii) por lo menos 5% en peso de fósforo (como P_2O_5),
 - y
 - (ii) por lo menos aproximadamente 1% de óxido de hierro presente por fuera del marco de pentasil,

en donde las cantidades de óxido de fósforo y hierro están basadas en la cantidad de partículas que contiene pentasil zeolita;

- (c) agotamiento recuperado utilizando partículas de catalizador con un fluido en una zona de agotamiento para remover de ésta algo de material hidrocarbonáceo; y
 - (d) recuperar el material hidrocarbonáceo agotado proveniente de la zona de agotamiento y circulando el agotado utilizando partículas de catalizador al regenerador o la zona de regeneración; y regenerar dicho catalizador de craqueo en la zona de regeneración al quemar una cantidad sustancial de coque sobre dicho catalizador, y con un componente de combustible agregado para mantener el catalizador regenerado a una temperatura que mantendrá el reactor de craqueo catalítico a una temperatura desde aproximadamente 400°C a aproximadamente 700°C; y
 - (e) reciclar dicho catalizador caliente regenerado a la zona de reacción.
23. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde el catalizador de craqueo fluidizable tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros.
24. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 22 en donde dicha materia prima es catalíticamente craqueada en dicha zona de reacción a una temperatura desde aproximadamente 500 a aproximadamente 550°C.
25. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 22, en donde el catalizador de craqueo comprende por lo menos aproximadamente 8% en peso de fósforo.

112

26. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 22, en donde dicho catalizador de craqueo comprende por lo menos aproximadamente 10% en peso de fósforo.
27. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 22, en donde dicho catalizador de craqueo comprende una zeolita adicional adecuada para craquear hidrocarburos en un proceso de craqueo catalítico fluidizable.
28. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde dicha zeolita adicional es faujasita.
29. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional se seleccionada del grupo que consiste de zeolita Y, REY, REUSY, y mezclas de éstos.
30. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional está presente en partículas separadas de partículas que comprenden la pentasil zeolita.
31. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional comprende por lo menos aproximadamente 15% en peso con base en el catalizador de craqueo fluidizable total.
32. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional comprende por lo menos aproximadamente 15% a aproximadamente 60% en peso con base en el peso total de catalizador de craqueo fluidizable.

33. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la zeolita adicional comprende por lo menos aproximadamente 25% a aproximadamente 45% en peso con base en el catalizador de craqueo fluidizable total.
34. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde la pentasil zeolita es ZSM-5 o ZSM-11.
35. Un proceso de acuerdo a la reivindicación 27 en donde el fósforo está presente en partículas que contiene pentasil zeolita.
36. Una composición de catalizador fluidizable que comprende:
- (a) pentasil zeolita que tiene un marco de sílice/alúmina,
 - (b) zeolita adicional adecuada para craquear hidrocarburos en craqueo catalítico fluidizado,
 - (c) por lo menos 0.01% de fósforo (como P_2O_5), y
 - (d) por lo menos aproximadamente 1% de óxido de hierro (como Fe_2O_3) presente por fuera del marco de pentasil,

en donde las partículas del catalizador contienen pentasil (a) y zeolita adicional (b) en la misma partícula, la cantidad de óxido de hierro y fósforo están basadas en el peso de la composición de catalizador total y la composición tiene un tamaño de partícula promedio en el rango de aproximadamente 20 a aproximadamente 200 micrómetros.

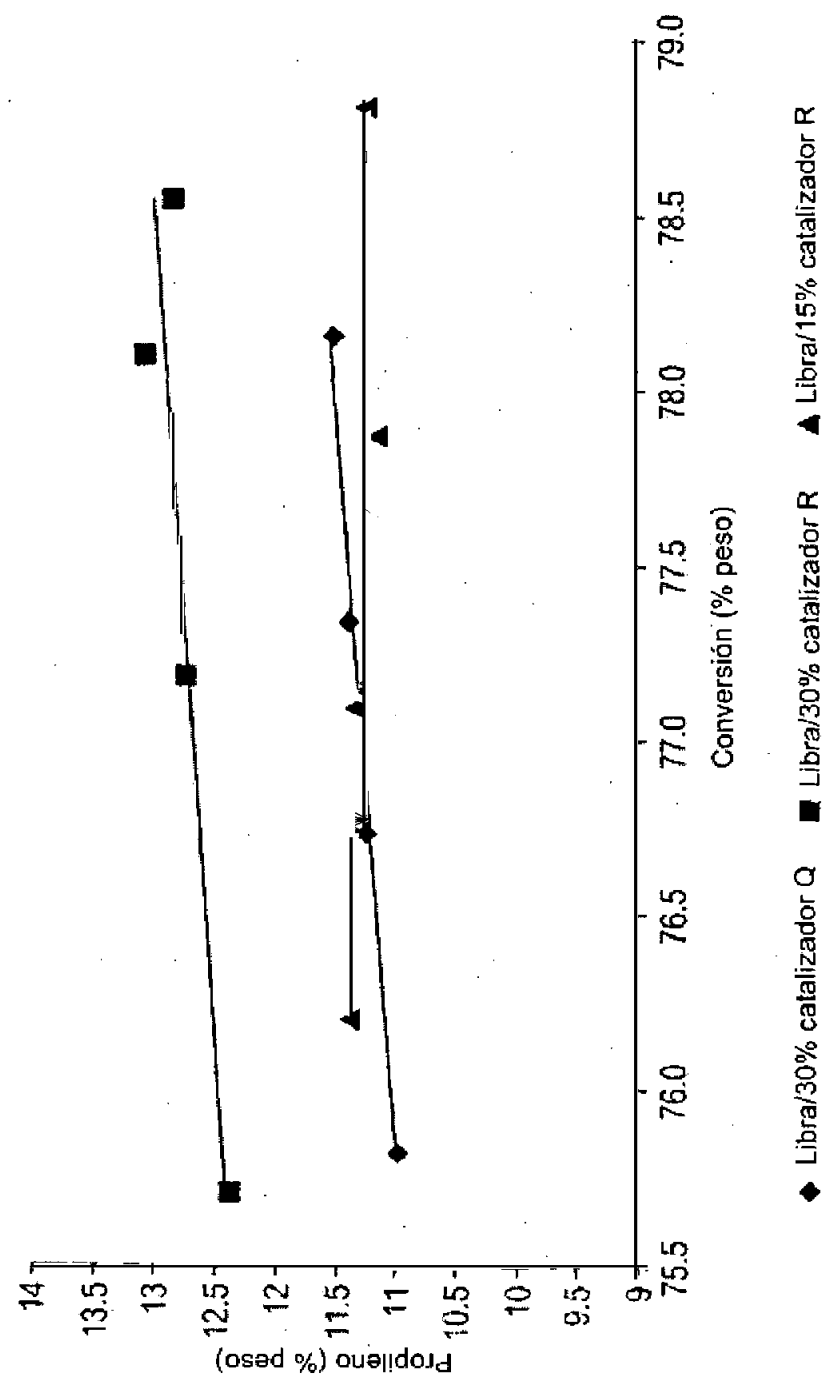
37. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 36 en donde el catalizador comprende 0.01 a aproximadamente 5% en peso de fósforo.

(14)

38. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 36 en donde el pentasil se selecciona del grupo que consiste de ZSM-5, ZSM-11 y mezclas de éstos, la zeolita adicional (b) se selecciona del grupo que consiste de zeolita Y, REY, REUSY, y mezclas de éstos.
39. La composición de catalizador de acuerdo a la reivindicación 36 que comprende además la matriz.

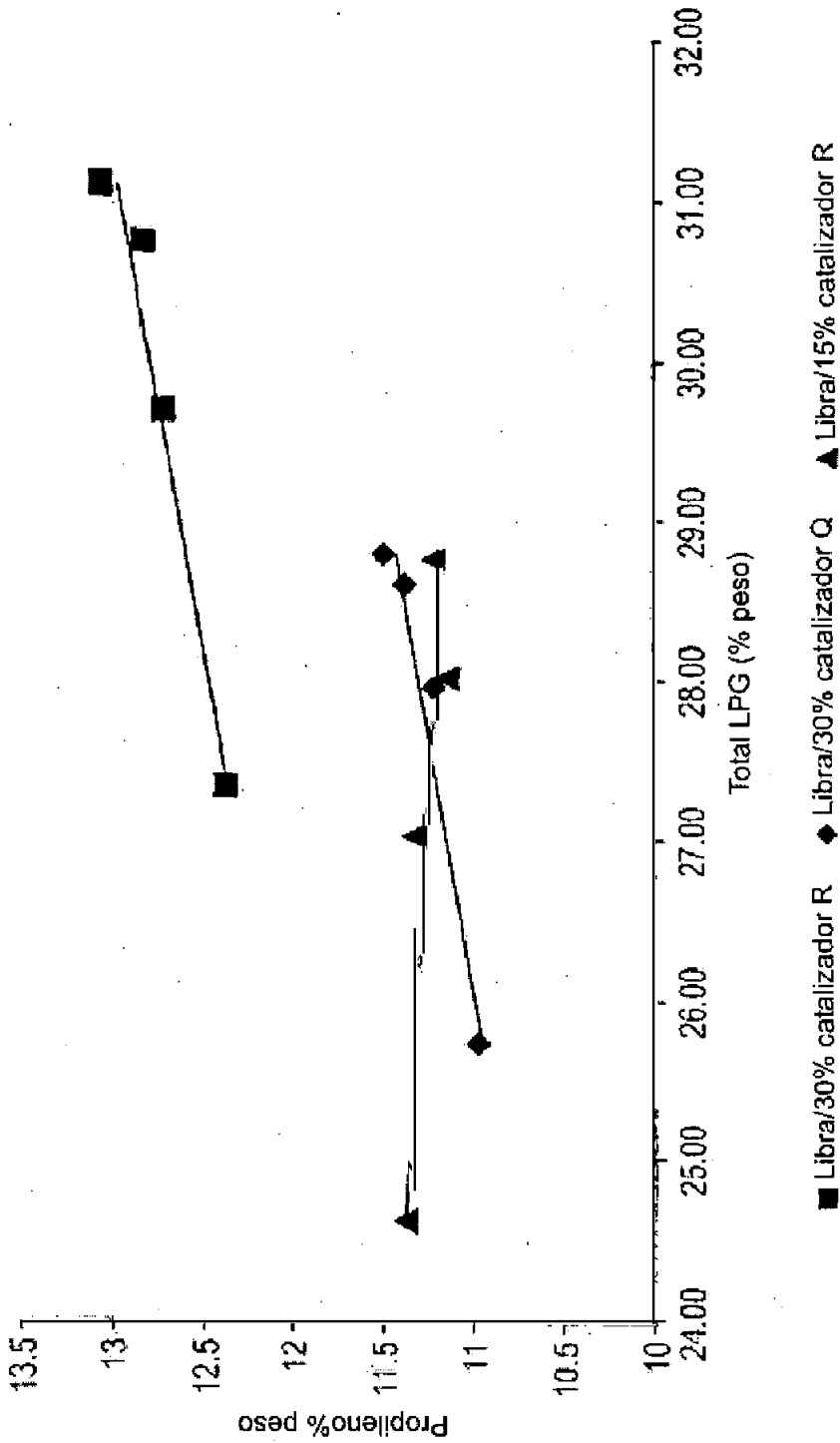
195

FIG. 1



116

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2006/010721

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C10G11/05 B01J29/46 B01J29/80

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)

C10G B01J

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRACE DAVISON: "OlefinsUltra"[Online] XP002393280 Retrieved from the Internet: URL: http://www.gracedavison.com/Products/fcc/rceurope1/docs/OlefinsUltra.pdf the whole document	1-39
X	US 2005/020867 A1 (XIE CHAOGANG ET AL) 27 January 2005 (2005-01-27) cited in the application the whole document	1-39
A	CN 1 465 527 A (CHINA PETROCHEMICAL CORP; SINOPEC CORP) 7 January 2004 (2004-01-07) the whole document	

-/--



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.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2006

Date of mailing of the international search report

22/08/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Zuurdeeg, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2006/010721

118

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 903 178 A (CHINA PETRO-CHEMICAL CORPORATION; RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROC) 24 March 1999 (1999-03-24)	
P,X	WO 2005/097950 A (W.R. GRACE & CO.-CONN; KUMAR, RANJIT) 20 October 2005 (2005-10-20) example 1	1-39

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/010721

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2005020867	A1	27-01-2005	SG 115708 A1	28-10-2005
CN 1465527	A	07-01-2004	NONE	
EP 0903178	A	24-03-1999	DE 69819989 D1	08-01-2004
			DE 69819989 T2	02-09-2004
			JP 3741548 B2	01-02-2006
			JP 11157831 A	15-06-1999
			NO 984332 A	18-03-1999
			US 6080698 A	27-06-2000
WO 2005097950	A	20-10-2005	US 2006011513 A1	19-01-2006
			US 2005227853 A1	13-10-2005

120

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 1,688
FECHA : ENERO 8 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 08-006737- -00000-0000

Fecha: 2008-01-24 16:35:22 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 121

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	2808481	08/01/2008	56,858,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAHITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	501,000.00
		TOTAL :	\$ 501,000.00

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 06032-841-017-4



No. 08-006737-00000-0000

Fecha: 2008-01-24 16:35:22 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTEIYII Eva: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 121

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 ☐

Firma Responsable

Fecha

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

123

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

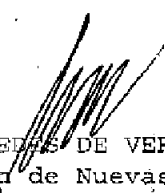
REFERENCIA	Radicación No.	8 6737
	Solicitud internacional	PCT/US2006/010721
	Fecha inicio fase nacional	29/01/2008
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	2343

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

1. El solicitante debe aclarar si la solicitud corresponde al capítulo I o II del PCT por que la indicación en el petitorio no corresponde a los documentos del expediente, en caso necesario adjuntar los documentos que corresponden.

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

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


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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 15 FEB. 2008
jfernand