



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD
FASE NACIONAL -PCT

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TITULO: CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO Y QUE TIENE PARCIALMENTE UNA ESTRUCTURA ALPO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL:

B01J 29/40 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01) B01J 37/28 (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01)

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-042038- -00000-0000

71. SOLICITANTE:

Fecha: 2014-02-27 15:17:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASOR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

1. TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY

DOMICILIO:

1. Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe BELGICA

74. APODERADO: HELENA CAMARGO WILLIAMSON

22. BOGOTÁ D.C., FEBRERO 27 DE 2014



No. 14-042038- -00000-0000

Fecha: 2014-02-27 15:17:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL –PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención ☒ Capítulo I	☐ Patente de Modelo de Utilidad ☐ Capítulo II
2	DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)		
Solicitud Internacional No.		PCT/EP2012/064581	Fecha 25/07/2012
Publicación Internacional No.		WO 2013/017498 A1	Fecha 07/02/2013
3	TÍTULO DE LA INVENCIÓN (200 caracteres o espacios máximos)		
CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO Y QUE TIENE PARCIALMENTE UNA ESTRUCTURA ALPO			
4	CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)		
B01J 29/40 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01) B01J 37/10 (2006.01) B01J 37/28 (2006.01) C07C 1/20 (2006.01)			
SOLICITANTE (S) Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria			
APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL		NOMBRE	IDENTIFICACIÓN TIPO
TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY			
6	DATOS DEL SOLICITANTE		
DIRECCIÓN Zone Industrielle C.		No. TELÉFONO	
CIUDAD SENEFFE		CORREO ELECTRÓNICO	
DEPARTAMENTO/ESTADO		NACIONALIDAD O	
PAÍS DE RESIDENCIA BELGICA		LUGAR DE CONSTITUCIÓN BELGICA	
7	INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria		
APELLIDOS		NOMBRES	NACIONALIDAD
1. NESTERENKO		1. Nikolai	1. RUSIA
2. MINOUX		2. Delphine	2. FRANCIA
3. ADAM		3. Cindy	3. BELGICA
4. DATH		4. Jean-Pierre	4. BELGICA
DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:			
8	DATOS INVENTOR (ES)		
PAÍS RESIDENCIA		DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD DIRECCIÓN
1. BELGICA			1. Nievelles
2. BELGICA			2. Nievelles
3. BELGICA			3. Wierde
4. BELGICA			4. Beloeil
1. Boîte 21, bât. 32, Chaussée de Namur B-1400			
2. Rue des Hautes Hurées 21, B-1400			
3. rue des Reines de Prés 7, B-5100			
4. Rue d'Ath, 53, B-7970			
OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S)) INVENTOR(ES)			
☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.			
9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS		NOMBRES	IDENTIFICACIÓN
CAMARGO WILLIAMSON		HELENA	C.C 35.455.268 Bta. T.P 76985
DIRECCIÓN	CARRERA 7 N° 71 – 52, TORRE A, PISO 5		No. TELÉFONO 3257300
CIUDAD	BOGOTÁ		CORREO ELECTRÓNICO helena.camargo@phrlegal.com
PAÍS	COLOMBIA		No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL PODER PROT. 13 144198

2

10	DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO			
(33) PAÍS DE ORIGEN		CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
1. COMUNIDAD EUROPEA			11176394.2	03/08/2011
11	DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.				
12	DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES			
<i>Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.				
13	REDUCCIÓN DE TASAS			
<i>Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.</i>				
☐ SI ☒ NO				
Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.				
Micro, pequeñas y medianas empresas ☐				
Universidades públicas o privadas ☐				
Entidades sin ánimo de lucro ☐				
Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos				
14	AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☒ SI ☐ NO			
Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.				
15	COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO	N°	Fecha	
16	FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL			
Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)				
HELENA CAMARGO WILLIAMSON				
17	ANEXOS			
Documentación Técnica Solicitud Internacional en castellano		Documentación Jurídica		
1. ☒ Descripción N° de folios:		9. ☒ Poderes, si fuera el caso, PODER PROT. 13 144198		
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones:		10. ☐ Documento que legalmente pruebe la cesión del inventor al solicitante o a su causante.		
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios:		11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
4. ☒ Resumen.		12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.		
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.		13. Reducción de tasas		
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.		Micro, pequeñas o medianas empresas		
7. ☐ Arte final 12 x 12.		☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.		
8. ☐ Anexo formato digital.		☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.		
		Universidades públicas o privadas		
		☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación		
		Entidades sin ánimo de lucro		
		☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.		
		☐ Hoja de información complementaria.		
		☐ Otros, especificar		
		14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.		
		15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.		
		16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.		
		17. ☐ Comprobante de pago por reivindicación adicional a 10.		

CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON FÓSFORO Y QUE TIENE PARCIALMENTE UNA ESTRUCTURA ALPO

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende una
5 zeolita modificada con fósforo, zeolita modificada con fósforo que tiene
parcialmente una estructura ALPO. También se refiere a un procedimiento de
preparación de dicho catalizador. Esta zeolita modificada es de interés en
procedimientos en los que se hace funcionar dicha zeolita en presencia de
vapor a alta temperatura. A modo de ejemplo, se pueden mencionar,

10 la deshidratación de alcohol para convertir al menos un alcohol en la
olefina correspondiente, el craqueo de olefinas C4+ (también conocido como
OCP, procedimiento de conversión de olefinas) para preparar una mezcla de
etileno y propileno,

el craqueo de metanol o éter dimetílico (también conocido como MTO)
15 para producir olefinas ligeras tales como etileno y propileno, así como
hidrocarburos pesados tales como butenos, alquilación de compuestos
aromáticos con olefinas y alcoholes para producir para-xileno, etilbenceno,
cumeno, etc.

Antecedentes de la invención

20 Un catalizador eficaz es clave en la industrialización de la deshidratación
de alcoholes, así como en los otros procedimientos anteriores. Uno de los
primeros catalizadores empleados para la deshidratación de etanol fue la
alúmina. Este catalizador es relativamente barato, pero necesita una velocidad
espacial baja y una temperatura de reacción alta y genera mucho etano, que es
25 necesario separar. Las zeolitas, en particular las zeolitas fosfatadas, resuelven el
problema de la actividad del catalizador y proporcionan una fracción de etileno
de calidad próxima a la polimérica. Se conocen catalizadores que comprenden
una zeolita modificada con fósforo (la zeolita modificada con fósforo también se
denomina P-zeolita). Las siguientes técnicas anteriores han descrito diversos

procedimientos para preparar dichos catalizadores.

El documento US 2006 106270 se refiere al uso de un sistema catalizador de doble función en la zona de reacción de síntesis de hidrocarburos de un procedimiento de oxigenado a propileno (OTP) que funciona a
5 temperaturas relativamente altas, preferentemente con un diluyente en vapor, y que usa tecnología de reactor de lecho móvil. El sistema catalizador de doble función comprende un tamiz molecular con capacidad de doble función dispersa en una matriz de alúmina modificada con fósforo que contiene aniones lábiles de fósforo y/o aluminio. Se explica que el efecto de estabilización hidrotérmica
10 que se observa cuando se utiliza esta matriz de alúmina modificada con fósforo lo provoca la migración o la dispersión de aniones de fósforo y/o aluminio desde esta matriz hacia el tamiz molecular unido. Estos aniones quedan entonces disponibles para reparar, templar y/o estabilizar la estructura del tamiz molecular frente al mecanismo de desaluminización bien conocido de
15 destrucción o modificación de la estructura del tamiz molecular que se induce por la exposición al vapor a temperaturas correspondientes a las usadas en la zona de reacción de OTP y en la zona de regeneración.

El documento US 5.231.064 se refiere a un catalizador líquido que comprende arcilla y una zeolita, de las que al menos una se ha tratado con un
20 compuesto que contiene fósforo, por ejemplo, dihidrogenofosfato de amonio o ácido fosfórico, y que se seca por pulverización a pH bajo, preferentemente más bajo de aproximadamente 3. Se considera que, de forma ventajosa, dichos catalizadores presentan un desgaste reducido.

El documento EP 511013 A2 proporciona un procedimiento mejorado
25 para la producción de olefinas C2-C5 a partir de materias primas olefínicas o parafínicas o mixtas de olefina y parafina superiores. De acuerdo con esta técnica anterior, se ponen en contacto las materias primas de hidrocarburo con un catalizador de ZSM-5 en particular a temperaturas elevadas, velocidad espacial alta y presión parcial de hidrocarburo baja para producir olefinas

- inferiores. Antes de su uso en la conversión de hidrocarburos, se trata el catalizador con vapor. El procedimiento preferente es calentar el catalizador a de 500 a 700 °C, preferentemente de 550 a 600 °C, a de 1 a 5 atmósferas, preferentemente de 1,5 a 3 atmósferas durante de 1 a 48 horas, preferentemente de 15 a 30 horas. El componente de catalizador activo es ZSM-5 que contiene fósforo con una proporción superficial de Si/Al en el intervalo de 20-60. Preferentemente, el fósforo se añade a la ZSM-5 formada impregnando la ZSM-5 con un compuesto de fósforo de acuerdo con los procedimientos descritos, por ejemplo, en la patente de EE. UU. 3.972.832. De forma menos preferente, se puede añadir el compuesto de fósforo a la mezcla multicomponente a partir de la cual se forma el catalizador. El compuesto de fósforo se añade en una cantidad suficiente para que proporcione una composición de ZSM-5 final que tenga el 0,1-10 % en peso de fósforo, preferentemente el 1-3 % en peso.
- Preferentemente, se combina la ZSM-5 que contiene fósforo con aglutinantes o matrices conocidos tales como sílice, caolín, bentonita de calcio, alúmina, aluminato de sílice y similares. En general, la ZSM-5 comprende el 1-50 % en peso de la composición de catalizador, preferentemente el 5-30 % en peso y lo más preferentemente el 10-25 % en peso. No se introducen metales tales como el Ca en el catalizador.

El documento EP 568913 A2 describe un procedimiento para preparar un catalizador a base de ZSM-5 adaptado para su uso en la conversión catalítica de metanol o éter dimetílico en olefinas ligeras, en el que comprende las siguientes etapas consecutivas:

- mezclar un catalizador a base de zeolita ZSM-5 con sol de sílice y solución de nitrato de amonio,
- amasar, moldear, secar y calcinar la mezcla,
- intercambiar la zeolita modificada con una solución de HCl a 70-90 °C,
- secar y calcinar la zeolita modificada con H₂

- impregnar la zeolita modificada con H con ácido fosfórico a presión reducida,
 - secar y calcinar la zeolita modificada con P,
 - impregnar la zeolita modificada con P con una solución de elementos
- 5 de las tierras raras a presión reducida,
- secar y calcinar la zeolita modificada con P y tierras raras,
 - someter a tratamiento hidrotérmico la zeolita modificada con P y tierras raras a 500-600 °C con vapor de agua y
 - calcinar la zeolita modificada.
- 10 El documento WO 03 020667 se refiere a un procedimiento de preparación de olefinas, en particular etileno y propileno, a partir de materia prima oxigenada, que comprende poner en contacto una materia prima oxigenada con al menos dos catalizadores de zeolita diferentes para formar una composición de olefina, en el que el primero de los catalizadores de zeolita
- 15 contiene un tamiz molecular de ZSM-5 y el segundo de los catalizadores de zeolita contiene un tamiz molecular de zeolita seleccionado del grupo que consiste en ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48 y mezclas de las mismas. La ZSM-5 puede ser no modificada, modificada con fósforo, modificada con vapor con un volumen de microporo reducido hasta no menos del 50 % del de la ZSM-
- 20 5 sin aplicación de vapor, o diversas mezclas de las mismas. De acuerdo con un modo de realización, la zeolita se modifica con un compuesto que contiene fósforo para controlar la reducción del volumen de poro. De forma alternativa, se aplica vapor a la zeolita y se le añade el compuesto de fósforo antes de o después del vapor. La cantidad de fósforo, medida sobre una base elemental,
- 25 es desde el 0,05 % en peso hasta el 20 % en peso y, preferentemente, es desde el 1 % en peso hasta el 10 % en peso, basado en el peso de tamiz molecular de zeolita. Preferentemente, la proporción atómica de fósforo y aluminio de la estructura (es decir, de la estructura de zeolita) no es mayor de 4:1 y más preferentemente es desde 2:1 hasta 4:1. De acuerdo con un modo de

realización, la incorporación de un modificador de fósforo en el catalizador de la invención se lleva a cabo poniendo en contacto el tamiz molecular de zeolita, solo o la zeolita en combinación con un aglutinante, con una solución de un compuesto de fósforo apropiado. Se separa la zeolita sólida o el catalizador de zeolita de la solución de fósforo, se seca y se calcina. En algunos casos, el fósforo añadido se convierte en su forma de óxido en tales condiciones. En general, en contacto con el compuesto que contiene fósforo se realiza a una temperatura de desde 25 °C hasta 125 °C durante un tiempo de desde 15 minutos hasta 20 horas. La concentración del fósforo en la zeolita puede ser desde el 0,01 % en peso hasta el 30 % en peso. Esta técnica anterior divulga una P-ZSM-5 no formulada.

El documento WO 2009 022990 A1 describe una composición de catalizador para la deshidratación de un alcohol para preparar un alqueno. La composición de catalizador comprende un catalizador y un agente modificador que es ácido fosfórico, ácido sulfúrico o trióxido de wolframio, o un derivado de los mismos. No hay aglutinantes.

El documento EP 2348004 A1 se refiere a la deshidratación de etanol para preparar etileno y a la conversión de metanol para preparar una mezcla de olefinas (MTO). El catalizador se prepara por el siguiente procedimiento: Se aplica vapor a una ZSM-5, se introduce P poniendo en contacto la zeolita sometida a vapor con una solución de H₃PO₄ en condiciones de reflujo, se extrude la zeolita modificada con P con un aglutinante, se introduce calcio y se aplica vapor al catalizador resultante dos horas a 600 °C. De forma alternativa, se puede introducir el aglutinante antes de introducir el P.

El documento WO 2009-098262 A1 se refiere a la deshidratación de etanol para preparar etileno. El catalizador se prepara por el siguiente procedimiento: Se aplica vapor a una ZSM-5, se introduce P poniendo en contacto la zeolita sometida a vapor con una solución de H₃PO₄ en condiciones de reflujo, se extrude la zeolita modificada con P con un aglutinante, no hay

aplicación de vapor final. No se introduce calcio.

El documento EP 2082802 A1 se refiere a diversos procedimientos petroquímicos, no se menciona la deshidratación de alcoholes para preparar una olefina con el mismo número de átomos de carbono que el alcohol. Entre
5 los procedimientos mencionados se encuentran el craqueo de olefinas y la conversión de oxigenados, p. ej., metanol para preparar una mezcla de etileno, propileno, butenos y diversos hidrocarburos. El catalizador se prepara por el siguiente procedimiento: Se aplica vapor a una ZSM-5, se extrude la zeolita sometida a vapor con un aglutinante, se introduce P poniendo en contacto la
10 zeolita sometida a vapor con una solución de H_3PO_4 en condiciones de reflujo, se introduce calcio y se aplica vapor al catalizador resultante dos horas a 600 °C.

El documento US 4.356.338 se refiere a diversos procedimientos petroquímicos, no se menciona la deshidratación de alcoholes para preparar
15 una olefina con el mismo número de átomos de carbono que el alcohol. La zeolita (ZSM-5) se puede combinar con un aglutinante y se trata mediante un componente que contiene P o vapor o ambos, vapor y un componente que contiene P. No se introducen metales tales como el Ca en el catalizador.

El material compuesto de alúmina modificada con fósforo se conoce en
20 la técnica anterior y es útil como aglutinante y también como soporte catalizador para diversas reacciones catalíticas. Este tipo de aglutinante proporciona una buena resistencia mecánica a la partícula de catalizador y se puede conformar fácilmente en cualquier forma. Este aglutinante se usa para la fabricación de catalizadores por procedimientos de extrusión, gota de aceite o secado por
25 pulverización.

Los fosfatos de aluminio existen en diferentes proporciones atómicas de Al/P. En la composición $AlPO_4$, son isoeléctricos con SiO_2 y consisten en tetraedros alternos de $AlO_4/2$ y $PO_4/2$. Seis de entre las modificaciones de cristales densas de $AlPO_4$ conocidas son isoestructurales con las

modificaciones de la sílice; la tridimita es una de estas. Además, se conocen muchos tamices moleculares de AlPO_4 , de los que algunos son isoestructurales con las zeolitas.

Sin embargo, en la conformación de catalizadores, hasta el momento, se han usado principalmente fosfatos de aluminio como sólidos amorfos o hidrogeles. Presentan propiedades ácidas a proporciones atómicas de $\text{Al/P} > 1$ e incluso más pronunciadas como hidrogenofosfatos con $\text{Al/P} < 1$. Con una composición de $\text{Al/P} \sim 1$, se dice que la fuerza ácida de los grupos OH terminales es similar o incluso algo más baja que en el caso del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han aplicado fosfatos de aluminio como tal como catalizadores ácidos en la deshidratación de alcoholes a éteres (en el documento US 5.753.716).

Por el contrario, el AIPO amorfo estequiométrico es casi neutro.

El documento US4629717 da ejemplos de preparación de AIPO. Típicamente, los aglutinantes de AIPO con fases amorfas se preparan mediante el tratamiento de pseudo-boehmita con ácido fosfórico seguido de la adición de amoníaco o por mezcla directa de alúmina o sales de aluminio con fuentes de fósforo. Una serie de artículos académicos, por ejemplo, Applied Catalysis A: General 374 (2010) 18-25; Applied Catalysis A: General 328 (2007) 210-218, Catalysis Communications 7 (2006) 745-751, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 254-260, abordan el tema de la conformación de zeolitas con compuestos de alúmina modificada con fósforo.

En los casos recogidos en la técnica anterior, la fuente de aluminio usada para la fabricación de fosfatos de aluminio era un componente de aglutinante y no formaba parte de una estructura cristalina de zeolita. Con frecuencia, el fosfato de aluminio se producía tratando la fuente externa de aluminio (alúmina o sales de aluminio) con una fuente de fósforo seguido por la mezcla con zeolita. En ocasiones, los diferentes tipos de alúmina o las sales de aluminio se mezclaban con fósforo y zeolita simultáneamente.

La presente invención divulga un procedimiento para producir zeolita

modificada con fósforo que tiene parcialmente una estructura ALPO formada a partir de átomos de aluminio zeolítico. Cabe destacar que los átomos de aluminio situados en la estructura de la zeolita no reaccionan necesariamente con una fuente fósforo para formar dicha fase ALPO. Puede ser necesario

5 activar parcialmente los átomos de aluminio para facilitar la reacción.

Ahora se ha descubierto un catalizador nuevo que comprende una zeolita modificada con P.

Breve descripción de la invención

Resulta evidente que las operaciones industriales no se pueden basar en

10 un catalizador, que sufre cambios discontinuos en la actividad y la selectividad y que únicamente alcanzará el estado de equilibrio después de varias decenas o cientos de ciclos de reacción y regeneración.

Se comprobó que los cambios en la estructura del catalizador se limitaban si la mayor parte de los átomos de aluminio se encuentran en forma

15 de fase ALPO. La fase ALPO muestra una señal a entre 34-45 ppm en el espectro de ²⁷Al MAS RMN. Por tanto, si la parte esencial de los átomos de Al muestra la señal en el intervalo de 34-45 ppm, se ha alcanzado el estado de equilibrio del catalizador y los cambios adicionales serán insignificantes.

Un tratamiento de zeolita cristalina MFI con una fuente de fósforo

20 (incluso usando ácidos de fósforo) no dará lugar a la extracción de los átomos de Al de la red (aluminio tetraédrico) y a la formación de la fase ALPO, lo que significa que el catalizador seguirá siendo muy sensible al tratamiento con vapor y que puede sufrir cambios adicionales durante las reacciones en presencia de vapor.

25 Solamente una aplicación de vapor muy intensa hace que los átomos de Al de la red de la zeolita reaccionen con el fósforo. Con excepción del procedimiento de FCC, los catalizadores no suelen estar sujetos a una aplicación de vapor tan intensa durante el funcionamiento normal. Esto significa que el catalizador puede sufrir cambios adicionales durante las reacciones en

presencia de vapor. Este es uno de los motivos de la gran cantidad de patentes, pero la aplicación industrial todavía limitada de estos materiales más allá del campo del FCC. FCC significa craqueo catalítico en lecho fluidizado; se usa para craquear fracciones pesadas de petróleo para producir componentes más ligeros. Habitualmente, el catalizador comprende, siendo el total el 100 %, del 1,5 al 15 % en peso de una zeolita modificada con P y del 98,5 al 85 % en peso de una mezcla de una aglutinante y una zeolita Y. En el documento EP 1 797 951 A1 se describe un catalizador de FCC.

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo, zeolita modificada con fósforo que tiene parcialmente una estructura ALPO, en el que

el catalizador comprende una zeolita modificada con P y un aglutinante, la zeolita comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura, opcionalmente, el catalizador comprende uno o más metales, la estructura ALPO viene determinada por una señal de entre 35-45 ppm en el espectro de ^{27}Al MAS RMN.

El metal mencionado anteriormente puede ser un óxido metálico.

En un modo de realización, el aglutinante mencionado anteriormente está sustancialmente libre de alúmina o sales de alúmina. Por tanto, la mayor parte de los átomos de Al en fase ALPO provienen de la zeolita o de otra parte del aglutinante, por ejemplo, las arcillas.

Se puede identificar la especie ALPO en zeolitas P-ZSM-5 y cuantificarla combinando espectroscopía MAS RMN cuantitativa con técnicas de alta resolución de múltiples cuantos MQ MAS RMN (L. Frydman et al. JACS, 117, 1995, 5367) y ^{27}Al - ^{31}P HETCOR. Después de un examen exhaustivo de varios enfoques posibles, se ha determinado que el cálculo cuantitativo de diversas intensidades de ^{27}Al en zeolitas modificadas con fósforo se puede obtener mejor combinando el análisis de espectros de MQ MAS y MAS (J.-P. Amoureux

, M. Pruski, en: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, vol. 9, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, págs. 226-251). Los espectros de MQMAS, que no son cuantitativos de forma inherente, se pueden usar para determinar el desplazamiento químico isotrópico y los parámetros cuadripolares para diferentes sitios. Esto proporciona un conjunto de parámetros de partida para ajustar los espectros de MAS con el fin de obtener las intensidades correctas. Se destaca que se podría realizar el análisis de resultados de MAS usando un programa de simulación descrito en (D. Massiot et al Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70), considerados la distribución del desplazamiento químico y los parámetros cuadripolares. Los espectros de ^{27}Al - ^{31}P HETCOR de la muestra presentan correlaciones de fósforo con Al a través del espacio (C.A. Fyfe, H. Grondy, K.T. Mueller, K.C. Wong-Moon, T. Markus, J. Am. Chem. Soc. 114(1992) 5876).

La combinación de los análisis de correlación de MQMAS y ^{27}Al - ^{31}P es especialmente útil si hay que separar especies ALPO de alúmina pentacoordinada externa a la estructura y alúmina tetracoordinada distorsionada. Por tanto, estas técnicas ayudan a identificar especies ALPO.

La presente invención también se refiere al uso del catalizador anterior, en el que dicho catalizador funciona en presencia de vapor a alta temperatura; "alta temperatura" significa por encima de 300 °C y hasta 800 °C. A modo de ejemplo se pueden mencionar la deshidratación de alcohol para convertir al menos un alcohol en la olefina correspondiente, el craqueo de olefinas para preparar olefinas más ligeras, el MTO y la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas y/o alcoholes para producir, a modo de ejemplo, para-xileno, etilbenceno, cumeno, etc.

Dicho catalizador se puede preparar por los siguiente procedimientos. En un primer modo de realización, se mezcla la zeolita con el aglutinante, se conforma en un catalizador y después se introduce P. En un segundo modo de realización, se introduce P en la zeolita, se mezcla la zeolita modificada con P

con el aglutinante y después se conforma en un catalizador.

La presente invención se refiere, en un primer modo de realización, a un procedimiento para preparar una zeolita modificada con fósforo, que tiene parcialmente un estructura ALPO, que comprende las siguientes etapas en este orden,

- a) proporcionar una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura, opcionalmente aplicar vapor a dicha zeolita,
- b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación; a
- 10 continuación, conformar dicha mezcla,
- c) opcionalmente, realizar un intercambio iónico,
- d) opcionalmente, aplicar vapor al catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c),
- e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % de
- 15 fósforo,
- f) opcionalmente, introducir un metal, opcionalmente de forma simultánea con la etapa e),
- g) opcionalmente, lavar el catalizador,
- h) opcionalmente, calcinar el catalizador,
- 20 i) aplicar vapor al catalizador, también denominada etapa de equilibrado.

En un modo de realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio.

En un modo de realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio, menos de 1000

25 ppm en peso de potasio y menos de 1000 ppm en peso de hierro.

En un modo de realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio.

En un modo de realización, la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio, menos de 100 ppm

en peso de potasio y menos de 500 ppm en peso de hierro.

En un segundo modo de realización, se introduce el fósforo en la zeolita antes de la mezcla con el aglutinante.

La presente invención se refiere, en un segundo modo de realización, a
5 un procedimiento para preparar una zeolita modificada con fósforo, que tiene parcialmente un estructura ALPO, que comprende las siguientes etapas en este orden,

- a) proporcionar una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura, opcionalmente realizar un intercambio iónico,
- 10 b) opcionalmente, aplicar vapor a dicha zeolita,
- c) introducir fósforo en la zeolita para introducir al menos el 0,1 % de fósforo,
- d) mezclar dicha zeolita de la etapa c) con al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación,
- e) conformar dicha mezcla,
- 15 f) opcionalmente, introducir un metal, opcionalmente, de forma simultánea con la etapa d),
- g) opcionalmente, lavar el catalizador,
- h) opcionalmente, calcinar el catalizador,
- i) aplicar vapor al catalizador, también denominada etapa de equilibrado.

20 En un modo de realización, la zeolita (o tamiz molecular) antes de la etapa c) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio.

En un modo de realización, la zeolita (o tamiz molecular) antes de la etapa c) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio, menos de 1000 ppm en peso de potasio y menos de 1000 ppm en peso de hierro.

25 En un modo de realización, la zeolita (o tamiz molecular) antes de la etapa c) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio.

En un modo de realización, la zeolita (o tamiz molecular) antes de la etapa c) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio, menos de 100 ppm en peso de potasio y menos de 500 ppm en peso de hierro.

La presente invención también se refiere al uso del catalizador preparado de acuerdo con el procedimiento anterior en procedimientos en los que dicho catalizador funciona en presencia de vapor a alta temperatura; "alta temperatura" significa por encima de 300 °C y hasta 800 °C. A modo de ejemplo se pueden mencionar la deshidratación de alcohol para convertir al menos un alcohol en la olefina correspondiente, el craqueo de olefinas para preparar olefinas más ligeras, el MTO y la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas y/o alcoholes para producir, a modo de ejemplo, para-xileno, etilbenceno, cumeno, etc.

10 **Descripción detallada de la invención**

A continuación en el presente documento, se explica la descripción del catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo, zeolita modificada con fósforo que tiene parcialmente una estructura ALPO.

En cuanto a la zeolita, se describe con más detalle en las explicaciones del procedimiento para preparar dicho catalizador.

En cuanto al aglutinante, se describe con más detalle en las explicaciones del procedimiento para preparar dicho catalizador.

En cuando a la zeolita modificada con P y el aglutinante, de forma ventajosa, la proporción de la zeolita es desde el 5 hasta el 95 % en peso del catalizador. El catalizador comprende la zeolita y al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, De forma ventajosa, la cantidad de zeolita que contiene el catalizador varía desde el 15 hasta el 90 por ciento en peso del catalizador total, preferentemente del 20 al 85 por ciento en peso del catalizador.

La cantidad de fósforo del catalizador puede ser desde el 0,5 hasta el 30 % en peso, pero preferentemente desde el 0,5 al 9 % en peso.

En cuanto al metal, puede ser uno o más metales, de forma ventajosa, dichos metales se seleccionan entre metales alcalinotérreos o de las tierras raras. Preferentemente, el metal alcalinotérreo o de las tierras raras M se

seleccionar de entre uno o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Más preferentemente, M es un metal alcalinotérreo. Lo más preferentemente, M es Ca. Particularmente en el caso de la modificación con P a través de aplicación de vapor y lixiviado, M puede ser un metal de las tierras raras tal como La y Ce.

- 5 **En cuanto a la determinación y cuantificación de la estructura ALPO**, se ha realizado por una proporción de las señales del espectro de ^{27}Al MAS RMN. El contenido de dicha estructura ALPO en el catalizador puede ser de hasta el 99 % y, de forma ventajosa, varía desde el 10 hasta el 98 % en peso.

- 10 La estructura de la especie con contenido en aluminio se puede probar por procedimientos de RMN en estado sólido.

- Se realizan experimentos de RMN y rotación en ángulo mágico (MAS) en estado sólido en un espectrómetro Bruker Avance 500, con una sonda de MAS de óxido de circonio de 4 mm a una velocidad de giro de 15 kHz. Con el fin de
15 obtener espectros de MAS cuantitativos, se aplicó una excitación de un solo pulso usando una longitud de pulso corta de 0,6 μs . Cada espectro fue el resultado de 5000 barridos separados por un retardo de 0,5 s. Los desplazamientos químicos de los espectros de ^{27}Al se referenciaron a una solución de AlCl_3 (0,1 M, (0 ppm).

- 20 En caso de que solamente exista una fuente de aluminio zeolítico en el catalizador, se puede calcular directamente el contenido de la fase ALPO por una proporción de superficie de la señal a 35-45 ppm en el ^{27}Al MAS en relación con la superficie total del espectro entre -50 y 100 ppm.

- En caso de que el aglutinante contenga aluminio y fósforo, se puede
25 calcular el contenido de la fase ALPO en zeolita por una proporción de superficie de la señal a 35-45 ppm en el ^{27}Al MAS en relación con la superficie total del espectro entre -50 y 100 ppm después de restar las intensidades de señal de los aglutinantes.

A continuación en el presente documento se explican las etapas del

primer modo de realización para preparar el catalizador de la invención, el procedimiento en el que se mezcla la zeolita con el aglutinante, se conforma en un catalizador y después se introduce P.

En cuanto a la zeolita de la etapa a) que contiene al menos un anillo de 10 miembros en la estructura, se pueden mencionar tres silicatos cristalinos. Es, a modo de ejemplo, MFI (ZSM-5, silicalita-1, boralita C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalita-2, boralita D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierita, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Teta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) y la familia ZSM-48 de materiales microporosos que consisten en silicio, aluminio, oxígeno y, opcionalmente, boro.

Las estructuras de zeolita preferentes se seleccionan de entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

En un modo de realización, la zeolita es ZSM-5 con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 11 hasta 30, que ha sido preparada sin adición directa de molde orgánico.

En un modo de realización, la zeolita es zeolita MFI con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 30 hasta 200.

Las denominaciones de tres letras "MFI" y "MEL" representan cada una un tipo de estructura de silicato cristalino establecida por el Comité de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas. Son ejemplos de un silicato cristalino de tipo MFI la zeolita sintética ZSM-5 y la silicalita y otros silicatos cristalinos de tipo MFI conocidos en la técnica. Son ejemplos de un silicato cristalino de la familia MEL la zeolita ZSM-11 y otros silicatos cristalinos de tipo MEL conocidos en la técnica. Otros ejemplos son la boralita D y la silicalita-2, descritas por la Asociación Internacional de Zeolitas (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths). Los silicatos cristalinos preferentes tienen poros o canales definidos por anillos de diez oxígenos.

Los silicatos cristalinos son polímeros inorgánicos microporosos

cristalinos basados en una estructura de tetraedros XO_4 enlazados entre sí al compartir iones de oxígeno, donde X puede ser trivalente (p. ej., Al, B...) o tetravalente (p. ej., Ge, Si...). La estructura del cristal de un silicato cristalino se define por el orden específico en el que una red de unidades tetraédricas están enlazadas entre sí. El tamaño de las aberturas de poro del silicato cristalino viene determinado por el número de unidades tetraédricas, o de forma alternativa, átomos de oxígeno, necesarios para formar los poros y la naturaleza de los cationes que están presentes en los poros. Poseen una combinación única de las siguientes propiedades: área de superficie interna alta; poros uniformes con uno o más tamaños discretos; capacidad de intercambio de iones; buena estabilidad térmica; y capacidad para adsorber compuestos orgánicos. Dado que los poros de estos silicatos cristalinos son de tamaño similar a muchas moléculas orgánicas de interés práctico, controlan la entrada y salida de reactivos y productos, lo que da lugar a una selectividad particular en reacciones catalíticas. Los silicatos cristalinos con la estructura MFI poseen un sistema de poros de intersección bidireccional con los siguientes diámetros de poro: un canal recto a lo largo de $[010]$: 0,53-0,56 nm y un canal sinusoidal a lo largo de $[100]$: 0,51-0,55 nm. Los silicatos cristalinos con la estructura MEL poseen un sistema de poros rectos de intersección bidireccional con canales rectos a lo largo de $[100]$ que tienen diámetros de poro de 0,53-0,54 nm.

En un modo de realización, se pretrata la zeolita con vapor. El pretratamiento se realiza en el intervalo de 420 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 480 a 800 °C. La presión parcial de agua puede variar desde 13 hasta 100 kPa. Preferentemente, la atmósfera de vapor contiene desde el 5 hasta el 100 % en volumen de vapor con desde el 0 hasta el 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire. Preferentemente, el tratamiento de vapor se lleva a cabo durante un periodo de desde 0,01 hasta 200 horas, más preferentemente desde 0,05 hasta 50 horas, aún más preferentemente durante al menos 0,1 horas y, de modo preferente, desde 0,1 hasta 50 horas y de modo

más preferente, desde 0,5 hasta 50 horas y aún más preferente de 1 a 50 horas.

El tratamiento con vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura del silicato cristalino al forma alúmina.

- 5 Preferentemente, la cantidad de Al tetraédrico residual en la zeolita es de entre el 60 y el 95 %. Este valor se puede calcular por ^{27}Al MAS RMN o TPD NH_3 . Opcionalmente, se puede retirar dicha alúmina por lixiviado con un ácido.

- 10 En un modo de realización, la ZSM-5 con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 11 hasta 30, que ha sido preparada sin adición directa de molde orgánico.

Adicionalmente, si durante la preparación de la zeolita se han usado metales alcalinos o alcalinotérreos, se podría someter el tamiz molecular a una etapa de intercambio iónico. Convencionalmente, el intercambio iónico se realiza en soluciones acuosas usando sales de amonio o ácidos inorgánicos.

- 15 En un modo de realización, la zeolita se somete a desaluminización, de modo que se retira aproximadamente el 10 % en peso del aluminio. Esta desaluminización se puede realizar por cualquier técnica conocida conocida por sí misma, pero, de forma ventajosa, se realiza por aplicación de vapor seguida opcionalmente de lixiviado. El silicato cristalino que tiene una proporción de Si/Al de al menos aproximadamente 30 a 200 se puede sintetizar como tal o se puede preparar por desaluminización de un silicato cristalino con una proporción inicial de Si/Al más baja.
- 20

- En cuando a la etapa b)** y al aglutinante, se selecciona de modo que sea resistente a la temperatura y otras condiciones empleadas en los procedimientos de uso del catalizador. El aglutinante puede ser un material inorgánico seleccionado de entre sílice, silicatos metálicos, óxido de circonio, boratos, alúmina, sílice-alúminas, fosfatos, por ejemplo, aluminofosfatos amorfos, fosfato de calcio, arcillas, óxidos metálicos tales como ZrO_2 y/o metales, o geles que incluyen mezclas de sílice y óxidos metálicos.
- 25

En un modo de realización, el aglutinante es sustancialmente neutro (inerte) y se selecciona de entre material inorgánico seleccionado de entre sílice, alúmina no ácido, aluminofosfatos amorfos, fosfatos metálicos, arcillas o una mezcla de los mismos. La naturaleza neutra del aglutinante permite limitar
5 las reacciones secundarias que dan lugar a la formación de oxigenados e hidrocarburos pesados, etano, acetaldehído, etc.

Un aglutinante particularmente preferente para el catalizador de la presente invención comprende sílice. Las proporciones relativas del material de silicato cristalino finamente dividido y el óxido inorgánico del aglutinante pueden
10 variar ampliamente.

Los ejemplos no limitantes de fuentes de silicio incluyen silicatos, sílices precipitadas, por ejemplo, la gama Zeosil disponible de Rhodia, sílices ahumadas, por ejemplo, Aerosil-200 disponible de Degussa Inc., Nueva York, N.Y., compuestos de silicio tales como ortosilicatos de tetraalquilo, por ejemplo,
15 ortosilicato de tetrametilo (TMOS) y ortosilicato de tetraetilo (TEOS), sílices coloidales o suspensiones acuosas de las mismas, por ejemplo, sol de Ludox-HS-40 disponible de E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., ácido silícico, silicato de metal alcalino o cualquier combinación de los mismos.

Otras formas adecuadas de sílice amorfa incluyen polvos de sílice, tales
20 como Ultrasil VN3SP (disponible comercialmente de Degussa).

Otros ejemplos no limitantes de una fuente de sílice sólida son sílices ahumadas hidrófilas granuladas especiales, sílice mesoporosa y sílice precipitada de área de superficie alta SIPERNAT de Evonik, HiSil 233 EP (disponible de PPG Industries) y Tokusil (disponible de Tokuyama Asia Pacific).

25 Además, las fuentes de sílice amorfa adecuadas incluyen soles de sílice, que son dispersiones coloidales estables de partículas de sílice amorfa en un medio líquido acuoso u orgánico, preferentemente agua.

Los ejemplos no limitantes de soles de sílice disponibles comercialmente incluyen los vendidos con las marcas comerciales Nyacol (disponible de Nyacol

Nano Technologies, Inc. o PQ Corp.), Nalco (disponible de Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (disponible de RESI Inc), Ludox (disponible de W.R. Grace Davison), NexSil (disponible de NNTI).

Muchos soles de sílice se preparan a partir de silicato de sodio e, inevitablemente, contienen sodio. Sin embargo, se ha descubierto que la presencia de iones de sodio puede provocar el sinterizado del cuerpo de sílice a alta temperatura y/o afectar al rendimiento catalítico. Por lo tanto, si se usan soles de sílice que contienen sodio, puede ser necesaria una etapa de intercambio iónico con el fin de reducir o retirar el sodio. Para evitar llevar a cabo etapas de intercambio iónico, es conveniente usar soles de sílice que contengan muy poco o, idealmente, cantidades minoritarias no detectables de sodio y que tengan un valor de pH de menos de 7. Lo más preferentemente, el sol de sílice usado en el procedimiento es ligeramente ácido con o sin estabilizantes poliméricos. Los ejemplos no limitantes de soles de sílice que no contienen cantidades minoritarias detectables de sodio incluyen Bindzll 2034DI, Levasil 200, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H o NexSil 20A.

En algunos casos, puede ser útil una dispersión de sílice preparada con alquilamonio. Los ejemplos no limitantes de soles de sílice bajos en sodio comerciales estabilizados con amoníaco o cationes de alquilamonio incluyen LUDOX TMA (disponible de W.R. Grace Davison) o VP WR 8520 de Evonik.

Son particularmente preferentes los soles de sílice con un contenido en SiO_2 mayor del 30 % e incluso hasta del 50 % en peso, por ejemplo, W1250, W1836, WK341, WK7330 de Evonik.

La fuente de silicio preferente es un sol de sílice o una combinación de sol de sílice con sílice precipitada o ahumada.

Los tipos de soles de sílice usados para formar un catalizador aglutinado para su uso en el procedimiento de deshidratación de alcohol están disponibles comercialmente como acuasoles u organosoles que contienen partículas de sílice coloidal dispersadas. Por ejemplo, se puede usar silicato de sodio como

sol de sílice. De lo contrario, también se puede usar un gel de sílice, sílice ahumada o pirógena para proporcionar un aglutinante de sílice en el catalizador de tamiz molecular. El ácido silícico es otra posible fuente de sílice. De forma ventajosa, el aglutinante contiene una cantidad baja de sodio por debajo de 5 1000 ppm.

Se sabe que las arcillas son esencialmente inertes en un intervalo amplio de condiciones de reacción. Las arcillas adecuadas incluyen productos disponibles comercialmente tales como caolín, caolinita, montmorilonita, atapulgita, saponita y bentonita. Estas arcillas se pueden usar como se extraen 10 en su estado natural o también se pueden emplear en formas altamente activas, típicamente activadas por un procedimiento de tratamiento ácido. Los proveedores comerciales de estas arcillas incluyen Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co. y otros.

Las arcillas contribuyen a reforzar como aglutinante potenciando la 15 resistencia al desgaste de las partículas de catalizador y las arcillas en combinación con aglutinantes contribuyen a la dureza de las partículas. Las arcillas también comienzan como partículas pequeñas y tienen una densidad mayor, de modo que cuando se combinan con el tamiz molecular y el aglutinante proporcionan partículas más densas, lo que confiere la 20 característica deseable de una densidad mayor.

Las arcillas que se usan en este procedimiento para formar un producto endurecido incluyen, pero sin limitación, caolín, caolinita, montmorilonita, saponita, bentonita y haloisita.

En un modo de realización, con frecuencia, el material aglutinante es, en 25 cierta medida, de naturaleza porosa y puede ser eficaz para promover la conversión deseada de etanol en etileno. El aglutinante puede ser una sola entidad amorfa o una mezcla de dos o más compuestos amorfos individuales.

En un modo de realización relacionado, el catalizador, aglutinante + zeolita, tiene un volumen de poro de entre 30 Å y 1000 Å de al menos 0,25 cc/g,

de forma ventajosa, de entre 0,25 y 1 cc/g, preferentemente de al menos 0,26 cc/g, lo más preferentemente de entre 0,27-0,92 cc/g. "cc" significa cm³.

En un modo de realización, el material aglutinante posee propiedades ácidas y también puede promover la conversión del etanol.

- 5 Al hacer referencia a estos tipos de aglutinantes que se pueden usar, cabe destacar que el término sílice-alúmina no significa una mezcla física de sílice y alúmina, sino que quiere decir un material ácido y amorfo que se ha cogelificado o coprecipitado. Este término es bien conocido en la técnica y se describe, por ejemplo, en los documentos US-A-3.909.450 BI; US-A-3.274.124
- 10 B1 y US-A-4.988.659 BI. A este respecto, es posible formar otros materiales amorfos cogelificados o coprecipitados que también serán eficaces como aglutinante o materiales de carga. Estos incluyen sílice-óxidos de circonio, sílice-óxidos de torio, sílice-óxidos de berilio, sílice-óxidos de titanio, sílice-alúmina-óxidos de torio, sílice-alúmina-óxidos de circonio, aluminofosfatos,
- 15 mezclas de estos y similares.

- En otro modo de realización, el catalizador contiene materiales de alúmina tales como oxihidróxido de aluminio, γ -alúmina, boehmita, diásporo y alúminas transicionales tales como α -alúmina, β -alúmina, γ -alúmina, δ -alúmina, ϵ -alúmina, κ -alúmina y ρ -alúmina, trihidróxido de aluminio, tal como gibbsita,
- 20 bayerita, nordstrandita, doyelita y mezclas de los mismos.

- Es deseable proporcionar un catalizador que tenga una buena resistencia al triturado. Esto se debe a que, en el uso comercial, es deseable evitar que el catalizador se rompa en materiales de tipo pulverulento. Normalmente, se han empleado estos aglutinantes de óxido solamente con el
- 25 fin de mejorar la resistencia al triturado del catalizador.

La composición de catalizador se puede preparar, como se indica anteriormente, por cualquiera de los procedimientos descritos en la técnica. No obstante, de forma ventajosa, se combinan las partículas de catalizador con el material aglutinante por mezcla en seco y después en un líquido,

preferentemente agua, preferentemente con un plastificante, para proporcionar una pasta.

Como plastificante (aditivo de conformación), se puede mencionar uno que se descomponga durante cualquier tratamiento térmico posterior, p. ej.,
5 calcinado. Los materiales adecuados para este fin incluyen, por ejemplo, derivados de celulosa alquilada, hidroxietilcelulosa (HEC), tilosa, alginato de amonio, polivinilpirrolidona, glicerol y polietilenglicol.

Además de potenciar las propiedades de resistencia del catalizador, el material aglutinante permite que el polvo cristalino del tamiz molecular se una
10 en partículas de tamaños mayores adecuadas para procedimientos catalíticos comerciales. La formulación de la mezcla b) se puede formar de una amplia variedad de formas que incluyen extrudidos, esferas, bolitas y similares.

La pasta mezclada uniformemente se puede conformar a continuación, por ejemplo, mediante secado por pulverización para proporcionar
15 microesferas, por peletizado o, preferentemente, por extrusión.

Después, se extrude la pasta, por ejemplo, es una extrusora de pistón, en hilos, por ejemplo, cilíndricos, se seca, se calcina de nuevo, y se corta en trozos de una longitud deseada.

En cuanto a las proporciones de la zeolita, el uno o más
20 **aglutinantes y los aditivos de conformación**, de forma ventajosa, la proporción de la zeolita es desde el 5 hasta el 95 % en peso del catalizador. El catalizador comprende la zeolita y al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación, De forma ventajosa, la cantidad de zeolita que contiene el catalizador varía desde el 15 hasta el 90 por
25 ciento en peso del catalizador total, preferentemente del 20 al 85 por ciento en peso del catalizador.

Una vez que la composición de catalizador de tamiz molecular está conformada y en un estado sustancialmente seco o seco, de forma ventajosa, se realiza un tratamiento térmico, por ejemplo, calcinado, para endurecer y/o

25

activar la composición. Por lo tanto, preferentemente, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura de al menos 400 °C, durante un periodo de desde 1 hasta 48 horas. El calcinado se puede llevar a cabo, por ejemplo, en una calcinadora giratoria, una calcinadora de lecho fluidizado o un horno en continuo.

En cuanto al intercambio iónico de la etapa c), el propósito es obtener de forma ventajosa un tamiz molecular zeolítico formulado con un aglutinante inerte antes de someterlo al contacto con un agente de fosfatación que tenga menos de 1000 ppm en peso de metales alcalinos y alcalinotérreos, Na, K, Fe, así como menos de 200 ppm de elementos nobles de red-ox tales como Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. Esto se puede lograr mediante una etapa opcional de intercambio iónico de nuevo conocida por sí misma.

Aunque en principio la mezcla con el aglutinante y el intercambio iónico se pueden llevar a cabo en cualquier orden, de forma ventajosa el intercambio iónico se lleva a cabo después del conformado, pero antes de la introducción de fósforo.

La etapa de intercambio iónico se realiza sobre el catalizador conformado calcinado antes o después de la etapa de aplicación de vapor d). En un modo de realización, el catalizador comprende un tamiz molecular que se ha tratado para reducir el contenido en metales alcalinos hasta menos de 100 ppm.

En cuanto a la aplicación de vapor de la etapa d), también se conoce como la pre-aplicación de vapor por referencia a la aplicación de vapor final de la etapa i). El tratamiento se realiza en el intervalo de 420 a 870 °C, más preferentemente en el intervalo de 480 a 800 °C. La presión parcial de agua puede variar desde 13 hasta 100 kPa. Preferentemente, la atmósfera de vapor contiene desde el 5 hasta el 100 % en volumen de vapor con desde el 0 hasta el 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire.

Preferentemente, el tratamiento de vapor se lleva a cabo durante un periodo de desde 0,01 hasta 200 horas, más preferentemente desde 0,05 hasta 50 horas, aún más preferentemente durante al menos 0,1 horas y, de modo preferente, desde 0,1 hasta 50 horas y de modo más preferente, desde 0,5 hasta 50 horas y aún más preferente de 1 a 50 horas.

El tratamiento de vapor tiende a reducir la cantidad de aluminio tetraédrico en la estructura del silicato cristalino al forma alúmina. Preferentemente, la cantidad de Al tetraédrico residual en la zeolita es de entre el 60 y el 95 %. Este valor se puede calcular por ^{27}Al MAS RMN o TPD NH_3 .

10 **En cuanto a la introducción de P de la etapa e)**, dicha introducción de fósforo se puede realizar a presión reducida o atmosférica a una temperatura de desde 10 hasta 400 °C. Se puede proporcionar una fuente no limitante de fósforo en medio acuoso o no acuoso.

15 En un modo de realización, el medio no acuoso se selecciona del grupo que contiene etanol, metanol u otros alcoholes.

Las técnicas preferentes son la impregnación y el depósito químico en fase de vapor.

Estas técnicas conllevan unos desechos que tratar mínimos y permiten mantener sustancialmente todo el fósforo en el catalizador.

20 En un modo de realización, se trata el precursor del catalizador con una fuente de fósforo inyectada en un flujo de vapor. En este caso, la fosfatación se realiza en condiciones de aplicación de vapor moderadas con un flujo de vapor que contiene fósforo a 100-400 °C.

25 En un modo de realización, se introduce el fósforo mediante un tratamiento del precursor del catalizador (zeolita + aglutinante) en una solución que contiene una fuente de fósforo a una temperatura de 25-100 °C durante 0,1-96 h seguido de filtrado o evaporación.

En un modo de realización, de forma ventajosa, la cantidad de dicha solución ácida que contiene P es de entre 2 y 10 litros por kg de zeolita más

aglutinante. Un periodo típico es de alrededor de 0,5 a 24 horas. De forma ventajosa, la solución acuosa ácida que contiene la fuente de P tiene un pH de 3, de forma ventajosa, de 2 o inferior. De forma ventajosa, dicha solución acuosa ácida es de ácidos de fósforo, una mezcla de ácidos de fósforo y ácido orgánico o inorgánico o mezclas de sales de ácidos de fósforo y ácidos orgánicos o inorgánicos. Los ácidos de fósforo o las sales correspondientes pueden ser de tipo fosfato ($[PO_4]^{3-}$, que es tribásico), fosfito ($[HPO_3]^{2-}$, que es dibásico) o hipofosfito ($[H_2PO_2]^{1-}$, que es monobásico). De tipo fosfato también se pueden usar di o polifosfatos ($[P_nO_{3n+1}]^{(n+2)-}$). El contacto de la zeolita+aglutinante con el componente que contiene P se puede realizar en condiciones de reflujo.

En un modo de realización preferente, se usa la técnica de impregnación por humedad incipiente. En ella, se introduce el fósforo por medio de impregnación usando una cantidad limitada de agua líquida que se somete a un contacto con el catalizador. Este procedimiento también se conoce como la impregnación en seco.

La humedad incipiente (IW) o la impregnación por humedad incipiente (IWI) es una técnica usada comúnmente para la síntesis de catalizadores heterogéneos. Típicamente, se disuelve el precursor (compuestos que contienen fósforo) en una solución acuosa u orgánica. El volumen de la solución que se usa para la disolución del precursor es sustancialmente el mismo que el volumen de poro del precursor del catalizador que contiene tanto el aglutinante como la zeolita. A continuación, se añade la solución que contiene el precursor al precursor del catalizador. La acción capilar arrastra la solución hacia el interior de los poros. Después, se puede secar y calcinar el catalizador para eliminar los componentes volátiles de la solución, depositando el fósforo sobre la superficie del catalizador.

La muestra antes de la impregnación se puede secar o calcinar. La impregnación se podría realizar a temperatura ambiente o elevada.

Típicamente, se mide la capacidad de adsorción impregnando la zeolita extrudida seca con agua hasta que la zeolita está totalmente mojada. Pesando la zeolita antes y después de la impregnación se obtiene la capacidad de absorción:

$$\text{Capacidad de absorción (\%)} = \frac{\text{peso después de la impregnación} - \text{peso en seco}}{\text{peso en seco}} * 100$$

- 5 En un modo de realización, se usa una solución de H_3PO_4 para la impregnación.

De forma ventajosa, se usa para la impregnación una mezcla de H_3PO_4 con sus sales de amonio que proporcionan un pH de la solución acuosa mayor de 2,0.

- 10 En un modo de realización, las fuentes de fósforo son componentes sustancialmente sin metales, por ejemplo, H_3PO_4 , fosfatos de amonio o compuestos P orgánicos. "Sustancialmente libre de metales" significa una proporción de metales que no tiene efectos adversos sobre la introducción de P. A modo de ejemplo, esta proporción puede estar por debajo de 1000 ppm en
- 15 peso.

La cantidad de fósforo del catalizador puede ser desde el 0,5 hasta el 30 % en peso, pero preferentemente desde el 0,5 al 9 % en peso.

En un modo de realización, se realiza la etapa de fosfatación antes de o simultáneamente con la introducción del metal.

- 20 **En cuanto a la etapa f)**, la introducción del metal, puede ser uno o más metales. De forma ventajosa, dichos metales se seleccionan entre metales alcalinotérreos o de las tierras raras. Preferentemente, el metal alcalinotérreo o de las tierras raras M se seleccionar de entre uno o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. Más preferentemente, M es un metal alcalinotérreo. Lo más
- 25 preferentemente, M es Ca. Particularmente en el caso de la modificación con P a través de aplicación de vapor y lixiviado, M puede ser un metal de las tierras raras tal como La y Ce. De forma ventajosa, se introduce el metal en una forma soluble.

Preferentemente, el componente que contiene M está en forma de un compuesto orgánico, una sal, hidróxido u óxido. Preferentemente, el compuesto está en una forma solubilizada cuando se pone en contacto con el tamiz molecular. De forma alternativa, se puede formar la solución del compuesto que
5 contiene M después de poner en contacto el tamiz molecular con dicho compuesto.

Los posibles compuestos que contienen M incluyen compuestos tales como sulfato, formiato, nitrato, acetato, haluros, oxihaluros, boratos, carbonato, hidróxido, óxido y mezclas de los mismos. Se puede mencionar el carbonato de
10 calcio.

Los compuestos que contienen M que son escasamente solubles en agua, se pueden disolver para formar una solución bien solubilizada calentándolos y/o modificando el pH de la solución mediante la adición de ácido fosfórico, acético o nítrico o las sales de amonio correspondientes de dichos
15 ácidos.

En cuanto a la etapa g), se puede contemplar una etapa de lavado. De acuerdo con la presente invención, se trata el catalizador con agua durante un periodo de tiempo de desde 0,1 hasta 48 horas, preferentemente durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 0,5 hasta 36 horas y, lo más
20 preferentemente, de desde aproximadamente 1 hasta 24 horas. El agua estaba a una temperatura de entre aproximadamente 20 °C y 180°C, preferentemente de entre aproximadamente 20 °C y 100 °C y, lo más preferentemente, de entre aproximadamente 25 °C y 60 °C. A modo de ejemplo, el agua puede estar a 30 °C. Después del tratamiento con agua, se puede secar el catalizador a
25 aproximadamente >60 °C. Opcionalmente, el agua puede contener al menos un sólido disuelto seleccionados del grupo que consiste en cloruro de amonio, fosfato de amonio, sulfato de amonio, acetato de amonio, carbonato de amonio, nitrato de amonio y mezclas de los mismos.

En cuanto a la etapa h), dicha calcinación se puede realizar en aire o un

gas inerte, típicamente a una temperatura de desde 350 hasta 900 °C durante un periodo de desde 1 hasta 48 horas. Opcionalmente, el aire o el gas inerte pueden contener vapor en una concentración de desde el 10 hasta el 90 % en volumen.

- 5 **En cuanto a la etapa i)**, se puede realizar en el intervalo de 420 a 870 °C, preferentemente en el intervalo de 480 a 870 °C, presión desde 625 hasta 870 °C y, lo más preferentemente, desde 700 hasta 800 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 720 a 800 °C. De forma alternativa, se puede realizar en el intervalo de 420 a 600°C, preferentemente de 420 a 580 °C. La
- 10 presión parcial del agua puede variar desde 13 hasta 100 kPa. Preferentemente, la atmósfera de vapor contiene desde el 5 hasta el 100 % en volumen de vapor con desde el 0 hasta el 95 % en volumen de un gas, preferentemente nitrógeno o aire. Preferentemente, el tratamiento de vapor se lleva a cabo durante un periodo de desde 0,01 hasta 200 horas,
- 15 preferentemente desde 0,05 hasta 50 horas, más preferentemente durante al menos 0,1 horas y, de modo preferente, desde 0,1 hasta 50 horas y de modo más preferente, desde 0,5 hasta 50 horas y aún más preferente de 1 a 50 horas.

- 20 En dicho primer modo de realización, en un primer modo de procedimiento, de forma ventajosa, se pueden combinar dos o más de las características siguientes:

- al menos una de entre dicha etapa de aplicación de vapor d) y la etapa de aplicación de vapor a), es obligatoria,
- la introducción de P se realiza por impregnación en seco o depósito químico en
- 25 fase de vapor, en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal, de forma ventajosa, calcio.

En dicho primer modo de realización, en un segundo modo de procedimiento, de forma ventajosa, se pueden combinar dos o más de las características siguientes:

al menos una de entre dicha etapa d) de aplicación de vapor y la etapa a) de aplicación de vapor, es obligatoria,

en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal, de forma ventajosa, calcio,

- 5 la etapa i) se realiza por aplicación de vapor a una intensidad de aplicación de vapor (X) de al menos aproximadamente 2.

La "intensidad de aplicación de vapor (X)" descrita anteriormente es una definición de las condiciones de tratamiento medible y crítica para las etapas d) que son útiles en la presente invención.

- 10 "Aproximadamente" significa que podría estar ligeramente por debajo de 2. Como se explica a continuación en el presente documento, la intensidad describe condiciones de aplicación de vapor para llevar a cabo una desaluminización.

- La cuestión es que los resultados de la aplicación de vapor son una
15 función de la naturaleza del catalizador (tipo de zeolita, tipo de aglutinante, proporción de Si/Al, tamaño del cristal, cristalinidad, defectos de la estructura, la presencia de contaminantes ocluidos, etc.), así como de condiciones del tratamiento usado. Resulta evidente que la intensidad mínima no es un valor absoluto, teniendo en cuenta los parámetros anteriores puede variar de un
20 catalizador a otro. El experto en la técnica puede determinar fácilmente la intensidad mínima. Para asegurarse, a modo de ejemplo, puede prolongar la duración del tratamiento y/o aumentar la temperatura. Los parámetros críticos para el tratamiento incluyen principalmente la presión parcial de vapor, la temperatura y la duración del tratamiento. Si los objetivos del tratamiento fueran
25 de naturaleza similar, el efecto del tratamiento es función únicamente de la "intensidad de aplicación de vapor".

Una aplicación de vapor o un tratamiento hidrotérmico de la zeolita por encima de 500 °C da lugar a la desaluminización de la estructura. El grado de desaluminización de podría medir por ^{27}Al , ^{29}Si MAS RMN, por medida de la

acidez (como TPD NH_3) o por cualquier otro de los medios bien conocidos en la técnica anterior. La tasa de desaluminización se define, principalmente, por los parámetros mencionados anteriormente, a saber, la presión parcial de vapor, la temperatura y la duración del tratamiento.

- 5 Por tanto, la "intensidad de aplicación de vapor (X)" se define como la proporción de las tasas de desaluminización entre una condición experimental y una condición estándar.

Para la presente invención selecciona como condición estándar la aplicación de vapor realizada a 600 °C, en vapor al 100 % a presión atmosférica
10 durante 2 h.

La tasa de desaluminización (V) para el catalizador de la invención viene dada por la ecuación:

$$V + \text{Const} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1,5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0,03 \times T_{\text{st}}),$$

- donde $P(\text{H}_2\text{O})$ - presión parcial de vapor (P/P_{atm}); T_{st} - temperatura de
15 aplicación de vapor en °C; t_{st} - tiempo en horas (duración) del tratamiento y significa proporcional.

$$X \text{ (la intensidad de aplicación de vapor)} = V_{\text{condición experimental}} / V_{\text{condición estándar}}$$

- Esta ecuación es válida en un intervalo de aplicación de vapor de desde
20 500 °C hasta 760 °C.

Por tanto, el valor de intensidad de aplicación de vapor se podría alcanzar a una temperatura incluso más baja con relación a la usada en la condición estándar, pero durante un tiempo mayor de aplicación de vapor.

- La temperatura de 625 °C proporciona una intensidad de aplicación de vapor prácticamente 2 veces mayor frente a la condición estándar a la misma
25 presión parcial de vapor y duración del tratamiento.

Si la temperatura de la etapa de equilibrado es superior a 760 °C (fuera del intervalo), la duración de la aplicación de vapor es de al menos 0,1 h y la presión parcial de vapor es de al menos 980 Pa (0,01 bar).

De forma ventajosa, en dicho primer modo de realización, el segundo modo de procedimiento, la temperatura de la etapa de equilibrado está en el intervalo de 625 a 870 °C, preferentemente desde 625 hasta 870 °C y más preferentemente desde 700 hasta 800 °C, aún más preferentemente en el
5 intervalo de 720 a 800 °C.

A continuación en el presente documento se explican las etapas del segundo modo de realización para preparar el catalizador de la invención en el que se introduce P en la zeolita, se mezcla la zeolita modificada con P con el aglutinante y después se conforma en un catalizador.

10 La **etapa a)** es la misma que en el primer modo de realización.

En cuanto al intercambio iónico de la etapa a), el propósito es obtener de forma ventajosa una zeolita antes de someterla al contacto con un agente de fosfatación que tenga menos de 1000 ppm en peso de metales alcalinos y alcalinotérreos, Na, K, Fe, así como menos de 200 ppm de elementos nobles de
15 red-ox tales como Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. Esto se puede lograr mediante una etapa opcional de intercambio iónico de nuevo conocida por sí misma.

La etapa de intercambio iónico se realiza antes de la aplicación de vapor de la etapa b), si la hay.

20 **En cuanto a la aplicación de vapor de la etapa b)**, es similar a la de la etapa d) del primer modo de realización.

En cuanto a la introducción de P en la etapa c), es similar a la introducción de P ya descrita en la etapa e) del primer modo de realización, excepto en que no hay aglutinante.

25 **En cuanto a la etapa d) y la etapa e)**, así como las proporciones de zeolita y aglutinante, esto es similar a la etapa b) ya descrita en el primer modo de realización, excepto en que la zeolita se ha modificado con P.

En un modo de realización relacionado, el catalizador (zeolita+aglutinante), tiene un volumen de poro de entre 30 Å y 1000 Å de al

menos 0,25 cc/g, de forma ventajosa, de entre 0,25 y 1 cc/g, preferentemente de al menos 0,26 cc/g, lo más preferentemente de entre 0,27-0,92 cc/g. "cc" significa cm³.

En cuanto a las etapas f) a i), son las mismas que en el primer modo de
5 realización.

En dicho segundo modo de realización, en un primer modo de procedimiento, de forma ventajosa, se pueden combinar dos o más de las características siguientes:

dicha aplicación de la etapa b) es obligatoria,

- 10 la introducción de P se realiza por impregnación en seco o depósito químico en fase de vapor,
en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal, de forma ventajosa, calcio.

En dicho segundo modo de realización, en un segundo modo de
15 procedimiento, de forma ventajosa, se pueden combinar dos o más de las características siguientes:

dicha aplicación de la etapa b) es obligatoria,

en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal, de forma ventajosa, calcio,

- 20 la etapa i) se realiza por aplicación de vapor a una intensidad de aplicación de vapor (X) de al menos aproximadamente 2.

De forma ventajosa, en dicho segundo modo de realización, el segundo modo de procedimiento, la temperatura de la etapa de equilibrado está en el intervalo de 625 a 870 °C, preferentemente desde 625 hasta 870 °C y más
25 preferentemente desde 700 hasta 800 °C, aún más preferentemente en el intervalo de 720 a 800 °C.

En cuanto al procedimiento de deshidratación para convertir un alcohol en una olefina, este procedimiento se ha descrito en muchas solicitudes de patente. Se pueden mencionar los documentos

WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 y WO 2009/098269, cuyo contenido se incorporar en la presente solicitud. El alcohol es cualquier alcohol, con la condición de que se pueda deshidratar a la olefina correspondiente. De forma ventajosa, el alcohol tiene dos o más átomos de carbono. La olefina correspondiente es una olefina que tiene el mismo número de carbonos que el alcohol. A modo de ejemplo, se pueden mencionar alcoholes que tienen desde 2 hasta 10 átomos de carbono. De forma ventajosa, la invención es de interés para el etanol, el propanol, el butanol y el feniletanol.

En cuanto al craqueo de olefinas, de forma más precisa, la presente invención se refiere a un procedimiento para craquear una materia prima de hidrocarburo rico en olefinas que es selectivo hacia olefinas ligeras en el efluente. En particular, se pueden convertir selectivamente materias primas olefínicas de refinerías o plantas petroquímicas con el fin de redistribuir el contenido en olefinas de la materia prima en el efluente resultante. Dicho craqueo de una materia prima rica en olefinas se denomina frecuentemente en la descripción y las reivindicaciones siguientes OCP (procedimiento de craqueo de olefinas). En cuanto a la materia prima de hidrocarburo que contiene una o más olefinas que se envía al reactor de OCP, de acuerdo con la presente invención, se realiza el craqueo de olefinas en el sentido de que las olefinas de una corriente de hidrocarburo se craquean a olefinas más ligeras y, de forma selectiva, a propileno. Preferentemente, la materia prima y el efluente tienen sustancialmente el mismo contenido en olefinas en peso. Típicamente, el contenido en olefinas del efluente esta en torno al $\pm 15\%$ en peso, más preferentemente el $\pm 10\%$ en peso del contenido en olefinas de la materia prima. La materia prima puede comprender cualquier tipo de corriente de hidrocarburo que contenga olefinas. Típicamente, la materia prima puede comprender desde el 10 hasta el 100 % en peso de olefinas y, además, se puede introducir sin diluir o diluida con un diluyente, diluyente que, opcionalmente, incluye un hidrocarburo no olefínico. En particular, la materia

prima que contiene olefinas puede ser una mezcla de hidrocarburos que contiene olefinas normales y ramificadas en el intervalo de carbonos de C₄ a C₁₀, más preferentemente en el intervalo de carbonos de C₄ a C₆, opcionalmente en una mezcla con parafinas normales y ramificadas y/o aromáticos en el intervalo de carbonos de C₄ a C₁₀. Típicamente, la corriente que contiene olefinas tiene un punto de ebullición de desde alrededor de -15 hasta alrededor de 180 °C. Con respecto al procedimiento de OCP, dicho procedimiento es conocido por sí mismo. Se ha descrito en los documentos EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 y EP 1363983, cuyo contenido se incorpora en la presente invención.

En cuanto al MTO, dicho procedimiento produce olefinas ligeras tales como etileno y propileno, así como hidrocarburos pesados tales como butenos. Dicho procedimiento de MTO es la conversión de metanol o éter dimetílico por contacto con un tamiz molecular que puede ser una zeolita modificada con P.

En cuanto a la alquilación de compuestos aromáticos con olefinas y alcoholes, dicho procedimiento produce para-xileno, etilbencenos y cumeno. Se sabe que la alquilación de aromáticos, por ejemplo, la metilación de tolueno, se produce sobre un catalizador ácido, en particular sobre zeolita o un catalizador de tipo zeolita. En particular, para este procedimiento se han usado catalizadores de zeolita de tipo ZSM-5, zeolita Beta y aluminofosfato de sílice (SAPO).

Un experto en la técnica también apreciará que, a modo de ejemplo, las olefinas preparadas por el procedimiento de deshidratación de la presente invención se pueden polimerizar. A modo de ejemplo, cuando la olefina es etileno, se puede polimerizar para formar polietilenos, dimerizar en buteno y después isomerizar en isobuteno, isobuteno que reacciones con etanol para producir ETBE,

dimerizar en butano seguido de reaccionar con etileno por medio de metátesis para producir propileno;

convertir en propileno sobre catalizador metálico, ácido o bifuncional, usar para la alquilación de benceno para formar etilbenceno,

- 5 dimerizar en 1-buteno, trimerizar en 1-hexeno o tetramerizar en 1-octeno, dichos comonómeros de alfa-olefinas se hacen reaccionar después con etileno para producir polietileno

dimerizar en 1-buteno, dicho 1-buteno se isomeriza en 2-buteno y dicho 2-buteno se convierte después con etileno por reacción de metátesis en propileno

- 10 y dicho propileno se puede polimerizar en polipropileno, convertir en óxido de etileno y glicol o convertir en cloruro de vinilo.

La presente invención también se refiere dichos polietilenos, polipropileno, propileno, buteno, hexano, octeno, isobuteno, ETBE, cloruro de vinilo, óxido de etileno y glicol.

- 15 A modo de ejemplo, cuando la olefina es propileno, se puede polimerizar para formar polipropilenos, usar para la alquilación de aromáticos, etc. etc.

Ejemplos

20 EJEMPLO 1

Se mezcló una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al=12) en forma NH₄ (contenía 250 ppm de Na y sintetizada sin molde) con un aglutinante de sílice en una proporción de 80:20 seguido de la adición de aditivos de extrusión y conformación. El contenido final de Na en el catalizador era de 320 ppm.

- 25 Se secó la muestra extrudida durante 2 h a 140 °C, se calcinó durante 2 h a 600 °C seguido de aplicación de vapor a 625 °C durante 2 h en vapor al 50 % (intensidad de aplicación de vapor de 0,75). En adelante se identifica la muestra como muestra A.

Se impregnaron por humedad incipiente 287 g de sólido sometido a

vapor (muestra A) con una solución acuosa que contenía 27,08 g de ácido fosfórico. Se secó el sólido impregnado durante 16 h a 110 °C.

Después, se impregnó por humedad incipiente la muestra fosfatada con una solución de nitrato de calcio obtenida por disolución de 7,18 g de carbonato de calcio. Se secó el sólido impregnado durante 16 h a 110 °C.

Al catalizador resultante que contenía aproximadamente el 2,6 % en peso de fósforo y el 0,8 % de calcio se le aplicó vapor a 750 °C durante 1 h en vapor al 100 % (intensidad de aplicación de vapor de 45). En adelante se identifica la muestra como **muestra B**.

La fig 1 muestra que el espectro de ^{27}Al MAS RMN de la muestra B fosfatada está dominado por una resonancia relativamente pronunciada e intensa a 39 ppm que representa la fase AIPO. La posición de esta señal es muy diferente de la fase de aluminio externa a la estructura observada en la muestra A sometida a vapor (señales a 30 y 2 ppm). El hecho de que se usara el aglutinante sin aluminio, demuestra una formación de zeolita que contiene AIPO. El área de la señal a 35-45 ppm es de aproximadamente el 45 % del total de la especie de Al en el espectro de la muestra B.

Los espectros de MAS RMN se miden después de la deshidratación de la zeolita. Antes de la medida de los espectros de ^{27}Al MAS RMN, se hidrataron completamente todas las muestras en un desecador con una solución saturada de NH_4NO_3 durante 24 h para evitar en la medida de lo posible los fallos de detección de las especies de Al debidos a sus entornos asimétricos. Después de la deshidratación, se puede transferir la muestra *in situ* al rotor de RMN convencional y cerrarlo herméticamente sin aire o humedad de contacto.

Deshidratación de etanol

Se realizaron pruebas del catalizador en 1 ml de granos de catalizador (catalizador B, malla de 35-45) cargado en un reactor tubular con un diámetro interno de 11 mm. Se sometió una mezcla del 25 % en peso de EtOH/75 % en peso de H_2O al contacto con el catalizador descrito en el ejemplo 1 en un

reactor de lecho fijo a 380 °C, WHSV = 7 h⁻¹ P=196 kPa (2 bar). Los resultados se dan en la tabla 1, a continuación. Los valores son los porcentajes en peso con base en el carbono.

Tabla 1

Muestra	B
P (bar)	2
T (°C)	380
WHSV (h ⁻¹)	7
Conversión de EtOH (% en peso de CH2)	99,9
DEE	0,0
Acetaldehído	0,16
EtOH	0,1
Rendimiento con base en C (% en peso de CH2)	
CH4	0,00
C2	0,08
C2=	98,7
C3=	0,2
Olef C4+	0,6
Desconocido	0,12
Selectividad con base en C (% en peso de CH2)	
C2=	98,8
Pureza de corte de C2 (%)	99,92

5

EJEMPLO 2

Se mezcló una muestra de zeolita ZSM-5 (Si/Al=12) en forma NH4 (contenía 250 ppm de Na y sintetizada sin molde) con un aglutinante que contenía sílice y caolín en una proporción de 70:10:20 seguido de la adición de aditivos de extrusión y conformación.

10

Se secó la muestra extrudida durante 2 h a 140 °C, se calcinó durante 10 h a 600 °C seguido de aplicación de vapor a 550°C durante 6 h en vapor al 100 %. En adelante se identifica la muestra como muestra C.

Se impregnó por humedad incipiente el sólido sometido a vapor (muestra C) con una solución acuosa de ácido fosfórico para introducir aproximadamente

el 3 % en peso de fósforo en el catalizador. Se secó el sólido impregnado durante 16 h a 110 °C.

Después, se impregnó por humedad incipiente la muestra fosfatada con una solución de nitrato de calcio obtenida por disolución de carbonato de calcio para introducir aproximadamente el 1 % en peso de calcio en el sólido. Se secó el sólido impregnado durante 16 h a 110 °C.

Al catalizador resultante que contenía el 2,94 % en peso de fósforo y el 0,8 % de calcio se le aplicó vapor a 750 °C durante 2 h en vapor al 100 % (intensidad de aplicación de vapor de 90). En adelante se identifica la muestra como muestra D.

La fig 2 muestra que la muestra D fosfatada presenta una resonancia relativamente pronunciada e intensa a 39 ppm que representa la fase AlPO.

Rendimientos catalíticos

Se realizaron pruebas del catalizador en 0,8 g de granos de catalizador (catalizador B, malla de 35-45) cargados en el reactor tubular. Se sometió la materia prima que sustancialmente no contiene olefinas cíclicas C4 (~60 %) a craqueo catalítico en presencia de catalizador en un reactor de lecho fijo a T_{in} - 550 °C, WHSV= 16 h⁻¹, P=147 kPa (1,5 bar). Los resultados se dan en la tabla 2. Los valores de la tabla 1 son el rendimiento promedio del catalizador para 1-10 horas sobre la corriente dado en porcentajes en peso con base en el carbono.

Los datos dados a continuación ilustran una buena actividad de craqueo y una alta selectividad de la P-zeolita (muestra D) en la conversión de olefinas C4 en propileno y etileno.

25 Tabla 2
Tabla 2

Muestra	D
P (bar)	1,5
T _{in} (°C)	550
WHSV (h ⁻¹)	16

41

Conversión de olefinas C4, %	65,4
Pureza de C3, %	94,9
Rendimiento con base en C, %	
Metano	0,07
Aromáticos	1,2
Propano	1,0
Etileno	3,5
Propileno	19,5

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende una zeolita modificada con fósforo, zeolita modificada con fósforo que tiene parcialmente una estructura ALPO, en el que,
 - el catalizador comprende una zeolita modificada con P y un aglutinante,
- 5 • la zeolita comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura,
 - opcionalmente, el catalizador comprende uno o más metales,
 - la estructura ALPO viene determinada por una señal de entre 35-45 ppm en el espectro de ^{27}Al RAM RMN.
- 10 2. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la zeolita se selecciona de entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
3. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la zeolita es ZSM-5 con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 11 hasta 30, que ha sido preparada sin adición directa de molde orgánico.
- 15 4. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la zeolita es MFI con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 30 hasta 200.
5. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de fósforo del catalizador es desde el 0,5 hasta el 30 % en peso.
- 20 6. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la cantidad de fósforo del catalizador es desde el 0,5 hasta el 9 % en peso.
7. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal es un metal alcalinotérreo o un metal de las tierras raras M, preferentemente seleccionado de entre uno o más de: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.
- 25 8. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador, aglutinante + zeolita, tiene un volumen de los poros de entre 30 Å y 1000 Å de al menos 0,25 cm³/g.
9. Uso del catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en procedimientos en los que dicho catalizador se hace funcionar en

presencia de vapor a una temperatura por encima de 300 °C y de hasta 800 °C.

10. Procedimiento para deshidratar un alcohol para convertir al menos dicho alcohol en la olefina correspondiente con el mismo número de átomos de carbono que el alcohol, en el que dicha deshidratación se realiza en presencia
5 de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

11. Procedimiento para realizar el craqueo de olefinas para preparar olefinas más ligeras, en el que dicho craqueo se realiza en presencia de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

12. Procedimiento para realizar el craqueo de metanol o éter dimetilico para
10 producir olefinas ligeras, tales como etileno y propileno, en el que dicho craqueo se realiza en presencia de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

13. Procedimiento para realizar la alquilación de aromáticos con alcoholes u olefinas, en el que dicha alquilación se realiza en presencia de un catalizador de
15 acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

14. Procedimiento para preparar una zeolita modificada con fósforo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las siguientes etapas en este orden,

- a) proporcionar una zeolita que comprende al menos un anillo de diez
20 miembros en la estructura, opcionalmente aplicar vapor a dicha zeolita,
b) mezclar dicha zeolita de la etapa a) con al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación; a continuación, conformar dicha mezcla,
c) opcionalmente, realizar un intercambio iónico,
25 d) opcionalmente, aplicar vapor al catalizador conformado, opcionalmente antes de la etapa c)
e) introducir fósforo en el catalizador para introducir al menos el 0,1 % en peso de fósforo,
f) opcionalmente, introducir un metal, opcionalmente, de forma simultánea con

- la etapa e),
- g) opcionalmente, lavar el catalizador,
 - h) opcionalmente, calcinar el catalizador,
 - i) aplicar vapor al catalizador, también denominada etapa de equilibrado.
- 5 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que, al menos una de entre dicha etapa d) de aplicación de vapor y la etapa a) de aplicación de vapor, es obligatoria, la introducción de P se realiza por impregnación en seco o depósito químico en fase de vapor, en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal.
- 10 16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 en el que, al menos una de entre dicha etapa d) de aplicación de vapor y la etapa a) de aplicación de vapor, es obligatoria, en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal, la etapa i) se realiza por aplicación de vapor a una intensidad de aplicación de
- 15 vapor (X) de al menos aproximadamente 2.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, en el que el metal es calcio.
18. Procedimiento para preparar una zeolita modificada con fósforo de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, que comprende las siguientes etapas en este
- 20 orden,
- a) proporcionar una zeolita que comprende al menos un anillo de diez miembros en la estructura, opcionalmente realizar un intercambio iónico,
 - b) opcionalmente, aplicar vapor a dicha zeolita,
 - c) introducir fósforo en la zeolita para introducir al menos el 0,1 % de fósforo,
- 25 d) mezclar dicha zeolita de la etapa c) con al menos un componente seleccionado de entre uno o más aglutinantes y aditivos de conformación,
- e) conformar dicha mezcla,
 - f) opcionalmente, introducir un metal, opcionalmente, de forma simultánea con la etapa d),

- g) opcionalmente, lavar el catalizador,
 - h) opcionalmente, calcinar el catalizador,
 - i) aplicar vapor al catalizador, también denominada etapa de equilibrado.
19. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 en el que,
- 5 dicha aplicación de la etapa b) es obligatoria,
- la introducción de P se realiza por impregnación en seco o depósito químico en fase de vapor, en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal.
20. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 18 en el que,
- dicha aplicación de la etapa b) es obligatoria,
- 10 en la etapa f), opcionalmente, introducción de un metal,
- la etapa i) se realiza por aplicación de vapor a una intensidad de aplicación de vapor (X) de al menos aproximadamente 2.
21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 19 o 20, en el que el metal es calcio.
- 15 22. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 21, en el que la zeolita se selecciona de entre MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
23. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la zeolita es ZSM-5 con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 11 hasta 30, que
- 20 ha sido preparada sin adición directa de molde orgánico.
24. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la zeolita es MFI con una proporción atómica de Si/Al que varía desde 30 hasta 200.
25. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, en el que el catalizador, zeolita+aglutinante, tiene un volumen de los poros
- 25 de entre 30 Å y 1000 Å de al menos 0,25 cm³/g.
26. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, en el que la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio.
27. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 26, en el que la zeolita

conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 100 ppm en peso de sodio, menos de 100 ppm en peso de potasio y menos de 500 ppm en peso de hierro.

28. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 5 24, en el que la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio.

29. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 28, en el que la zeolita conformada (o tamiz molecular) de la etapa b) contiene menos de 1000 ppm en peso de sodio, menos de 1000 ppm en peso de potasio y menos de 1000 ppm 10 en peso de hierro.

30. Catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el aglutinante mencionado anteriormente está sustancialmente libre de alúmina o sales de alúmina.

31. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 30, en el que la mayor parte de 15 los átomos de Al de la fase AlPO_4 provienen de la zeolita o de otra parte del aglutinante.

32. Catalizador de acuerdo con la reivindicación 31, en el que dicha otra parte del aglutinante son arcillas.

**CATALIZADOR QUE COMPRENDE UNA ZEOLITA MODIFICADA CON
FÓSFORO Y QUE TIENE PARCIALMENTE UNA ESTRUCTURA ALPO**

RESUMEN

La presente invención se refiere a un catalizador que comprende una
5 zeolita modificada con fósforo, zeolita modificada con fósforo que tiene
parcialmente una estructura ALPO, en el que el catalizador comprende una
zeolita modificada con P y un aglutinante, la zeolita comprende al menos un
anillo de diez miembros en la estructura, opcionalmente, el catalizador
comprende uno o más óxidos metálicos, la estructura ALPO viene determinada
10 por una señal de entre 35-45 ppm en el espectro de ^{27}Al MAS RMN. La
presente invención también se refiere al uso del catalizador anterior en el que
dicho catalizador se hace funcionar en presencia de vapor a alta temperatura.
"Alta temperatura" se refiere a más de 300 °C y hasta 800 °C. A modo de
ejemplo, se puede citar la deshidratación de alcohol para convertir al menos un
15 alcohol en la olefina correspondiente, el craqueo catalítico de olefinas para
preparar olefinas más ligeras, el MTO y la alquilación de compuestos
aromáticos con olefinas y/o alcoholes para producir, a modo de ejemplo, para-
xileno, etilbenceno, cumeno, etc.

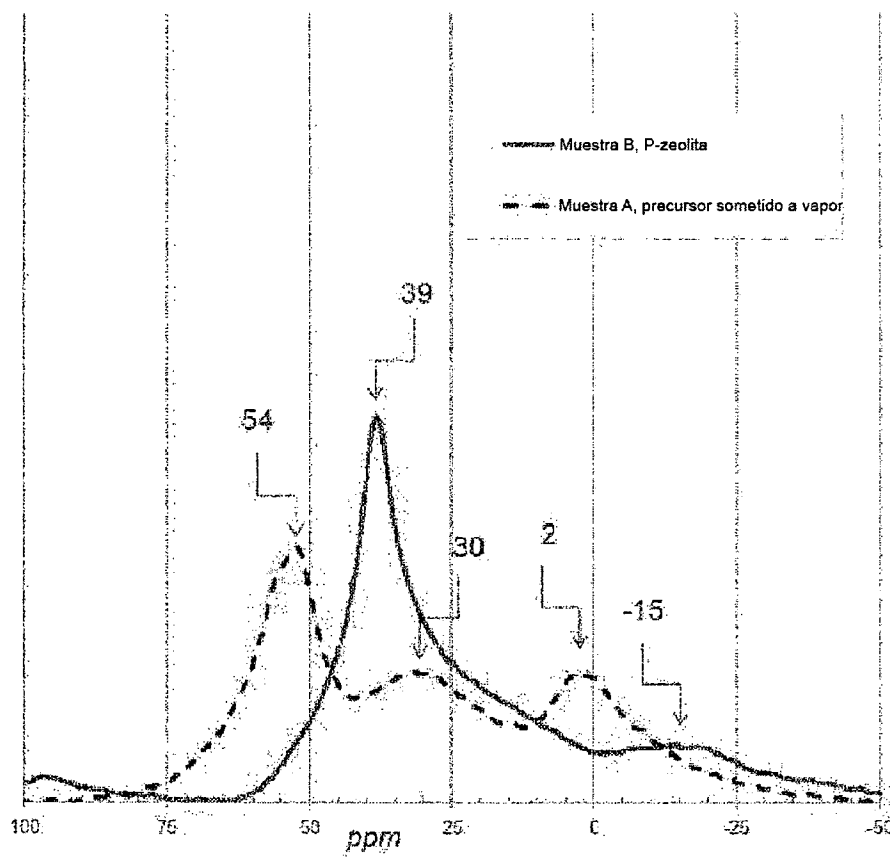


Fig. 1 Espectros de ^{27}Al MAS RMN de precursor sometido a vapor y zeolita fosfatada.

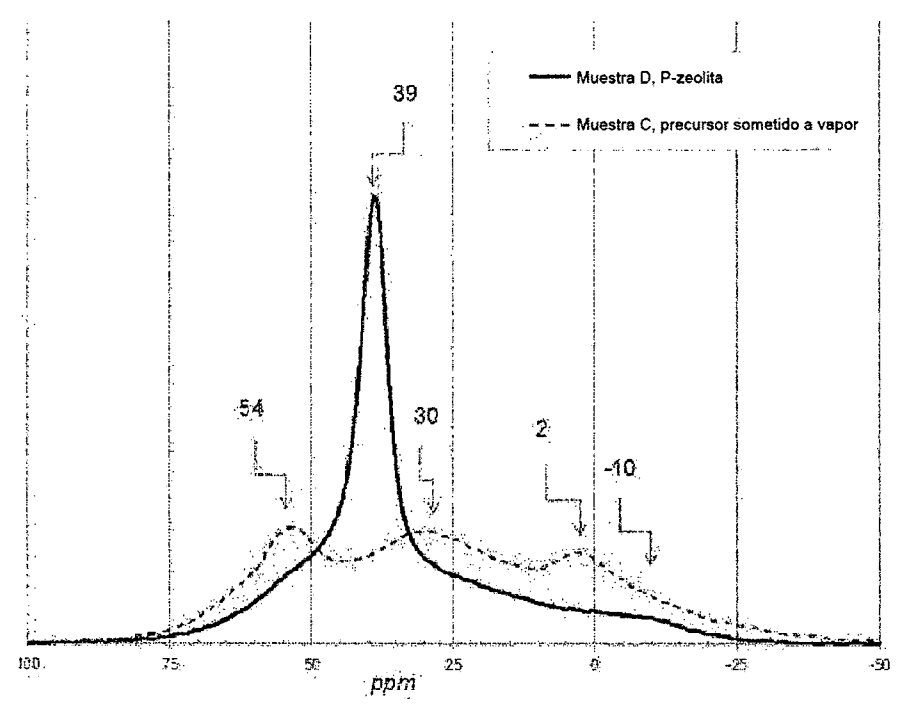


Fig. 2 Espectros de ^{27}Al MAS RMN de las muestras sometida a vapor y fosfatada.

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

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
7 February 2013 (07.02.2013)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2013/017498 A1

(51) International Patent Classification:

B01J 29/40 (2006.01) *B01J 37/28* (2006.01)
B01J 29/85 (2006.01) *C07C 1/20* (2006.01)
B01J 37/10 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/EP2012/064581

(22) International Filing Date:

25 July 2012 (25.07.2012)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

11176394.2 3 August 2011 (03.08.2011) EP

(71) Applicant (for all designated States except US): **TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY** [BE/BE]; Zone Industrielle C, B-7181 Seneffe (Feluy) (BE).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **NESTERENKO, Nikolai** [RU/BE]; Boîte 21, bât. 32, Chaussée de Namur, B-1400 Nivelles (BE). **MINOUX, Delphine** [FR/BE]; Rue des Hautes Hurées 21, B-1400 Nivelles (BE). **ADAM, Cindy** [BE/BE]; rue des Reines des Prés 7, B-5100 Wierde (BE). **DATH, Jean-Pierre** [BE/BE]; Rue d'Ath, 53, B-7970 Beloeil (BE).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every

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

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every

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

Published:

- with international search report (Art. 21(3))
- before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))

(54) Title: CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND HAVING PARTLY AN ALPO STRUCTURE

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein, the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder, the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure, optionally the catalyst comprises one or more metal oxides, the ALPO structure is determined by a signal between 35-45 ppm in ²⁷Al MAS NMR spectrum. The present invention also relates to the use of the above catalyst wherein said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to 800°C. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example, paraxylene, ethylbenzene, cumene etc.

50

WO 2013/017498 A1

CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND HAVING
PARTLY AN ALPO STRUCTURE

5 [Field of the invention]

The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure. It also relates to a method for making said catalyst. This modified zeolite is of
10 interest in processes wherein said zeolite is operated in presence of steam at high temperature. By way of example one can cite,
the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin,
the cracking of C4+ olefins (also known as OCP, olefins conversion process) to make a mixture of ethylene and propylene,
15 the cracking of methanol or dimethylether (also known as MTO) to produce light olefins such as ethylene and propylene as well as heavy hydrocarbons such as butenes, alkylation of aromatic compounds with olefins and alcohols to produce para-xylene, ethylbenzene, cumene etc.

20 [Background of the invention]

An efficient catalyst is a key in industrialization of dehydration of alcohols as well as in the other above processes. One of the early catalysts employed for the dehydration of ethanol was alumina. This catalyst is relatively cheap but needs low
25 space velocity and high reaction temperature and makes a lot of ethane, which needs to be separated. Zeolites, particularly phosphated zeolites, solve a problem with catalyst activity and provide with ethylene fraction close to polymer grade. Catalysts comprising a phosphorus modified zeolite (the phosphorus modified zeolite is also referred as P-zeolite) are known. The following prior arts have
30 described various methods to make said catalysts.

52

US 2006 106270 relates to the use of a dual-function catalyst system in the hydrocarbon synthesis reaction zone of an oxygenate to propylene (OTP) process that operates at relatively high temperatures preferably with a steam diluent and
5 uses moving bed reactor technology. The dual-functional catalyst system comprises a molecular sieve having dual-function capability dispersed in a phosphorus-modified alumina matrix containing labile phosphorus and/or aluminum anions. It is explained that the hydrothermal stabilization effect that is observed when this phosphorus-modified alumina matrix is utilized is caused by migration or
10 dispersion of phosphorus and/or aluminum anions from this matrix into the bound molecular sieve. These anions are then available to repair, anneal and/or stabilize the framework of the molecular sieve against the well-known dealumination mechanism of molecular sieve framework destruction or modification that is induced by exposure to steam at temperatures corresponding to those used in the
15 OTP reaction zone and in the regeneration zone.

US 5,231,064 is directed to a fluid catalyst comprising clay and a zeolite, at least one of which has been treated with a phosphorus containing compound, for
20 example ammonium dihydrogen phosphate or phosphoric acid, and which is spray dried at a low pH, preferably lower than about 3. Said catalysts are deemed to advantageously exhibit reduced attrition.

EP 511013 A2 provides an improved process for the production of C2-C5
25 olefins from higher olefinic or paraffinic or mixed olefin and paraffin feedstocks. In accordance with this prior art, the hydrocarbon feed materials are contacted with a particular ZSM-5 catalyst at elevated temperatures, high space velocity and low hydrocarbon partial pressure to produce lower olefins. The catalysts is treated with steam prior to use in the hydrocarbon conversion. The preferred method is to heat
30 the catalyst at 500 to 700°C, preferably 550 to 600°C, under 1 to 5 atmospheres,

53

preferably 1.5 to 3 atmospheres steam for 1 to 48 hours, preferably 15 to 30 hours. The active catalyst component is phosphorus-containing ZSM-5 having a surface Si/Al ratio in the range 20-60. Preferably, the phosphorus is added to the formed ZSM-5 as by impregnating the ZSM-5 with a phosphorus compound in accordance
5 with the procedures described, for example, in U.S. Patent 3,972,832. Less preferably, the phosphorus compound can be added to the multicomponent mixture from which the catalyst is formed. The phosphorus compound is added in amount sufficient to provide a final ZSM-5 composition having 0. 1-10 wt.% phosphorus, preferably 1-3 wt.%.

10 The phosphorus-containing ZSM-5 is preferably combined with known binders or matrices such as silica, kaolin, calcium bentonite, alumina, silica aluminate and the like. The ZSM-5 generally comprises 1-50 wt.% of the catalyst composition, preferably 5-30 wt.% and most preferably 10-25 wt.%. There is no introduction of metals such as Ca in the catalyst.

15 EP 568913 A2 describes a method for preparing a ZSM-5 based catalyst adapted to be used in the catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to light olefins, wherein it comprises the following consecutive steps:

- mixing a zeolite ZSM-5 based catalyst with silica sol and ammonium nitrate
20 solution,
- kneading, moulding, drying and calcining the mixture,
- exchanging the modified zeolite with a solution of HCl at 70-90°C,
- drying and calcining the H-modified zeolite,
- impregnating the H-modified zeolite with phosphoric acid under reduced
25 pressure,
- drying and calcining the P-modified zeolite,
- impregnating the P-modified zeolite with a solution of rare earth elements under reduced pressure,
- drying and calcining the P-rare earths-modified zeolite,

- hydrothermally treating the P-rare earths-modified zeolite at 500-600°C with water vapour, and
- calcining the modified zeolite.

5 WO 03 020667 relates to a process of making olefin, particularly ethylene and propylene, from an oxygenate feed, comprising contacting an oxygenate feed with at least two different zeolite catalysts to form an olefin composition, wherein a first of the zeolite catalysts contains a ZSM-5 molecular sieve and a second of the zeolite catalysts contains a zeolite molecular sieve selected from the group
10 consisting of ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, and mixtures thereof. The ZSM-5 can be unmodified, phosphorus modified, steam modified having a micropore volume reduced to not less than 50% of that of the unsteamed ZSM-5, or various mixtures thereof. According to one embodiment, the zeolite is modified with a phosphorus containing compound to control reduction in pore volume.
15 Alternatively, the zeolite is steamed, and the phosphorus compound is added prior to or after steaming. The amount of phosphorus, as measured on an elemental basis, is from 0.05 wt.% to 20 wt. %, and preferably is from 1 wt.% to 10 wt.%, based on the weight of the zeolite molecular sieve. Preferably, the atomic ratio of phosphorus to framework aluminum (i.e. in the zeolite framework) is not greater
20 than 4:1 and more preferably from 2:1 to 4:1. Incorporation of a phosphorus modifier into the catalyst of the invention is accomplished, according to one embodiment, by contacting the zeolite molecular sieve either alone or the zeolite in combination with a binder with a solution of an appropriate phosphorus compound. The solid zeolite or zeolite catalyst is separated from the phosphorus solution,
25 dried and calcined. In some cases, the added phosphorus is converted to its oxide form under such conditions. Contact with the phosphorus-containing compound is generally conducted at a temperature from 25°C to 125°C for a time from 15 minutes to 20 hours. The concentration of the phosphorus in the zeolite may be from 0.01 wt.% to 30 wt.%. This prior art discloses a non-formulated P-ZSM-5.

WO 2009 022990 A1 describes a catalyst composition for dehydration of an alcohol to prepare an alkene. The catalyst composition comprises a catalyst and a modifying agent which is phosphoric acid, sulfuric acid or tungsten trioxide, or a derivative thereof. There is no binder.

5 EP 2348004 A1 relates to the dehydration of ethanol to make ethylene and conversion of methanol to make a mixture of olefins (MTO). The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, P is introduced by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, the P modified zeolite is extruded with a binder, calcium is introduced and the resulting catalyst is
10 steamed two hours at 600°C. Alternatively the binder can be introduced before the introduction of P.

WO 2009-098262 A1 relates to the dehydration of ethanol to make ethylene. The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, P is
15 introduced by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, the P modified zeolite is extruded with a binder, there is no final steaming. There is no introduction of calcium.

EP 2082802 A1 relates to various petrochemical processes, the dehydration
20 of alcohols to make an olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol is not cited. Among the cited processes are the cracking of olefins and the conversion of oxygenates, e.g. methanol to make a mixture of ethylene, propylene, butenes and various hydrocarbons. The catalyst is made by the following process : A ZSM-5 is steamed, the steamed zeolite is extruded with a binder, P is introduced
25 by contacting the steamed zeolite with an H₃PO₄ solution under reflux conditions, calcium is introduced and the resulting catalyst is steamed two hours at 600°C.

US 4,356,338 relates to various petrochemical processes, the dehydration of alcohols to make an olefin having the same number of carbon atoms as the

alcohol is not cited. The zeolite (ZSM-5) may be combined with a binder and is treated by a P containing component or steam or both steam and P containing component. There is no introduction of metals such as Ca in the catalyst.

- 5 The phosphorus-modified alumina composite is known in prior art and is useful as a binder as well as a catalyst support for various catalytic reactions. This type of binder brings a good mechanical resistance to the catalyst particle and can be easily shaped in any form. This binder is used for manufacturing of catalysts by extrusion, oil-drop or spray-drying methods.
- 10 Aluminium phosphates exist in different atomic Al/P-ratios. In the composition AlPO_4 , they are isoelectronic with SiO_2 and consist of alternating $\text{AlO}_4/2^-$ and $\text{PO}_4/2^-$ tetrahedra. Six among the known, dense crystal modifications of AlPO_4 are isostructural with modifications of silica; tridymite is one of these. In addition, many AlPO_4 molecular sieves are known, of which some are isostructural with zeolites.
- 15 In the shaping of catalysts, however, aluminium phosphates have mostly been used as amorphous solids or hydrogels, so far. They exhibit acidic properties at atomic ratios $\text{Al/P} > 1$, and even more pronounced as hydrogen phosphates with $\text{Al/P} < 1$. With a composition $\text{Al/P} \sim 1$, the acid strength of terminal OH-groups is said to be similar or even somewhat lower than in the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aluminium
- 20 phosphates as such have been applied as acidic catalysts in the dehydration of alcohols to ethers US 5,753,716.
- On the contrary, the amorphous stoichiometric AlPO is almost neutral.
- The examples of AlPO preparation is given by US4629717. Typically, the AlPO binders with amorphous phases are prepared by the treatment of pseudo-boehmite
- 25 with phosphoric acid followed by addition of ammonia or by direct blending of alumina or aluminum salts with sources of phosphorous. A number of academic articles, for examples, Applied Catalysis A: General 374 (2010) 18–25; Applied Catalysis A: General 328 (2007) 210–218, Catalysis Communications 7 (2006)

745–751, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 254–260, addresses to the topic of zeolite shaping with phosphorus-modified alumina composite.

In the cases reported in prior art, the aluminum source used for manufacturing of aluminium phosphates was a component of binder and wasn't a part of crystalline structure of zeolite. Often, the aluminum phosphate was produced by treating of the external source of aluminum (alumina or aluminum salts) by a source of phosphorous followed by blending with zeolite. Sometimes, the different types of alumina or the salt's of aluminum were blended with phosphorous and zeolite simultaneously.

The current invention discloses a method to produce phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure formed from zeolitic aluminum atoms. It is worth to be noted that the aluminum atoms located in the structure of zeolite do not necessary react with a source of phosphorous to form such ALPO phase. It might be necessary to partially activate the aluminum atoms to facilitate the reaction.

It has now been discovered a new catalyst comprised a P modified zeolite.

[Brief description of the invention]

It is evident that the industrial operations cannot be based on a catalyst, which undergoes discontinuous changes in activity and selectivity and will reach the equilibrated state only after several tens or hundreds of reaction-regeneration cycles.

It was found that the changes in the catalyst structure become limited if the most part of aluminum atoms are in form of ALPO phase. ALPO phase shows a signal between 34-45 ppm in the ^{27}Al MAS NMR spectrum. So, if the essential part of Al-atoms shows the signal in the range 34-45 ppm, the equilibration state of the catalyst has been achieved and further changes will be negligible.

A treatment of crystalline MFI zeolite with a source of phosphorous (even using phosphorus acids) won't lead to the extraction of the Al-atoms from network (tetrahedral aluminum) and formation of the ALPO phase, meaning that the catalyst will still be very sensitive to the steam treatment and may undergo further changes during the reactions in presence of steam.

Only a very severe steaming makes the Al atoms from the zeolite framework reacting with phosphorous. At the exception of FCC process, the catalysts aren't usually subjected to such a severe steaming during the normal operation. This means that the catalyst may undergo further changes during the reactions in presence of steam. This is one of the reasons of a great amount of patents but still a limited industrial application of these materials beyond the FCC field. FCC means Fluid Bed Catalytic Cracking, it is used to crack heavy petroleum fractions to produce lighter components. Usually the catalyst comprises, the total being 100%, 1.5 to 15 w% of a P modified zeolite and 98.5 to 85 w% of a mixture of a binder and a Y zeolite. An FCC catalyst is described in EP 1 797 951 A1.

The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein,

the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder,
the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure,
optionally the catalyst comprises one or more metals,
the ALPO structure is determined by a signal between 35-45 ppm in ^{27}Al MAS NMR spectrum.

The above mentionned metal can be a metal oxide.

In an embodiment, the above mentioned binder is substantially free of alumina or alumina salts. So, the most part of Al atoms in ALPO phase originate from the zeolite or from other part of binder, for example clays.

- 5 ALPO specie in P-ZSM-5 zeolites can be identified and quantified by combining quantitative MAS NMR spectroscopy with high resolution multiple quantum MQ MAS NMR (L. Frydman et al. JACS, 117, 1995, 5367) and ^{27}Al - ^{31}P HETCOR techniques. After an extensive examination of several possible approaches, we have determined that the quantitative estimates of various ^{27}Al intensities in
- 10 phosphorous modified zeolites can be best obtained by combining the analysis of MQMAS and MAS spectra (J.-P. Amoureux, M. Pruski, in: D.M. Grant, R.K. Harris (Eds.), Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, vol. 9, John Wiley & Sons, Chichester, 2002, pp. 226–251). The MQMAS spectra, which are not inherently
- 15 quantitative, can be used to determine the isotropic chemical shift and the quadrupolar parameters for different sites. This provides a starting set of parameters for fitting the MAS spectra in order to obtain the correct intensities. We note that the analysis of MAS results could be performed using a simulation program described in (D. Massiot et al Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70), considered the distribution of chemical shift and quadrupolar parameters. The ^{27}Al -
- 20 ^{31}P HETCOR spectra of sample show correlations of phosphorus with Al through space (C.A. Fyfe, H. Grondy, K.T. Mueller, K.C. Wong-Moon, T. Markus, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 5876).

Combination of the MQMAS & ^{27}Al - ^{31}P correlation analysis are especially useful if we have to separate ALPO species from extraframework penta coordinated alumina are distorted tetra coordinated alumina. So, these techniques help to

25 identify ALPO species.

The present invention also relates to the use of the above catalyst wherein said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to 800°C. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example, para-xylene, ethylbenzene, cumene etc..

Said catalyst can be made by the following methods. In a first embodiment the zeolite is mixed with the binder, shaped to a catalyst, then P is introduced. In a second embodiment P is introduced in the zeolite, the P modified zeolite is mixed with the binder, then shaped to a catalyst.

The present invention relates, in a first embodiment, to a method to make a phosphorus modified zeolite, having partly an ALPO structure, comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,
- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c),
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b)
5 contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b)
10 contains less than 100 wppm of sodium.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium, less than 100 wppm of potassium and less than 500 wppm of iron.

15 In a second embodiment the phosphorus is introduced in the zeolite prior to the mixing with the binder.

The present invention relates, in a second embodiment, to a method to make a phosphorus modified zeolite, having partly an ALPO structure, comprising the following steps in this order,

- 20 a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally making a ion-exchange,
b) optionally steaming said zeolite,
c) introducing phosphorus on the zeolite to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
25 d) mixing said zeolite of step c) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives,
e) shaping said mixture,
f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step d),
g) optionally washing the catalyst,
30 h) optionally calcinating the catalyst,

i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium.

5

In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

10 In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 100 wppm of sodium.

In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 100 wppm of sodium, less than 100 wppm of potassium and less than
15 500 wppm of iron.

The present invention also relates to the use of the catalyst made according to the above method in processes wherein said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to
20 800°C. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example, para-xylene, ethylbenzene, cumene etc..

25 [Detailed description of the invention]

Hereunder is explained the description of the catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure.

As regards the zeolite, it is described further in the explanations of the method to make said catalyst.

As regards the binder, it is described further in the explanations of the
5 method to make said catalyst.

As regards the P-modified zeolite and the binder, advantageously the proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more
10 binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but preferably from 0.5 to 9 w%.

15

As regard the metal, it can be one or more metals, advantageously said metals are selected among alkaline earth or rare earth metals. The alkaline earth or rare earth metal M is preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal. Most preferably, M is Ca.
20 Particularly in the case of P-modification via steaming and leaching, M can be a rare earth metal such as La and Ce.

As regards the determination and quantification of the ALPO structure, it has been made by a ratio of the signals in ^{27}Al MAS NMR spectrum. The content
25 of said ALPO structure in the catalyst can be up to 99% and advantageously ranges from 10 to 98 w%.

The structure of the aluminum-containing species can be probed by solid-state NMR methods.

Solid-state magic angle spinning (MAS) NMR experiments are performed on
30 Bruker Avance 500 spectrometer, with a 4 mm zirconia MAS probe at a rotation

rate of 15 kHz. In order to obtain quantitative MAS spectra, a single pulse excitation was applied using a short pulse length 0.6 μ sec. Each spectrum resulted from 5000 scans separated by a 0.5 sec delay. Chemical shifts of the ^{27}Al spectra were referenced to AlCl_3 solution (0.1M, (0 ppm).

5

In case if there is only zeolitic aluminum source in the catalyst, the content of the ALPO phase can be estimated directly by a surface ratio of the signal at 35-45 ppm in ^{27}Al MAS relative to a total surface of the spectrum between -50 and 100 ppm.

10

In case if the binder contains aluminum and phosphorous the content of the ALPO phase in zeolite can be estimated by a surface ratio of the signal at 35-45 ppm in ^{27}Al MAS relative to a total surface of the spectrum between -50 and 100 ppm after the subtraction of the signal intensities of binders.

15

Hereunder are explained the steps of the first embodiment to make the catalyst of the invention, the method in which the zeolite is mixed with the binder, shaped to a catalyst, then P is introduced.

20

As regards the zeolite of step a) containing at least one 10 members ring into the structure, one can cite the crystalline silicates. It is by way of example the MFI (ZSM-5, silicalite-1, boralite C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalite-2, boralite D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierite, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-50, EU-1), MFS (ZSM-57) and ZSM-48 family of microporous materials consisting of silicon, aluminium, oxygen and optionally boron.

25

Preferred zeolite structures are selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

In an embodiment, the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

In an embodiment, the zeolite is MFI zeolite with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

5

The three-letter designations "MFI" and "MEL" each representing a particular crystalline silicate structure type as established by the Structure Commission of the International Zeolite Association. Examples of a crystalline silicate of the MFI type are the synthetic zeolite ZSM-5 and silicalite and other MFI
10 type crystalline silicates known in the art. Examples of a crystalline silicate of the MEL family are the zeolite ZSM-11 and other MEL type crystalline silicates known in the art. Other examples are Boralite D and silicalite-2 as described by the International Zeolite Association (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths). The preferred crystalline silicates have pores or channels defined by
15 ten oxygen rings.

*Crystalline silicates are microporous crystalline inorganic polymers based on a framework of XO_4 tetrahedra linked to each other by sharing of oxygen ions, where X may be trivalent (e.g. Al, B, ...) or tetravalent (e.g. Ge, Si, ...). The crystal
20 structure of a crystalline silicate is defined by the specific order in which a network of tetrahedral units are linked together. The size of the crystalline silicate pore openings is determined by the number of tetrahedral units, or, alternatively, oxygen atoms, required to form the pores and the nature of the cations that are present in the pores. They possess a unique combination of the following properties: high
25 internal surface area; uniform pores with one or more discrete sizes; ion exchangeability; good thermal stability; and ability to adsorb organic compounds. Since the pores of these crystalline silicates are similar in size to many organic molecules of practical interest, they control the ingress and egress of reactants and products, resulting in particular selectivity in catalytic reactions. Crystalline silicates
30 with the MFI structure possess a bidirectional intersecting pore system with the*

following pore diameters: a straight channel along [010]:0.53-0.56 nm and a sinusoidal channel along [100]:0.51-0.55 nm. Crystalline silicates with the MEL structure possess a bidirectional intersecting straight pore system with straight channels along [100] having pore diameters of 0.53-0.54 nm.

5

In an embodiment, the zeolite is pretreated by steam. The pretreatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours, still more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 . Optionally said alumina can be removed by leaching with an acid.

20 In an embodiment, the ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template, is pretreated by steam.

Additionally, if during the preparation of the zeolite alkaline or alkaline earth metals have been used, the molecular sieve might be subjected to an ion-exchange step. Conventionally, ion-exchange is done in aqueous solutions using ammonium salts or inorganic acids.

In an embodiment, the zeolite is subjected to dealumination such as about 10% by weight of the aluminium is removed. Such dealumination can be done by any conventional techniques known per se but is advantageously made by a

30

steaming optionally followed by a leaching. The crystalline silicate having a ratio Si/Al of at least about 30 to 200 can be synthesized as such or it can be prepared by dealumination of a crystalline silicate with lower initial Si/Al ratio.

5 **As regards step b)**, and the binder, it is selected so as to be resistant to the temperature and other conditions employed in the processes using the catalyst. The binder can be an inorganic material selected from silica, metal silicates, zirconia, borates, alumina, silica-aluminas, phosphates, for example amorphous aluminophosphates, calcium phosphates, clays, metal oxides such as ZrO₂ and/or
10 metals, or gels including mixtures of silica and metal oxides.

In an embodiment, the binder is substantially neutral (inert) and it is selected from inorganic material selected from silica, non-acid alumina, amorphous aluminophosphates, metalphosphates, clays or a mixture of thereof. The neutral
15 nature of the binder allow limiting secondary reactions leading to formation of heavy oxygenates and hydrocarbons, etane, acetaldehyde etc.

A particularly preferred binder for the catalyst of the present invention comprises silica. The relative proportions of the finely divided crystalline silicate material and the inorganic oxide of the binder can vary widely.
20

Non-limiting examples of silicon sources include silicates, precipitated silicas, for example, Zeosil range available from Rhodia, fumed silicas, for example, Aerosil-200 available from Degussa Inc., New York, N.Y., silicon compounds such as tetraalkyl orthosilicates, for example, tetramethyl orthosilicate (TMOS) and
25 tetraethylorthosilicate (TEOS), colloidal silicas or aqueous suspensions thereof, for example Ludox-HS-40 sol available from E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., silicic acid, alkali-metal silicate, or any combination thereof.

Other suitable forms of amorphous silica include silica powders, such as Ultrasil VN3SP (commercially available from Degussa).

Other non-limiting examples of a suitable solid silica source are special granulated hydrophilic fumed silicas, mesoporous silica and high surface area precipitated silica SIPERNAT from Evonik, HiSil 233 EP (available from PPG Industries) and Tokusil (available from Tokuyama Asia Pacific).

- 5 In addition, suitable amorphous silica sources include silica sols, which are stable colloidal dispersions of amorphous silica particles in an aqueous or organic liquid medium, preferably water.

Non-limiting examples of commercially available silica sols include those sold under the tradenames Nyacol (available from Nyacol Nano Technologies, Inc. or
10 PQ Corp.), Nalco (available from Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (available from RESI Inc), Ludox (available from W.R. Grace Davison), NexSil (available from NNTI).

Many silica sols are prepared from sodium silicate and inevitably contain sodium. It is, however, found that the presence of sodium ions can cause sintering of the
15 silica body at high temperature and/or affect catalytic performance. Therefore, if silica sols containing sodium are used, a step of ion exchange may be required in order to reduce or remove sodium. To avoid carrying out ion exchange steps, it is convenient to use silica sols that contain very little or, ideally, no detectable traces of sodium and have a pH value of less than 7. Most preferably, the silica sol used
20 in the process is slightly acidic with or without polymeric stabilizers. Non limiting examples of silica sols that contain no detectable traces of sodium include Bindzil 2034DI, Levasil 200, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H or NexSil 20A.

In some case, silica dispersion prepared with alkylammonium might be useful. Non-limiting examples of commercially low sodium silica sols stabilized by
25 ammonia or alkylammonium cations include LUDOX TMA (available from W.R. Grace Davison) or VP WR 8520 from Evonik.

69

The silica sols with higher SiO₂ content than 30% and even up to 50wt%, for example W1250, W1836, WK341, WK7330 from Evonik are particularly preferred.

5 The preferred source of silicon is a silica sol or a combination of silica sol with precipitated or fumed silica.

Types of silica sols used to form a bound catalyst for use in alcohol dehydration process are commercially available as aquasols or organosols containing dispersed colloidal silica particles. For example, sodium silicate can be used as a silica sol. Otherwise, a silica gel, fumed or pyrogenic silica may also be
10 used to provide a silica binder in the molecular sieve catalyst. Silicic acid is another possible source of silica. Advantageously, the binder contains low amount of sodium below 1000 ppm.

Clays are known to be essentially inert under a wide range of reaction conditions. Suitable clays include commercially available products such as kaolin, kaolinite, montmorillonite, attapulgite, saponite, and bentonite. These clays can be
15 used as mined in their natural state, or they may also be employed in highly active forms, typically activated by an acid treatment procedure. Commercial suppliers of these clays include Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co., and others.

Clays contribute to strength as a binder enhancing the attrition resistance
20 properties of the catalyst particles, and clays in combination with binders contribute to the hardness of the particles. Clays also start as small particles and have a higher density, such that when combined with the molecular sieve and binder provide for denser particles, imparting the desirable characteristic of higher density.

Clays are used in this process to form a hardened product include, but are
25 not limited to, kaolin, kaolinite, montmorillonite, saponite, bentonite, and halloysite.

In an embodiment, the binder material is often, to some extent, porous in nature and may be effective to promote the desired conversion of ethanol to ethylene. The binder might be a single amorphous entity, or a blend of two or more individual amorphous compounds.

5 In a related embodiment, the catalyst, binder + zeolite, has a volume of the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g. "cc" means cm³.

10 In an embodiment, the binder material possesses acid properties and may also promote conversion of the ethanol.

In referring to these types of binders that may be used, it should be noted that the term silica-alumina does not mean a physical mixture of silica and alumina but means an acidic and amorphous material that has been cogelled or coprecipitated. This term is well known in the art and is described, for example, in
15 US-A-3,909,450 B1; US-A-3,274, 124 B1 and US-A-4,988,659 B I. In this respect, it is possible to form other cogelled or coprecipitated amorphous materials that will also be effective as either binder or filler materials. These include silica-zirconias, silica-thorias, silica-beryllias, silica-titanias, silica-alumina-thofias, silica-alumina-zirconias, aluminophosphates, mixtures of these, and the like.

20 In another embodiment, catalyst contains alumina materials such as aluminum oxyhydroxide, γ-alumina, boehmite, diaspore, and transitional aluminas such as α-alumina, β-alumina, γ-alumina, δ-alumina, ε-alumina, κ-alumina, and ρ-alumina, aluminum trihydroxide, such as gibbsite, bayerite, nordstrandite, doyleite, and mixtures thereof.

25 It is desirable to provide a catalyst having a good crush strength. This is because in commercial use, it is desirable to prevent the catalyst from breaking down into powder-like materials. Such oxide binders have been employed normally only for the purpose of improving the crush strength of the catalyst.

71

The catalyst composition may be prepared, as indicated above, by any of the methods described in the art. Advantageously, however, the catalyst particles are combined with the binder material initially by dry-mixing, then in a liquid, preferably water, preferably with a plasticizer, to yield a paste.

As plasticizer (shaping additive), there may be mentioned one that will be decomposed during any subsequent heat treatment, e.g., calcination. Suitable materials for this purpose include, for example, alkylated cellulose derivatives, hydroxyethylcellulose (HEC), tylose, ammonium alginate, polyvinyl pyrrolidone, glycerol, and polyethylene glycol.

In addition to enhancing the catalyst strength properties, the binder material allows the molecular sieve crystallite powder to be bound into larger particle sizes suitable for commercial catalytic processes. The formulation of the mixture b) may be formed into a wide variety of shapes including extrudates, spheres, pills, and the like.

The uniformly mixed paste may subsequently be shaped, for example by spray drying to yield microspheres, pelletizing or, preferably, by extrusion.

The paste is then extruded, for example in a piston extruder, into strings, for example cylindrical, dried, again calcined, and chopped into pieces of a desired length.

As regards the proportions of the zeolite, the one or more binders and shaping additives, advantageously the proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

Once the molecular sieve catalyst composition is shaped, and in a substantially dry or dried state, a heat treatment, for example calcination, is advantageously performed to harden and/or activate the composition. Therefore the heat treatment is preferably carried out at a temperature of at least 400°C, for a
5 period of from 1 to 48 hours. Calcination may be carried out, for example, in a rotary calciner, fluid bed calciner, or a batch oven.

As regards the ion-exchange of step c), purpose is to get advantageously a formulated zeolitic molecular sieve with an inert binder before
10 subjecting in a contact with a phosphatation agent having less than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. This may be achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

15 Although in principle mixing with the binder and ion exchange may be carried out in any order, advantageously ion exchange is performed after shaping but before phosphorus introduction.

The ion exchange step is performed on shaped calcined catalyst before or after the steaming step d). In an embodiment, the catalyst comprises a
20 molecular sieve has been treated to reduce alkali metal content to less than 100 ppm.

As regards the steaming of step d), it is also known as the pre-steaming by reference to the final steaming of step i). The treatment is performed
25 in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours, still more preferably for

at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

As regards the introduction of P of step e), said introduction of phosphorus can be performed under reduced or atmospheric pressure at temperature from 10 to 400°C. A non-limiting source of phosphorus can be provided in aqueous or non-aqueous medium.

In an embodiment, the non-aqueous medium is selected from the group containing ethanol, methanol or other alcohols.

The preferred techniques are impregnation and chemical vapour deposition.

These techniques imply a minimum waste to treat and allow maintaining substantially all phosphorus on the catalyst.

In an embodiment, the catalyst precursor is treated by a source of phosphorus injected into a steam flow. In this case, the phosphatation is performed under mild steaming condition with a steam flow containing phosphorus at 100-400°C.

In an embodiment, the phosphorus is introduced by a treatment of the catalyst precursor (zeolite + binder) in a solution containing a source of phosphorus at temperature 25-100°C for 0.1-96h followed by filtering or evaporation.

In an embodiment amount of said acid solution containing P is advantageously between 2 and 10 liters per kg of zeolite plus binder. A typical

period is around 0.5 to 24 hours. Advantageously the aqueous acid solution containing the source of P has a pH of 3, advantageously 2, or lower. Advantageously said aqueous acid solution is phosphorus acids, a mixture of phosphorus acids and organic or inorganic acid or mixtures of salts of phosphorus acids and organic or inorganic acids. The phosphorus acids or the corresponding salts can be of the phosphate ($[\text{PO}_4]^{3-}$, being tribasic), phosphite ($[\text{HPO}_3]^{2-}$, being dibasic), or hypophosphite ($[\text{H}_2\text{PO}_2]^{1-}$, being monobasic), type. Of the phosphate type also di or polyphosphates ($[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$) can be used. The contact of the zeolite+binder with the P containing component can be made under reflux conditions.

In a preferred embodiment the incipient wetness impregnation techniques is used. In this the phosphorus is introduced via impregnation using a limited amount of liquid water which is subjected to a contact with catalyst. This method is also known as the dry impregnation.

Incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI) is a commonly used technique for the synthesis of heterogeneous catalysts. Typically, the precursor (phosphorus-containing compounds) is dissolved in an aqueous or organic solution. The volume of solution, which is used for dissolution of the precursor, is substantially the same as the pore volume of catalyst precursor containing both binder and zeolite. Then the precursor-containing solution is added to a catalyst precursor. Capillary action draws the solution into the pores. The catalyst can then be dried and calcined to drive off the volatile components within the solution, depositing the phosphorus on the catalyst surface. The sample before impregnation can be dried or calcined. The impregnation could be performed at room or elevated temperature.

The adsorption capacity is typically measured by impregnating the dried extruded zeolite with water until the zeolite was completely wet. Weighing the zeolite before and after impregnation gives the absorption capacity:

$$\text{Absorption capacity(\%)} = \frac{\text{weight after impregantion} - \text{dry weight}}{\text{dry weight}} * 100$$

In an embodiment, H₃PO₄ solution is used for impregnation.

Advantageously, a mixture of H₃PO₄ with their ammonium salts providing
5 a pH of the aqueous solution higher than 2.0 is used for impregnation

In an embodiment, the sources of phosphorus are substantially metal free
components, for example H₃PO₄, ammonium phosphates or organic P-
compounds. "substantially metal free" means a metal proportion with has no
adverse effect on the P introduction. By way of example this proportion can be
10 below 1000 wppm.

The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but
preferably from 0.5 to 9 w%.

15 In an embodiment, the phosphatation step is performed before or
simultaneously with introduction of metal.

As regards step f), the introduction of metal, it can be one or more metals.
20 Advantageously said metals are selected among alkaline earth or rare earth
metals. The alkaline earth or rare earth metal M is preferably selected from one or
more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal.
Most preferably, M is Ca. Particularly in the case of P-modification via steaming
and leaching, M can be a rare earth metal such as La and Ce. Advantageously the
25 metal is introduced in a soluble form.

The M-containing component is preferably in the form of an organic
compound, a salt, hydroxide or oxide. The compound is preferably in a solubilized

form when bringing it into contact with the molecular sieve. Alternatively, the solution of the M-containing compound can be formed after bringing the molecular sieve in contact with said compound.

5 Possible M-containing compounds include compounds such as sulphate, formate, nitrate, acetate, halides, oxyhalides, borates, carbonate, hydroxide, oxide and mixtures thereof. One can cite calcium carbonate.

10 Those M-containing compounds, which are poorly water-soluble, can be dissolved to form a well-solubilized solution by heating and/or by modifying the pH of the solution by addition of phosphoric, acetic or nitric acid or corresponding ammonium salts of said acids.

15 **As regards step g),** a washing step can be envisaged. In accordance with the present invention, the catalyst is treated with water for a period of time from 0.1 to 48 hours, preferably for a period of time from about 0.5 to 36 hours and most preferably from about 1 to 24 hours. The water was at a temperature between about 20°C and 180°C, preferably between about 20°C and 100°C and most preferably between about 25°C and 60°C. By way of example the water can be at
20 30°C. Following the water treatment, the catalyst may be dried at about >60° C. Optionally, the water can contain at least one dissolved solid selected from the group consisting of ammonium chloride, ammonium phosphate, ammonium sulfate, ammonium acetate, ammonium carbonate, ammonium nitrate and mixtures thereof.

25

As regards step h), said calcination can be made in air or an inert gas, typically at a temperature of from 350 to 900°C for a period of from 1 to 48 hours. Optionally the air or an inert gas may contain steam in concentration from 10 to 90 vol%.

30

77

As regards step i), it can be performed in the range 420 to 870°C, preferably in the range 480 to 870°C, preferably from 625 to 870°C and more preferably from 700 to 800°C, still more preferably in the range 720 to 800°C. Alternatively it can be performed in the range 420 to 600°C, preferably 420 to 580°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, preferably from 0,05 to 50 hours, more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours, and in a more preferred way from 0.5 to 50 hours and still more preferred 1 to 50 hours.

In said first embodiment, in a first process way, advantageously two or more of the following features can be combined :

at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,

introduction of P is made by dry impregnation or chemical vapor deposition, at step f), optionally introduction of a metal, advantageously calcium.

In said first embodiment, in a second process way, advantageously two or more of the following features can be combined :

at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is mandatory,

at step f), optionally introduction of a metal, advantageously calcium, step i) is performed by steaming at a steaming severity (X) of at least about 2.

The above-described "steaming severity (X)" is an important, measurable and critical definition of treatment conditions for the steps d) which are useful in the instant invention.

"About" means that it could be slightly under 2. As explained hereunder the severity describes conditions of steaming to achieve a dealumination.

The matter is that the results of the steaming is a function of the nature of catalyst (type of zeolite, type of binder, Si/Al ratio, crystal size, crystallinity, structure defects, the presence of occluded contaminants etc) as well as of conditions of the treatment used. It is clear that the minimum severity is not an absolute value, considering the above parameters it can vary from a catalyst to another. The man skilled in the art can easily determine the minimum severity. To be sure, he can, by way of example, extend the duration of treatment and/or increase the temperature. The critical parameters for the treatment include mainly steam partial pressure, temperature and duration of the treatment. If the objects of the treatment were similar nature the effect of the treatment is only a function of the "steaming severity".

A steaming or a hydrothermal treatment of the zeolite above 500°C leads to a dealumination of the framework. A degree of dealumination could be measured by ^{27}Al , ^{29}Si MAS NMR, by acidity measurement (like TPD NH_3) or by any other means, which are well known in the prior art. A rate of the dealumination is defined mainly by mentioned above parameters, namely, steam partial pressure, temperature and duration of the treatment.

Thus, the "steaming severity (X)" is defined as a ratio of the dealumination rates between an experimental condition vs a standard condition.

Steaming performed at 600°C, in 100% of steam at atmospheric pressure during 2h is selected as a standard condition for this invention.

The rate of dealumination (V) for the catalyst of invention is given by equation:

$$V \div \text{Const} \times P(\text{H}_2\text{O})^{1.5} \times t_{\text{st}} / \text{EXP}(-0.03 \times T_{\text{st}}),$$

where $P(\text{H}_2\text{O})$ – steam partial pressure (P/P_{atm}); T_{st} – steaming temperature in °C; t_{st} – time in hours (duration) of treatment and $\div$ means proportional.

$$X (\text{The steaming severity}) = V_{\text{experimental condition}} / V_{\text{standard condition}}$$

This equation is valid in a steaming interval from 500°C to 760°C.

So, the steaming severity value could be achieved even at lower temperature relative to the used in standard condition but for a higher time of steaming.

The temperature 625°C provides roughly 2 times higher steam severity vs the standard condition at equal steam partial pressure and duration of the treatment.

If the temperature of the equilibration step is above 760°C (out of the range), the duration of steaming is at least 0.1 h and the partial pressure of steam is at least 0.01 bar.

Advantageously in said first embodiment, second process way, the temperature of the equilibration step is in the range 625 to 870°C. preferably from 625 to 870°C and more preferably from 700 to 800°C still more preferably in the range 720 to 800°C.

Hereunder are explained the steps of the second embodiment to make the catalyst of the invention in which P is introduced in the zeolite, the P modified zeolite is mixed with the binder, then shaped to a catalyst.

Step a) is the same as in the first embodiment.

As regards the ion-exchange of step a), purpose is to get advantageously a zeolite before subjecting in a contact with a phosphatation agent having less than than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. This may be achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

The ion exchange step is performed before the steaming of step b) if any.

As regards the steaming of step b), it is similar to the one of step d) of the first embodiment.

As regards the introduction of P at step c), this is similar to the introduction of P already described at step e) in the first embodiment excepted that there is no binder.

As regards step d), and step e), as well as the proportions of zeolite and binder this is similar to step b) already described in the first embodiment, except that the zeolite has been P modified.

In a related embodiment, the catalyst (zeolite+binder) has a volume of
5 the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g. "cc" means cm³.

As regards steps f) to i), they are the same as in the first embodiment.
10

In said second embodiment, in a first process way, advantageously two or more of the following features can be combined :

said steaming of step b) is mandatory,

introduction of P is made by dry impregnation or chemical vapor deposition,

15 at step f), optionally introduction of a metal, advantageously calcium.

In said second embodiment, in a second process way, advantageously two or more of the following features can be combined :

said steaming of step b) is mandatory,

20 at step f), optionally introduction of a metal, advantageously calcium,

step i) is performed by steaming at a steaming severity (X) of at least about 2.

Advantageously in said second embodiment, second process way, the temperature of the equilibration step is in the range 625 to 870°C. preferably from 625 to 870°C and more preferably from 700 to 800°C still more preferably in the
25 range 720 to 800°C.

As regards the dehydration process to convert an alcohol into an olefin, this process has been described in a lot of patent applications. One can
30 cite WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 and WO

2009/098269, the content of which is incorporated in the present application. The alcohol is any alcohol provided it can be dehydrated to the corresponding olefin. Advantageously the alcohol has two or more carbon atoms. The corresponding olefin is an olefin having the same number of carbons as the alcohol. By way of example mention may be made of alcohols having from 2 to 10 carbon atoms. Advantageously the invention is of interest for ethanol, propanol, butanol and phenylethanol.

As regards the cracking of olefins, more precisely the present invention relates to a process for cracking an olefin-rich hydrocarbon feedstock which is selective towards light olefins in the effluent. In particular, olefinic feedstocks from refineries or petrochemical plants can be converted selectively so as to redistribute the olefin content of the feedstock in the resultant effluent. Said cracking of an olefin-rich feedstock is often referred in the following description and claims as OCP (Olefin Cracking Process). As regards the hydrocarbon feedstock containing one or more olefins sent to the OCP reactor, in accordance with the present invention, cracking of olefins is performed in the sense that olefins in a hydrocarbon stream are cracked into lighter olefins and selectively into propylene. The feedstock and effluent preferably have substantially the same olefin content by weight. Typically, the olefin content of the effluent is within $\pm 15\text{wt}\%$, more preferably $\pm 10\text{wt}\%$, of the olefin content of the feedstock. The feedstock may comprise any kind of olefin-containing hydrocarbon stream. The feedstock may typically comprise from 10 to 100wt% olefins and furthermore may be fed undiluted or diluted by a diluent, the diluent optionally including a non-olefinic hydrocarbon. In particular, the olefin-containing feedstock may be a hydrocarbon mixture containing normal and branched olefins in the carbon range C_4 to C_{10} , more preferably in the carbon range C_4 to C_6 , optionally in a mixture with normal and branched paraffins and/or aromatics in the carbon range C_4 to C_{10} . Typically, the olefin-containing stream has a boiling point of from around -15 to around 180°C . With regards to the OCP process, said process is known per se. It has been described in EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135,

EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 and EP 1363983 the content of which are incorporated in the present invention.

5 **As regards the MTO**, said process produces light olefins such as ethylene and propylene as well as heavy hydrocarbons such as butenes. Said MTO process is the conversion of methanol or dimethylether by contact with a molecular sieve which can be a P modified zeolite.

10 **As regards the alkylation** of aromatic compounds with olefins and alcohols, said process produces para-xylene, ethylbenzenes and cumene. Alkylation of aromatic, for example, toluene methylation has been known to occur over acidic catalyst, particularly over zeolite or zeolite-type catalyst. In particular, ZSM-5-type zeolite, zeolite Beta and silicaaluminophosphate (SAPO) catalysts
15 have been used for this process.

One skilled in the art will also appreciate that the olefins made by the dehydration process of the present invention can be, by way of example,
20 polymerized. When the olefin is ethylene it can be, by way of example,

polymerized to form polyethylenes,

dimerized to butene and then isomerised to isobutene, said isobutene reacting with ethanol to produce ETBE,

dimerized to butane followed by reacting with ethylene via methathesis to
25 produce propylene;

converted to propylene over metal, acid or bifunctional catalyst, used for alkylation of benzene to form ethyl -benzene,

dimerised to 1-butene, trimerised to 1-hexene or tetramerised to 1-octene, said alpha-olefins comonomers are further reacted with ethylene to produce
30 polyethylene

dimerised to 1-butene, said 1-butene is isomerised to 2-butene and said 2-butene is further converted with ethylene by metathesis reaction into propylene and said propylene can be polymerised to polypropylene,

converted to ethylene oxide and glycol or

5 converted to vinyl chloride.

The present invention relates also to said polyethylenes, polypropylene, propylene, butene, hexane, octene, isobutene, ETBE, vinyl chloride, ethylene oxide and glycol.

10 When the olefin is propylene it can be, by way of example, polymerized to form polypropylene, used for alkylation of aromatics etc.....
etc ..

15 [Examples]

EXAMPLE 1

20 A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 2h at 600°C followed
25 by steaming at 625°C for 2h in 50% steam (steaming severity 0.75). The sample is hereinafter identified as **sample A.**

287g of steamed solid (sample A) was incipient wetness impregnated with an aqueous solution containing 27.08g of phosphoric acid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of
5 calcium nitrate obtained by dissolution of 7.18g of calcium carbonate. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Resulted catalyst containing about 2.6wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 1h in 100% of steam (steaming severity 45). The sample is hereinafter identified as **sample B**.

10

Fig 1 shows that the ^{27}Al MAS NMR spectrum of phosphated sample B is dominated by a relatively sharp and intensive resonance at 39 ppm representing the AIPO phase. The position of this signal is very different from the extra framework aluminum phase observed on the steamed sample A (signals at 30 and
15 2 ppm). The fact that the aluminum free-binder was used, demonstrates a formation of AIPO-containing zeolite. The area of the signal at 35-45 ppm is about 45% of total Al-species in the spectrum of sample B.

MAS NMR spectra are measured after the dehydration of the zeolite. Before the
20 measurement of the ^{27}Al MAS NMR spectra, all samples were fully hydrated in a desiccator with a saturated NH_4NO_3 solution for 24h to avoid as much as possible detection failures of the Al species due to their asymmetrical environments. After dehydration, the sample can be transferred in situ into the conventional NMR rotor, and sealed without contacting air or moisture.

25

(Dehydration of ethanol)

Catalyst tests were performed on 1 ml of catalyst grains (catalyst B, 35-45 mesh) loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture 25wt%EthOH/75wt% H₂O was subjected to a contact with catalyst described in the example I in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are
5 given in table 1 hereunder. The values are the weight percents on carbon basis.

86

Table 1

Sample	B
P (bara)	2
T (°C)	380
WHSV (h ⁻¹)	7
EtOH conversion (% wt CH2)	99.9
DEE	0.0
Acetaldehyde	0.16
EtOH	0.1
Yield on C-basis (%wt CH2)	
CH4	0.00
C2	0.08
C2=	98.7
C3=	0.2
C4+ olef	0.6
Unknown	0.12
Selectivity on C-basis (%wt CH2)	
C2=	98.8
C2's cut purity (%)	99.92

EXAMPLE 2

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a binder containing silica and
5 kaolin in a ratio 70:10:20 followed by addition of extrusion additives and shaping.

The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam. The sample is hereinafter identified as **sample C.**

Steamed solid (sample C) was incipient wetness impregnated with an aqueous
10 solution of phosphoric acid to introduce about 3wt% of phosphorus to the catalyst. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of calcium carbonate to introduce about 1wt% of calcium to the solid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

15 Resulted catalyst containing 2.94wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 2h in 100% of steam (steaming severity 90). The sample is hereinafter identified as **sample D.**

Fig 2 shows that the phosphated sample D shows relatively sharp and intensive resonance at 39 ppm representing the AlPO phase.

20

Catalytic performances

Catalyst tests were performed on 0.8g of catalyst grains (catalyst B, 35-45 mesh) loaded in the tubular reactor. The feedstock which contains substantially non cyclic olefins C₄ (~60%) was subjected to catalytic cracking in the presence of
25 catalyst in a fixed bed reactor at T_{in}-550°C, WHSV= 16h⁻¹, P=1.5 bara. The results

88

are in table 2. The values in the table 1 are the average catalyst performance for 1-10 hours-on-stream given in weight percents on carbon basis.

The data given below illustrate good cracking activity and high selectivity of the P-zeolite (sample D) in C4 olefins conversion to propylene and ethylene.

5

Table 2

Table 2

Sample	D
P (bara)	1.5
T _{in} (°C)	550
WHSV (h ⁻¹)	16
C4 olefins conversion, %	65.4
Purity C3's, %	94.9
Yield on C-basis, %	
Methane	0.07
Aromatics	1.2
Propane	1.0
Ethylene	3.5
Propylene	19.5

CLAIMS

- 5 1 Catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein,
- the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder,
 - the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure,
 - optionally the catalyst comprises one or more metals,
 - 10 • the ALPO structure is determined by a signal between 35-45 ppm in ^{27}Al MAS NMR spectrum .
- 2 Catalyst according to claim 1 wherein the zeolite is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
- 15 3 Catalyst according to claim 2 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.
- 20 4 Catalyst according to claim 2 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.
- 5 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 30 wt%.
- 25 6 Catalyst according to claim 5 wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 9 w%.
- 7 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein the metal is an alkaline earth or rare earth metal M preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.
- 30

90

8 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein the catalyst, binder + zeolite, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g.

5

9 Use of the catalyst according to any one of the preceding claims in processes wherein said catalyst is operated in the presence of steam at temperature above 300°C and up to 800°C.

10

10 Process to dehydrate an alcohol to convert at least said alcohol into the corresponding olefin having the same number of carbon atoms as the alcohol wherein said dehydration is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

15

11 Process to make cracking of olefins to make lighter olefins wherein said cracking is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

20

12 Process to make cracking of methanol or dimethylether to produce light olefins such as ethylene and propylene wherein said cracking is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

25

13 Process to make alkylation of aromatics by alcohols or olefins wherein said alkylation is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

30

14 Method to make a phosphorus modified zeolite according to claims 1 to 8, comprising the following steps in this order,

a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,

- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c)
- 5 e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- 10 i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

15 15 Method according to claim 14 wherein,
at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is
15 mandatory,
introduction of P is made by dry impregnation or chemical vapor deposition,
at step f), optionally introduction of a metal.

20 16 Method according to claim 14 wherein,
at least among said steaming of step d) and the steaming of step a) one is
mandatory,
at step f), optionally introduction of a metal,
step i) is performed by steaming at a steaming severity (X) of at least about 2.

25

17 Method according to claim 15 or 16 wherein the metal is calcium.

18 Method to make a phosphorus modified zeolite according to claims 1 to 8, comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally making an ion exchange,
- b) optionally steaming said zeolite,
- c) introducing phosphorus on the zeolite to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- 5 d) mixing said zeolite of step c) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives,
- e) shaping said mixture,
- f) optionally introducing a metal, optionally simultaneously with step d),
- 10 g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

15 19 Method according to claim 18 wherein,
said steaming of step b) is mandatory,
introduction of P is made by dry impregnation or chemical vapor deposition,
at step f), optionally introduction of a metal.

20 20 Method according to claim 18 wherein,
said steaming of step b) is mandatory,
at step f), optionally introduction of a metal,
step i) is performed by steaming at a steaming severity (X) of at least about 2.

25 21 Method according to claim 19 or 20 wherein the metal is calcium.

 22 Method according to any one of claims 14 to 21 wherein the zeolite
is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

30

23 Method according to claim 22 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

5 24 Method according to claim 22 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

25 Method according to any one of claims 14 to 24 wherein the catalyst, zeolite+binder, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at
10 least 0.25 cc/g.

26 Method according to any one of claims 14 to 24 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium.
15

27 Method according to claim 26 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 100 wppm of sodium, less than 100 wppm of potassium and less than 500 wppm of iron.

20 28 Method according to any one of claims 14 to 24 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

29 Method according to claim 28 wherein the shaped zeolite (or
25 molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

30 Catalyst according to any one of claims 1 to 8 wherein the above mentioned binder is substantially free of alumina or alumina salts.

31 Catalyst according to claim 30 wherein the most part of Al atoms in AlPO₄ phase originates from the zeolite or from other part of binder.

32 Catalyst according to claim 31 wherein said other part of binder are
5 clays.

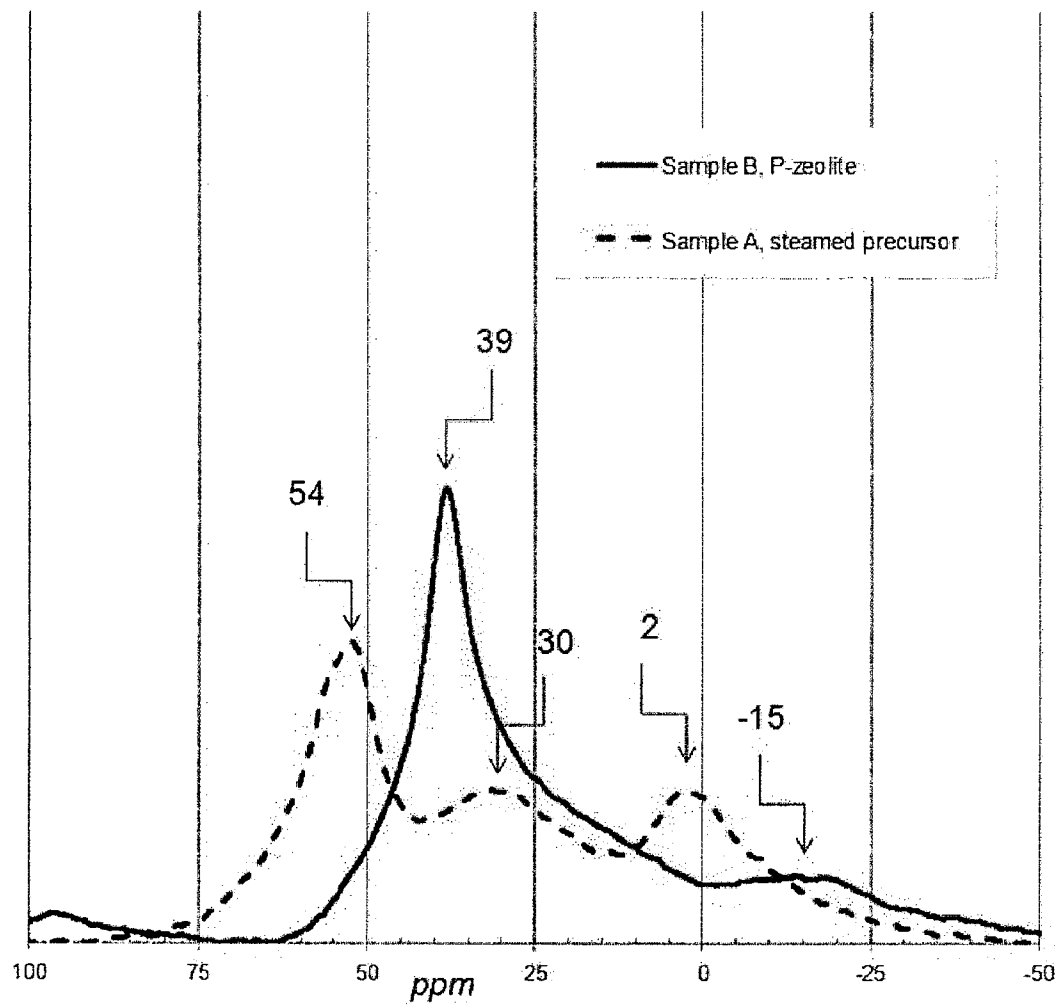


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR spectra of steamed precursor and phosphated zeolite.

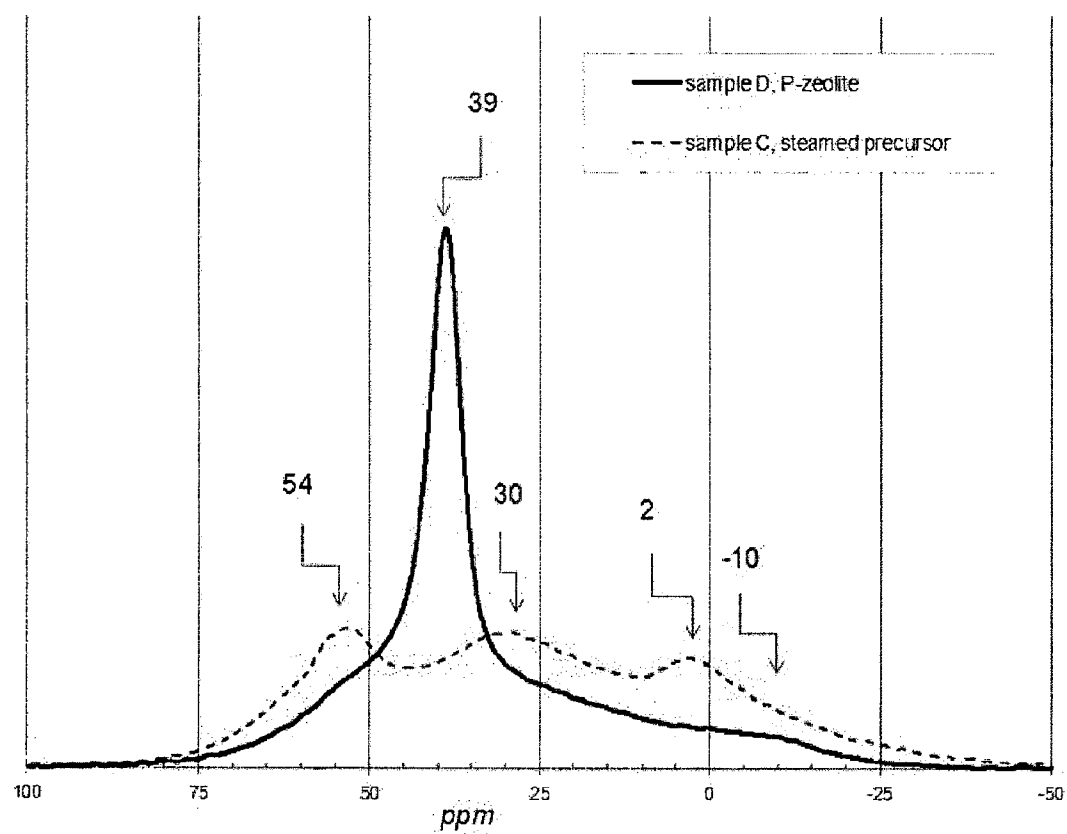


Fig. 2. ^{27}Al Mas NMR spectra of steamed and phosphated samples.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01J29/40 B01J29/85 B01J37/10 B01J37/28 C07C1/20 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C07C 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 348 004 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]) 27 July 2011 (2011-07-27) claims; examples	1-32
X	WO 2009/098262 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]; MINOUX DELPHINE [BE]; NESTERENKO) 13 August 2009 (2009-08-13) claims; examples	1-32
X	EP 2 082 802 A1 (TOTAL PETROCHEMICALS RES FELUY [BE]) 29 July 2009 (2009-07-29) claims; examples	1-32
X	EP 0 511 013 A2 (ARCO CHEM TECH [US] ARCO CHEM TECH [DE]; ARCO CHEM TECH [US]) 28 October 1992 (1992-10-28) cited in the application claims; examples	1-32
	-/--	
☒ 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 application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 November 2012		04/12/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schoofs, Bart

98

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064581

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 356 338 A (YOUNG LEWIS B) 26 October 1982 (1982-10-26) cited in the application claims; examples -----	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064581

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2348004	A1	27-07-2011	AR 080012 A1 07-03-2012
			CA 2787548 A1 28-07-2011
			EP 2348004 A1 27-07-2011
			EP 2528880 A1 05-12-2012
			EP 2528881 A1 05-12-2012
			KR 20120106996 A 27-09-2012
			WO 2011089262 A1 28-07-2011
			WO 2011089263 A1 28-07-2011
-----			-----
WO 2009098262	A1	13-08-2009	AU 2009211364 A1 13-08-2009
			CA 2713169 A1 13-08-2009
			CN 101939277 A 05-01-2011
			EA 201001092 A1 28-02-2011
			EP 2238094 A1 13-10-2010
			JP 2011511036 A 07-04-2011
			KR 20100102704 A 24-09-2010
			US 2011124939 A1 26-05-2011
			WO 2009098262 A1 13-08-2009
-----			-----
EP 2082802	A1	29-07-2009	EP 2082802 A1 29-07-2009
			EP 2242576 A2 27-10-2010
			US 2011118518 A1 19-05-2011
			WO 2009092779 A2 30-07-2009
-----			-----
EP 0511013	A2	28-10-1992	DE 69214499 D1 21-11-1996
			DE 69214499 T2 20-02-1997
			EP 0511013 A2 28-10-1992
			ES 2092635 T3 01-12-1996
			JP 3057398 B2 26-06-2000
			JP 6073382 A 15-03-1994
			US 5171921 A 15-12-1992
-----			-----
US 4356338	A	26-10-1982	NONE
-----			-----

100



**DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE
PATENT COOPERATION TREATY (PCT)**

International application number:	PCT/EP2012/064581
International filing date:	25 July 2012 (25.07.2012)
Document type:	Certified copy of priority document
Document details:	Country/Office: EP
	Number: 11176394.2
	Filing date: 03 August 2011 (03.08.2011)
Date of receipt at the International Bureau:	27 August 2012 (27.08.2012)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten
Unterlagen stimmen mit der
als ursprünglich eingereicht
geltenden Fassung der auf
dem nächsten Blatt
bezeichneten europäischen
Patentanmeldung überein.

The attached documents are
exact copies of the text in
which the European patent
application described on the
following page is deemed to
have been filed.

Les documents joints à la
présente attestation sont
conformes au texte,
considéré comme
initialement déposé, de la
demande de brevet
européen qui est spécifiée à
la page suivante.

Patentanmeldung Nr.

Patent application No.

Demande de brevet n°

11176394.2 / EP11176394

The organization code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP11176394.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag
For the President of the European Patent Office
Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R.C. van Dijk

102

Anmeldung Nr:
Application no.: 11176394.2
Demande no :

Anmeldetag:
Date of filing: 03.08.11
Date de dépôt :

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy)/BE

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND HAVING PARTLY AN ALPO
STRUCTURE

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation / International Patent Classification / Classification internationale de brevets:

B01J29/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignées lors
du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO RS SE SI SK SM TR

CATALYST COMPRISING A PHOSPHORUS MODIFIED ZEOLITE AND HAVING PARTLY AN ALPO STRUCTURE

5

[Field of the invention]

The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure. It also relates to a method for making said catalyst. This modified zeolite is of interest in processes wherein said zeolite is operated in presence of steam at high temperature. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the cracking of C4+ olefins (also known as OCP, olefins conversion process) to make a mixture of ethylene and propylene, the cracking of methanol or dimethylether (also known as MTO) to produce light olefins such as ethylene and propylene as well as heavy hydrocarbons such as butenes, alkylation of aromatic compounds with olefins and alcohols to produce para-xylene, ethylbenzene, cumene etc.

20

[Background of the invention]

An efficient catalyst is a key in industrialization of dehydration of alcohols as well as in the other above processes. One of the early catalysts employed for the dehydration of ethanol was alumina. This catalyst is relatively cheap but needs low space velocity and high reaction temperature and makes a lot of ethane, which needs to be separated. Zeolites, particularly phosphated zeolites, solve a problem with catalyst activity and provide with ethylene fraction close to polymer grade. Catalysts comprising a phosphorus modified zeolite (the phosphorus modified

zeolite is also referred as P-zeolite) are known. The following prior arts have described various methods to make said catalysts.

US 2006 106270 relates to the use of a dual-function catalyst system in the hydrocarbon synthesis reaction zone of an oxygenate to propylene (OTP) process that operates at relatively high temperatures preferably with a steam diluent and uses moving bed reactor technology. The dual-functional catalyst system comprises a molecular sieve having dual-function capability dispersed in a phosphorus-modified alumina matrix containing labile phosphorus and/or aluminum anions. It is explained that the hydrothermal stabilization effect that is observed when this phosphorus-modified alumina matrix is utilized is caused by migration or dispersion of phosphorus and/or aluminum anions from this matrix into the bound molecular sieve. These anions are then available to repair, anneal and/or stabilize the framework of the molecular sieve against the well-known dealumination mechanism of molecular sieve framework destruction or modification that is induced by exposure to steam at temperatures corresponding to those used in the OTP reaction zone and in the regeneration zone.

US 4,356,338 discloses a method for decreasing catalyst coking and extending the usable catalyst life by pre-treatment of the catalyst with steam and/or a phosphorus-containing compound. Pretreatment may be accomplished by the impregnation of the catalyst or of the catalyst/binder combination with a phosphorus containing compound to deposit approximately 4 wt.% of phosphorus thereon, and preferably from about 2% to about 15% by weight of phosphorus, based on the weight of the catalyst or catalyst/binder matrix being treated.

US 5,231,064 is directed to a fluid catalyst comprising clay and a zeolite, at least one of which has been treated with a phosphorus containing compound, for example ammonium dihydrogen phosphate or phosphoric acid, and which is spray

dried at a low pH, preferably lower than about 3. Said catalysts are deemed to advantageously exhibit reduced attrition.

EP 511013 A2 provides an improved process for the production of C2-C5
5 olefins from higher olefinic or paraffinic or mixed olefin and paraffin feedstocks. In accordance with this prior art, the hydrocarbon feed materials are contacted with a particular ZSM-5 catalyst at elevated temperatures, high space velocity and low hydrocarbon partial pressure to produce lower olefins. The catalysts is treated with steam prior to use in the hydrocarbon conversion. The active catalyst component is
10 phosphorus-containing ZSM-5 having a surface Si/Al ratio in the range 20-60. Preferably, the phosphorus is added to the formed ZSM-5 as by impregnating the ZSM-5 with a phosphorus compound in accordance with the procedures described, for example, in U.S. Patent 3,972,832. Less preferably, the phosphorus compound can be added to the multicomponent mixture from which the catalyst is formed.
15 The phosphorus compound is added in amount sufficient to provide a final ZSM-5 composition having 0. 1-10 wt.% phosphorus, preferably 1-3 wt.%.

The phosphorus-containing ZSM-5 is preferably combined with known binders or matrices such as silica, kaolin, calcium bentonite, alumina, silica aluminate and the like. The ZSM-5 generally comprises 1-50 wt.% of the catalyst
20 composition, preferably 5-30 wt.% and most preferably 10-25 wt.%.

EP 568913 A2 describes a method for preparing a ZSM-5 based catalyst adapted to be used in the catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to light olefins, wherein it comprises the following consecutive steps:

- 25
- mixing a zeolite ZSM-5 based catalyst with silica sol and ammonium nitrate solution,
 - kneading, moulding, drying and calcining the mixture,
 - exchanging the modified zeolite with a solution of HCl at 70-90°C,
 - drying and calcining the H-modified zeolite,

- impregnating the H-modified zeolite with phosphoric acid under reduced pressure,
- drying and calcining the P-modified zeolite,
- impregnating the P-modified zeolite with a solution of rare earth elements under reduced pressure,
- drying and calcining the P-rare earths-modified zeolite,
- hydrothermally treating the P-rare earths-modified zeolite at 500-600°C with water vapour, and
- calcining the modified zeolite.

10

WO 03 020667 relates to a process of making olefin, particularly ethylene and propylene, from an oxygenate feed, comprising contacting an oxygenate feed with at least two different zeolite catalysts to form an olefin composition, wherein a first of the zeolite catalysts contains a ZSM-5 molecular sieve and a second of the zeolite catalysts contains a zeolite molecular sieve selected from the group consisting of ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-48, and mixtures thereof. The ZSM-5 can be unmodified, phosphorus modified, steam modified having a micropore volume reduced to not less than 50% of that of the unsteamed ZSM-5, or various mixtures thereof. According to one embodiment, the zeolite is modified with a phosphorus containing compound to control reduction in pore volume. Alternatively, the zeolite is steamed, and the phosphorus compound is added prior to or after steaming. The amount of phosphorus, as measured on an elemental basis, is from 0.05 wt.% to 20 wt. %, and preferably is from 1 wt.% to 10 wt.%, based on the weight of the zeolite molecular sieve. Preferably, the atomic ratio of phosphorus to framework aluminum (i.e. in the zeolite framework) is not greater than 4:1 and more preferably from 2:1 to 4:1. Incorporation of a phosphorus modifier into the catalyst of the invention is accomplished, according to one embodiment, by contacting the zeolite molecular sieve either alone or the zeolite in combination with a binder with a solution of an appropriate phosphorus compound.

The solid zeolite or zeolite catalyst is separated from the phosphorus solution,

dried and calcined. In some cases, the added phosphorus is converted to its oxide form under such conditions. Contact with the phosphorus-containing compound is generally conducted at a temperature from 25°C to 125°C for a time from 15 minutes to 20 hours. The concentration of the phosphorus in the zeolite may be
5 from 0.01 wt.% to 30 wt.%. This prior art discloses a non-formulated P-ZSM-5.

WO 2009 022990 A1 describes a catalyst composition for dehydration of an alcohol to prepare an alkene. The catalyst composition comprises a catalyst and a modifying agent which is phosphoric acid, sulfuric acid or tungsten trioxide, or a
10 derivative thereof. There is no binder.

The phosphorus-modified alumina composite is known in prior art and is useful as a binder as well as a catalyst support for various catalytic reactions. This type of binder brings a good mechanical resistance to the catalyst particle and can be easily shaped in any form. This binder is used for manufacturing of catalysts by
15 extrusion, oil-drop or spray-drying methods.

Aluminium phosphates exist in different atomic Al/P-ratios. In the composition AlPO_4 , they are isoelectronic with SiO_2 and consist of alternating $\text{AlO}_4/2^-$ and $\text{PO}_4/2^-$ -tetrahedra. Six among the known, dense crystal modifications of AlPO_4 are isostructural with modifications of silica; tridymite is one of these. In addition, many
20 AlPO_4 molecular sieves are known, of which some are isostructural with zeolites.

In the shaping of catalysts, however, aluminium phosphates have mostly been used as amorphous solids or hydrogels, so far. They exhibit acidic properties at atomic ratios $\text{Al/P} > 1$, and even more pronounced as hydrogen phosphates with $\text{Al/P} < 1$. With a composition $\text{Al/P} \sim 1$, the acid strength of terminal OH-groups is
25 said to be similar or even somewhat lower than in the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Aluminium phosphates as such have been applied as acidic catalysts in the dehydration of alcohols to ethers US 5,753,716.

On the contrary, the amorphous stoichiometric AlPO is almost neutral.

The examples of AIPO preparation is given by US4629717. Typically, the AIPO binders with amorphous phases are prepared by the treatment of pseudo-boehmite with phosphoric acid followed by addition of ammonia or by direct blending of alumina or aluminum salts with sources of phosphorous. A number of academic
5 articles, for examples, Applied Catalysis A: General 374 (2010) 18–25; Applied Catalysis A: General 328 (2007) 210–218, Catalysis Communications 7 (2006) 745–751, Applied Catalysis A: General 391 (2011) 254–260, addresses to the topic of zeolite shaping with phosphorus-modified alumina composite.

In all cases reported in prior art, the aluminum source used for manufacturing of
10 aluminium phosphates is a component of binder and doesn't originate from zeolite. The aluminum phosphate is produced by treating of the external source of aluminum by a source of phosphorous followed by blending with zeolite. The current invention discloses a method to produce phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure formed from zeolitic alumina. It is worth to be
15 noted that the aluminum atoms located in the structure of zeolite do not necessary react with a source of phosphorous to form such ALPO phase. It might be necessary to partially activate the aluminum atoms to facilitate the reaction.

20 It has now been discovered a new catalyst comprised a P modified zeolite.

[Brief description of the invention]

The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus
25 modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein,

the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder,
the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure,
optionally the catalyst comprises one or more metal oxides,

the ALPO structure is determined by a signal between 35-45 ppm in ^{27}Al MAS NMR spectrum.

The present invention also relates to the use of the above catalyst wherein
5 said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to 800°C. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example,
10 para-xylene, ethylbenzene, cumene etc..

Said catalyst can be made by the following methods. In a first embodiment the zeolite is mixed with the binder, shaped to a catalyst, then P is introduced. In a second embodiment P is introduced in the zeolite, the P modified zeolite is mixed
15 with the binder, then shaped to a catalyst.

The present invention relates, in a first embodiment, to a method to make a phosphorus modified zeolite, having partly an ALPO structure, comprising the following steps in this order,

- 20 a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,
- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- 25 d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c),
- e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- 30 h) optionally calcinating the catalyst,

- i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

5

In an embodiment the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

- 10 In a second embodiment the phosphorus is introduced in the zeolite prior to the mixing with the binder.

The present invention relates, in a second embodiment, to a method to make a phosphorus modified zeolite, having partly an ALPO structure, comprising the following steps in this order,

- 15 a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally making a ion-exchange,
b) optionally steaming said zeolite,
c) introducing phosphorus on the zeolite to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
20 d) mixing said zeolite of step c) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives,
e) shaping said mixture,
f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step d),
g) optionally washing the catalyst,
25 h) optionally calcinating the catalyst,
i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium.

30

In an embodiment the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

5 The present invention also relates to the use of the catalyst made according to the above method in processes wherein said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to 800°C. By way of example one can cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins,
10 the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example, para-xylene, ethylbenzene, cumene etc..

[Detailed description of the invention]

15 Hereunder is explained the description of the catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure.

As regards the zeolite, it is described further in the explanations of the method to make said catalyst.

20

As regards the binder, it is described further in the explanations of the method to make said catalyst.

As regards the P-modified zeolite and the binder, advantageously the
25 proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but preferably from 0.5 to 9 w%.

As regard the metal oxides, advantageously said metals are selected among alkaline earth or rare earth metals. The alkaline earth or rare earth metal M is preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal. Most preferably, M is Ca. Particularly in the case of P-modification via steaming and leaching, M can be a rare earth metal such as La and Ce.

10

As regards the determination and quantification of the ALPO structure, it has been made by a ratio of the signals in ^{27}Al MAS NMR spectrum. The content of said AlPO_4 structure in the catalyst can be up to 99% and advantageously ranges from 10 to 98 w%.

15 The structure of the aluminum-containing species can be probed by solid-state NMR methods.

Solid-state magic angle spinning (MAS) NMR experiments are performed on Bruker Avance 500 spectrometer, with a 4 mm zirconia MAS probe at a rotation rate of 15 kHz. In order to obtain quantitative MAS spectra, a single pulse excitation was applied using a short pulse length 0.6 μsec . Each spectrum resulted from 5000 scans separated by a 0.5 sec delay. Chemical shifts of the ^{27}Al spectra were referenced to AlCl_3 solution (0.1M, 0 ppm).

20 In case if there is only zeolitic aluminum source in the catalyst, the content of the AlPO_4 phase can be estimated directly by a surface ratio of the signal at 35-45 ppm in ^{27}Al MAS relative to a total surface of the spectrum between -50 and 100 ppm.

25

In case if the binder contains aluminum and phosphorous the content of the AlPO_4 phase in zeolite can be estimated by a surface ratio of the signal at 35-45 ppm in ^{27}Al MAS relative to a total surface of the spectrum between -50 and 100 ppm after the subtraction of the signal intensities of binders.

5

Hereunder are explained the steps of the first embodiment of the invention, the method in which the zeolite is mixed with the binder, shaped to a catalyst, then P is introduced.

10 **As regards the zeolite of step a) containing at least one 10 members ring into the structure,** one can cite the crystalline silicates. It is by way of example the MFI (ZSM-5, silicalite-1, boralite C, TS-1), MEL (ZSM-11, silicalite-2, boralite D, TS-2, SSZ-46), FER (Ferrierite, FU-9, ZSM-35), MTT (ZSM-23), MWW (MCM-22, PSH-3, ITQ-1, MCM-49), TON (ZSM-22, Theta-1, NU-10), EUO (ZSM-15 50, EU-1), MFS (ZSM-57) and ZSM-48 family of microporous materials consisting of silicon, aluminium, oxygen and optionally boron.

Preferred zeolite structures are selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

20 In an embodiment, the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

In an embodiment, the zeolite is MFI zeolite with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

25 The three-letter designations "MFI" and "MEL" each representing a particular crystalline silicate structure type as established by the Structure Commission of the International Zeolite Association. Examples of a crystalline silicate of the MFI type are the synthetic zeolite ZSM-5 and silicalite and other MFI type crystalline silicates known in the art. Examples of a crystalline silicate of the MEL family are the zeolite ZSM-11 and other MEL type crystalline silicates known 30 in the art. Other examples are Boralite D and silicalite-2 as described by the

International Zeolite Association (Atlas of zeolite structure types, 1987, Butterworths). The preferred crystalline silicates have pores or channels defined by ten oxygen rings.

5 *Crystalline silicates are microporous crystalline inorganic polymers based on*
a framework of XO_4 tetrahedra linked to each other by sharing of oxygen ions,
where X may be trivalent (e.g. Al, B, ...) or tetravalent (e.g. Ge, Si, ...). The crystal
structure of a crystalline silicate is defined by the specific order in which a network
of tetrahedral units are linked together. The size of the crystalline silicate pore
10 openings is determined by the number of tetrahedral units, or, alternatively, oxygen
atoms, required to form the pores and the nature of the cations that are present in
the pores. They possess a unique combination of the following properties: high
internal surface area; uniform pores with one or more discrete sizes; ion
exchangeability; good thermal stability; and ability to adsorb organic compounds.
15 Since the pores of these crystalline silicates are similar in size to many organic
molecules of practical interest, they control the ingress and egress of reactants and
products, resulting in particular selectivity in catalytic reactions. Crystalline silicates
with the MFI structure possess a bidirectional intersecting pore system with the
following pore diameters: a straight channel along [010]: 0.53-0.56 nm and a
20 sinusoidal channel along [100]: 0.51-0.55 nm. Crystalline silicates with the MEL
structure possess a bidirectional intersecting straight pore system with straight
channels along [100] having pore diameters of 0.53-0.54 nm.

25 In an embodiment, the zeolite is pretreated by steam. The pretreatment is
performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C.
The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere
preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas,
preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period
of from 0.01 to 200 hours, more preferably from 0.05 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

5

In an embodiment, the ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template, is pretreated by steam.

10 Additionally, if during the preparation of the zeolite alkaline or alkaline earth metals have been used, the molecular sieve might be subjected to an ion-exchange step. Conventionally, ion-exchange is done in aqueous solutions using ammonium salts or inorganic acids.

15 In an embodiment, the zeolite is subjected to dealumination such as about 10% by weight of the aluminium is removed. Such dealumination can be done by any conventional techniques known per se but is advantageously made by a steaming optionally followed by a leaching. The crystalline silicate having a ratio Si/Al of at least about 30 to 200 can be synthesized as such or it can be prepared by dealumination of a crystalline silicate with lower initial Si/Al ratio.

20

As regards step b), and the binder, it is selected so as to be resistant to the temperature and other conditions employed in the processes using the catalyst. The binder can be an inorganic material selected from silica, metal silicates, zirconia, borates, alumina, silica-aluminas, phosphates, for example amorphous
25 aluminophosphates, calcium phosphates, clays, metal oxides such as ZrO_2 and/or metals, or gels including mixtures of silica and metal oxides.

In an embodiment, the binder is substantially neutral (inert) and it is selected from inorganic material selected from silica, non-acid alumina, amorphous
30 aluminophosphates, metalphosphates, clays or a mixture of thereof. The neutral

nature of the binder allow limiting secondary reactions leading to formation of heavy oxygenates and hydrocarbons, etane, acetaldehyde etc.

5 A particularly preferred binder for the catalyst of the present invention comprises silica. The relative proportions of the finely divided crystalline silicate material and the inorganic oxide of the binder can vary widely.

Non-limiting examples of silicon sources include silicates, precipitated silicas, for example, Zeosil range available from Rhodia, fumed silicas, for example, Aerosil-200 available from Degussa Inc., New York, N.Y., silicon
10 compounds such as tetraalkyl orthosilicates, for example, tetramethyl orthosilicate (TMOS) and tetraethylorthosilicate (TEOS), colloidal silicas or aqueous suspensions thereof, for example Ludox-HS-40 sol available from E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del., silicic acid, alkali-metal silicate, or any combination thereof.

15 The preferred source of silicon is a silica sol or a combination of silica sol with precipitated or fumed silica.

Types of silica sols used to form a bound catalyst for use in alcohol dehydration process are commercially available as aquasols or organosols containing dispersed colloidal silica particles. For example, sodium silicate can be
20 used as a silica sol. Otherwise, a silica gel, fumed or pyrogenic silica may also be used to provide a silica binder in the molecular sieve catalyst. Silicic acid is another possible source of silica. Advantageously, the binder contains low amount of sodium below 1000 ppm.

Clays are known to be essentially inert under a wide range of reaction
25 conditions. Suitable clays include commercially available products such as kaolin, kaolinite, montmorillonite, attapulgite, saponite, and bentonite. These clays can be used as mined in their natural state, or they may also be employed in highly active

forms, typically activated by an acid treatment procedure. Commercial suppliers of these clays include Thiele Kaolin Company, American Colloidal Co., and others.

Clays contribute to strength as a binder enhancing the attrition resistance properties of the catalyst particles, and clays in combination with binders contribute
5 to the hardness of the particles. Clays also start as small particles and have a higher density, such that when combined with the molecular sieve and binder provide for denser particles, imparting the desirable characteristic of higher density.

Clays are used in this process to form a hardened product include, but are not limited to, kaolin, kaolinite, montmorillonite, saponite, bentonite, and halloysite.
10

In an embodiment, the binder material is often, to some extent, porous in nature and may be effective to promote the desired conversion of ethanol to ethylene. The binder might be a single amorphous entity, or a blend of two or more individual amorphous compounds.

15 In a related embodiment, the catalyst, binder + zeolite, has a volume of the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g.

In an embodiment, the binder material possesses acid properties and may
20 also promote conversion of the ethanol.

In referring to these types of binders that may be used, it should be noted that the term silica-alumina does not mean a physical mixture of silica and alumina but means an acidic and amorphous material that has been cogelled or coprecipitated. This term is well known in the art and is described, for example, in
25 US-A-3,909,450 B1; US-A-3,274, 124 B1 and US-A-4,988,659 B1. In this respect, it is possible to form other cogelled or coprecipitated amorphous materials that will also be effective as either binder or filler materials. These include silica-zirconias,

silica-thorias, silica-berylias, silica-titanias, silica-alumina-thofias, silica-alumina-zirconias, aluminophosphates, mixtures of these, and the like.

In another embodiment, catalyst contains alumina materials such as aluminum oxyhydroxide, γ -alumina, boehmite, diaspore, and transitional aluminas
 5 such as α -alumina, β -alumina, γ -alumina, δ -alumina, ϵ -alumina, κ -alumina, and ρ -alumina, aluminum trihydroxide, such as gibbsite, bayerite, nordstrandite, doyleite, and mixtures thereof.

It is desirable to provide a catalyst having a good crush strength. This is because in commercial use, it is desirable to prevent the catalyst from breaking
 10 down into powder-like materials. Such oxide binders have been employed normally only for the purpose of improving the crush strength of the catalyst.

The catalyst composition may be prepared, as indicated above, by any of the methods described in the art. Advantageously, however, the catalyst particles
 15 are combined with the binder material initially by dry-mixing, then in a liquid, preferably water, preferably with a plasticizer, to yield a paste.

As plasticizer (shaping additive), there may be mentioned one that will be decomposed during any subsequent heat treatment, e.g., calcination. Suitable
 20 materials for this purpose include, for example, alkylated cellulose derivatives, hydroxyethylcellulose (HEC), tylose, ammonium alginate, polyvinyl pyrrolidone, glycerol, and polyethylene glycol.

In addition to enhancing the catalyst strength properties, the binder material allows the molecular sieve crystallite powder to be bound into larger particle sizes
 25 suitable for commercial catalytic processes. The formulation of the mixture b) may be formed into a wide variety of shapes including extrudates, spheres, pills, and the like.

The uniformly mixed paste may subsequently be shaped, for example by spray drying to yield microspheres, pelletizing or, preferably, by extrusion.

The paste is then extruded, for example in a piston extruder, into strings, for example cylindrical, dried, again calcined, and chopped into pieces of a desired length.

5 **As regards the proportions of the zeolite, the one or more binders and shaping additives**, advantageously the proportion of the zeolite is from 5 to 95w% of the catalyst. The catalyst comprises the zeolite and at least a component selected among one or more binders and shaping additives. The amount of zeolite which is contained in the catalyst ranges more advantageously
10 from 15 to 90 weight percent of the total catalyst, preferably 20 to 85 weight percent of the catalyst.

Once the molecular sieve catalyst composition is shaped, and in a substantially dry or dried state, a heat treatment, for example calcination, is
15 advantageously performed to harden and/or activate the composition. Therefore the heat treatment is preferably carried out at a temperature of at least 400°C, for a period of from 1 to 48 hours. Calcination may be carried out, for example, in a rotary calciner, fluid bed calciner, or a batch oven.

20 **As regards the ion-exchange of step c)**, purpose is to get advantageously a formulated zeolitic molecular sieve with an inert binder before subjecting in a contact with a phosphatation agent having less than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd,
25 Ir, Ru, Re. This may achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

Although in principle mixing with the binder and ion exchange may be carried out in any order, advantageously ion exchange is performed after shaping but before phosphorus introduction.

The ion exchange step is performed on shaped calcined catalyst before or after the steaming step d).

As regards the steaming of step d), it is also known as the pre-steaming by reference to the final steaming of step i). The treatment is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, more preferably from 0,05 to 50 hours.

The steam treatment tends to reduce the amount of tetrahedral aluminium in the crystalline silicate framework by forming alumina. Preferably, the amount of residual tetrahedral Al in the zeolite is between 60 to 95%. This value can be estimated by ^{27}Al MAS NMR or TPD NH_3 .

15

As regards the introduction of P of step e), said introduction of phosphorus can be performed under reduced or atmospheric pressure at temperature from 10 to 400°C. A non-limiting source of phosphorus can be provided in aqueous or non-aqueous medium.

20

In an embodiment, the non-aqueous medium is selected from the group containing ethanol, methanol or other alcohols.

The preferred techniques are impregnation and chemical vapour deposition.

These techniques imply a minimum waste to treat and allow maintaining substantially all phosphorus on the catalyst.

In an embodiment, the catalyst precursor is treated by a source of phosphorus injected into a steam flow. In this case, the phosphatation is

30

performed under mild steaming condition with a steam flow containing phosphorus at 100-400°C.

In an embodiment, the phosphorus is introduced by a treatment of the catalyst precursor (zeolite + binder) in a solution containing a source of phosphorus at temperature 25-100°C for 0.1-96h followed by filtering or evaporation.

In a preferred embodiment the incipient wetness impregnation techniques is used. In this the phosphorus is introduced via impregnation using a limited amount of liquid water which is subjected to a contact with catalyst. This method is also known as the dry impregnation.

Incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI) is a commonly used technique for the synthesis of heterogeneous catalysts. Typically, the precursor (phosphorus-containing compounds) is dissolved in an aqueous or organic solution. The volume of solution, which is used for dissolution of the precursor, is substantially the same as the pore volume of catalyst precursor containing both binder and zeolite. Then the precursor-containing solution is added to a catalyst precursor. Capillary action draws the solution into the pores. The catalyst can then be dried and calcined to drive off the volatile components within the solution, depositing the phosphorus on the catalyst surface.

The sample before impregnation can be dried or calcined. The impregnation could be performed at room or elevated temperature.

The adsorption capacity is typically measured by impregnating the dried extruded zeolite with water until the zeolite was completely wet. Weighing the zeolite before and after impregnation gives the absorption capacity:

$$\text{Absorption capacity}(\%) = \frac{\text{weight after impregantion} - \text{dry weight}}{\text{dry weight}} * 100$$

25

In an embodiment, H₃PO₄ solution is used for impregnation.

Advantageously, a mixture of H_3PO_4 with their ammonium salts providing a pH of the aqueous solution higher than 2.0 is used for impregnation

In an embodiment, the sources of phosphorus are substantially metal free components, for example H_3PO_4 , ammonium phosphates or organic P-
5 compounds. "substantially metal free" means a metal proportion with has no adverse effect on the P introduction. By way of example this proportion can be below 1000 wppm.

The amount of phosphorus on the catalyst can be from 0.5 to 30 wt%, but
10 preferably from 0.5 to 9 w%.

In an embodiment, the phosphatation step is performed before or simultaneously with introduction of metal oxides.

15

As regards step f), the introduction of metal oxides, advantageously said metals are selected among alkaline earth or rare earth metals. The alkaline earth or rare earth metal M is preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce. More preferably, M is an alkaline earth metal. Most preferably, M is Ca.
20 Particularly in the case of P-modification via steaming and leaching, M can be a rare earth metal such as La and Ce.

The M-containing component is preferably in the form of an organic compound, a salt, hydroxide or oxide. The compound is preferably in a solubilized
25 form when bringing it into contact with the molecular sieve. Alternatively, the solution of the M-containing compound can be formed after bringing the molecular sieve in contact with said compound.

Possible M-containing compounds include compounds such as sulphate, formate, nitrate, acetate, halides, oxyhalides, borates, carbonate, hydroxide, oxide and mixtures thereof.

5 Those M-containing compounds, which are poorly water-soluble, can be dissolved to form a well-solubilized solution by heating and/or by modifying the pH of the solution by addition of phosphoric, acetic or nitric acid or corresponding ammonium salts of said acids.

10 **As regards step g),** a washing step can be envisaged. In accordance with the present invention, the catalyst is treated with water for a period of time from 0.1 to 48 hours, preferably for a period of time from about 0.5 to 36 hours and most preferably from about 1 to 24 hours. The water was at a temperature between about 20°C and 180°C, preferably between about 20°C and 100°C and most
15 preferably between about 25°C and 60°C. By way of example the water can be at 30°C. Following the water treatment, the catalyst may be dried at about >60° C. Optionally, the water can contain at least one dissolved solid selected from the group consisting of ammonium chloride, ammonium phosphate, ammonium sulfate, ammonium acetate, ammonium carbonate, ammonium nitrate and mixtures
20 thereof.

As regards step h), said calcination can be made in air or an inert gas, typically at a temperature of from 350 to 900°C for a period of from 1 to 48 hours. Optionally the air or an inert gas may contain steam in concentration from 10 to 90
25 vol%.

As regards step i), it is performed in the range 420 to 870°C, more preferably in the range 480 to 800°C. In an embodiment it is performed by steaming at temperature above 600, more preferably from 625 to 800°C and still
30 more preferably from 700 to 800°C. In another embodiment it is performed in the

range 420 to 600°C. The water partial pressure may range from 13 to 100 kPa. The steam atmosphere preferably contains from 5 to 100 vol % steam with from 0 to 95 vol % of a gas, preferably nitrogen or air. The steam treatment is preferably carried out for a period of from 0,01 to 200 hours, preferably from 0,05 to 50 hours, more preferably for at least 0.1 hour and in a preferred way from 0,1 to 50 hours.

Hereunder are explained the steps of the second embodiment of the invention in which P is introduced in the zeolite, the P modified zeolite is mixed with the binder, then shaped to a catalyst.

10

Step a) is the same as in the first embodiment.

As regards the ion-exchange of step a), purpose is to get advantageously a zeolite before subjecting in a contact with a phosphatation agent having less than 1000 wppm of alkali & alkali-earth metals, Na, K, Fe as well as less than 200 ppm of red-ox & noble elements such as Zn, Cr, Rh, Mn, Ni, V, Mo, Co, Cu, Cd, Pt, Pd, Ir, Ru, Re. This may be achieved by an optional back ion-exchange step known per se.

15

The ion exchange step is performed before the steaming of step b) if any.

As regards the steaming of step b), it is similar to the one of step d) of the first embodiment.

20

As regards the introduction of P at step c), this is similar to the introduction of P already described at step e) in the first embodiment excepted that there is no binder.

As regards step d), and step e), as well as the proportions of zeolite and binder this is similar to step b) already described in the first embodiment, except that the zeolite has been P modified.

25

In a related embodiment, the catalyst (zeolite+binder) has a volume of the pore between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g, advantageously between 0.25 and 1 cc/g preferably at least 0.26 cc/g, the most preferable between 0.27-0.92 cc/g.

30

As regards steps f) to i), they are the same as in the first embodiment.

As regards the dehydration process to convert an alcohol into an olefin, this process has been described in a lot of patent applications. One can
5 cite WO/2009/098262, WO/2009/098267, WO/2009/098268 and WO 2009/098269, the content of which is incorporated in the present application. The alcohol is any alcohol provided it can be dehydrated to the corresponding olefin. Advantageously the alcohol has two or more carbon atoms. The corresponding olefin is an olefin having the same number of carbons as the
10 alcohol. By way of example mention may be made of alcohols having from 2 to 10 carbon atoms. Advantageously the invention is of interest for ethanol, propanol, butanol and phenylethanol.

As regards the cracking of olefins, more precisely the present invention
15 relates to a process for cracking an olefin-rich hydrocarbon feedstock which is selective towards light olefins in the effluent. In particular, olefinic feedstocks from refineries or petrochemical plants can be converted selectively so as to redistribute the olefin content of the feedstock in the resultant effluent. Said cracking of an olefin-rich feedstock is often referred in the following description and claims as OCP (Olefin
20 Cracking Process). As regards the hydrocarbon feedstock containing one or more olefins sent to the OCP reactor, in accordance with the present invention, cracking of olefins is performed in the sense that olefins in a hydrocarbon stream are cracked into lighter olefins and selectively into propylene. The feedstock and effluent preferably have substantially the same olefin content by weight. Typically, the olefin
25 content of the effluent is within $\pm 15\text{wt}\%$, more preferably $\pm 10\text{wt}\%$, of the olefin content of the feedstock. The feedstock may comprise any kind of olefin-containing hydrocarbon stream. The feedstock may typically comprise from 10 to 100wt% olefins and furthermore may be fed undiluted or diluted by a diluent, the diluent optionally including a non-olefinic hydrocarbon. In particular, the olefin-containing
30 feedstock may be a hydrocarbon mixture containing normal and branched olefins in

the carbon range C₄ to C₁₀, more preferably in the carbon range C₄ to C₆, optionally in a mixture with normal and branched paraffins and/or aromatics in the carbon range C₄ to C₁₀. Typically, the olefin-containing stream has a boiling point of from around -15 to around 180°C. With regards to the OCP process, said process is known per se. It has been described in EP 1036133, EP 1035915, EP 1036134, EP 1036135, EP 1036136, EP 1036138, EP 1036137, EP 1036139, EP 1194502, EP 1190015, EP 1194500 and EP 1363983 the content of which are incorporated in the present invention.

10 **As regards the MTO**, said process produces light olefins such as ethylene and propylene as well as heavy hydrocarbons such as butenes. Said MTO process is the conversion of methanol or dimethylether by contact with a molecular sieve which can be a P modified zeolite.

15 **As regards the alkylation** of aromatic compounds with olefins and alcohols, said process produces para-xylene, ethylbenzenes and cumene. Alkylation of aromatic, for example, toluene methylation has been known to occur over acidic catalyst, particularly over zeolite or zeolite-type catalyst. In particular, ZSM-5-type zeolite, zeolite Beta and silicaaluminophosphate (SAPO) catalysts
20 have been used for this process.

One skilled in the art will also appreciate that the olefins made by the dehydration process of the present invention can be, by way of example,
25 polymerized. When the olefin is ethylene it can be, by way of example,

polymerized to form polyethylenes,

dimerized to butene and then isomerised to isobutene, said isobutene reacting with ethanol to produce ETBE,

dimerized to butane followed by reacting with ethylene via methatesis to
30 produce propylene;

converted to propylene over metal, acid or bifunctional catalyst, used for alkylation of benzene to form ethyl -benzene,

dimerised to 1-butene, trimerised to 1-hexene or tetramerised to 1-octene, said alpha-olefins comonomers are further reacted with ethylene to produce
5 polyethylene

dimerised to 1-butene, said 1-butene is isomerised to 2-butene and said 2-butene is further converted with ethylene by metathesis reaction into propylene and said propylene can be polymerised to polypropylene,

converted to ethylene oxide and glycol or
10 converted to vinyl chloride.

The present invention relates also to said polyethylenes, polypropylene, propylene, butene, hexane, octene, isobutene, ETBE, vinyl chloride, ethylene oxide and glycol.

15 When the olefin is propylene it can be, by way of example, polymerized to form polypropylene, used for alkylation of aromatics etc.....
etc ..

20 [Examples]

EXAMPLE 1

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na &
25 synthesized without template) was blended with a silica binder in a ratio 80:20 followed by addition of extrusion additives and shaping. A final Na content in the catalyst was 320 ppm.

The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 2h at 600°C followed by steaming at 625°C for 2h in 50% steam. The sample is hereinafter identified as **sample A.**

- 5 287g of steamed solid (sample A) was incipient wetness impregnated with an aqueous solution containing 27.08g of phosphoric acid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of 7.18g of calcium carbonate. The
10 impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Resulted catalyst containing about 2.6wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 1h in 100% of steam. The sample is hereinafter identified as **sample B.**

- 15 Fig 1 shows that the ^{27}Al MAS NMR spectrum of phosphated sample B is dominated by a relatively sharp and intensive resonance at 39 ppm representing the AlPO phase. The position of this signal is very different from the extra framework aluminum phase observed on the steamed sample A (signals at 30 and 2 ppm). The fact that the aluminum free-binder was used, demonstrates a
20 formation of AlPO-containing zeolite. The area of the signal at 35-45 ppm is about 45% of total Al-species in the spectrum of sample B.

(Dehydration of ethanol)

- Catalyst tests were performed on 1 ml of catalyst grains (catalyst B, 35-45 mesh)
25 loaded in a tubular reactor with internal diameter 11mm. A mixture 25wt% EthOH/75wt% H_2O was subjected to a contact with catalyst described in the

example I in a fixed bed reactor at 380°C, WHSV = 7h⁻¹ P=2 bara. The results are given in table 1 hereunder. The values are the weight percents on carbon basis.

Table 1

Sample	B
P (bara)	2
T (°C)	380
WHSV (h ⁻¹)	7
EtOH conversion (% wt CH2)	99.9
DEE	0.0
Acetaldehyde	0.16
EtOH	0.1
Yield on C-basis (%wt CH2)	
CH4	0.00
C2	0.08
C2=	98.7
C3=	0.2
C4+ olef	0.6
Unknown	0.12
Selectivity on C-basis (%wt CH2)	
C2=	98.8
C2's cut purity (%)	99.92

EXAMPLE 2

A sample of zeolite ZSM-5 (Si/Al=12) in NH₄-form (contained 250 ppm of Na & synthesized without template) was blended with a binder containing silica and kaolin in a ratio 70:10:20 followed by addition of extrusion additives and shaping.

The extruded sample was dried for 2h at 140°C, calcined for 10h at 600°C followed by steaming at 550°C for 6h in 100% steam. The sample is hereinafter identified as **sample C.**

Steamed solid (sample C) was incipient wetness impregnated with an aqueous solution of phosphoric acid to introduce about 3wt% of phosphorus to the catalyst. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Then, the phosphated sample was incipient wetness impregnated with a solution of calcium nitrate obtained by dissolution of calcium carbonate to introduce about 1wt% of calcium to the solid. The impregnated solid was dried for 16h at 110°C.

Resulted catalyst containing 2.94wt% of phosphorus and 0.8 % of calcium was steamed at 750°C for 2h in 100% of steam. The sample is hereinafter identified as **sample D.**

Fig 2 shows that the phosphated sample D shows relatively sharp and intensive resonance at 39 ppm representing the AlPO phase.

20

(OCP test)

Catalyst tests were performed on 0.8g of catalyst grains (catalyst B, 35-45 mesh) loaded in the tubular reactor. The feedstock which contains substantially non cyclic olefins C₄ (~60%) was subjected to catalytic cracking in the presence of catalyst in a fixed bed reactor at T_{in}-550°C, WHSV= 16h⁻¹, P=1.5 bara. The results

are in table 2. The values in the table 1 are the average catalyst performance for 1-10 hours-on-stream given in weight percents on carbon basis.

The data given below illustrate good cracking activity and high selectivity of the P-zeolite (sample D) in C4 olefins conversion to propylene and ethylene.

5

Table 2

Table 2

Sample	D
P (bara)	1.5
T _{in} (°C)	550
WHSV (h ⁻¹)	16
C4 olefins conversion, %	65.4
Purity C3's, %	94.9
Yield on C-basis, %	
Methane	0.07
Aromatics	1.2
Propane	1.0
Ethylene	3.5
Propylene	19.5

CLAIMS

- 5 1 Catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein,
- the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder,
 - the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure,
 - optionally the catalyst comprises one or more metal oxides,
 - 10 • the ALPO structure is determined by by a signal between 35-45 ppm in ^{27}Al MAS NMR spectrum .
- 2 Catalyst according to claim 1 wherein the zeolite is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.
- 15 3 Catalyst according to claim 2 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.
- 20 4 Catalyst according to claim 2 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.
- 5 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 30 wt%.
- 25 6 Catalyst according to claim 5 wherein the amount of phosphorus on the catalyst is from 0.5 to 9 w%.
- 7 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein in
30 the metal oxides the metal is an alkaline earth or rare earth metal M preferably selected from one or more of: Mg, Ca, Sr, Ba, La, Ce.

8 Catalyst according to any one of the preceding claims wherein the catalyst, binder + zeolite, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g.

5

9 Use of the catalyst according to any one of the preceding claims in processes wherein said catalyst is operated in the presence of steam at temperature above 300°C and up to 800°C.

10

10 Process to dehydrate an alcohol to convert at least said alcohol into the corresponding olefin wherein said dehydration is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

15

11 Process to make cracking of olefins to make lighter olefins wherein said cracking is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

20

12 Process to make cracking of methanol or dimethylether to produce light olefins such as ethylene and propylene wherein said cracking is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

25

13 Process to make alkylation of aromatics by alcohols or olefins wherein said alkylation is made in the presence of a catalyst according to any one of claims 1 to 8.

14 Method to make a phosphorus modified zeolite according to claims 1 to 8, comprising the following steps in this order,

a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally steaming said zeolite,

- b) mixing said zeolite of step a) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives, then shaping said mixture,
- c) optionally making a ion-exchange,
- d) optionally steaming the shaped catalyst, optionally before step c)
- 5 e) introducing phosphorus on the catalyst to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step e),
- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- 10 i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

15 15 Method according to claim 14 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium.

15 16 Method according to claim 15 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) of step b) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

20 17 Method according to any one of claims 14 to 16 wherein at step d) the treatment is performed in the range 420 to 870°C.

18 Method to make a phosphorus modified zeolite according to claims 1 to 8, comprising the following steps in this order,

- a) providing a zeolite comprising at least one ten members ring in the structure, optionally making an ion exchange,
- 25 b) optionally steaming said zeolite,
- c) introducing phosphorus on the zeolite to introduce at least 0.1 wt% of phosphorus,
- d) mixing said zeolite of step c) with at least a component selected among one or more binders and shaping additives,
- 30

- e) shaping said mixture,
- f) optionally introducing metal oxides, optionally simultaneously with step d),
- g) optionally washing the catalyst,
- h) optionally calcinating the catalyst,
- 5 i) steaming the catalyst, also referred to as the equilibration step.

19 Method according to claim 18 wherein the zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium.

10 20 Method according to claim 19 wherein the shaped zeolite (or molecular sieve) prior to step c) contains less than 1000 wppm of sodium, less than 1000 wppm of potassium and less than 1000 wppm of iron.

21 Method according to any one of claims 14 to 20 wherein the zeolite
15 is selected from the MFI, MTT, FER, MEL, TON, MWW, EUO, MFS.

22 Method according to claim 20 wherein the zeolite is ZSM-5 with Si/Al atomic ratio ranging from 11 to 30, which has been made without direct addition of organic template.

20 23 Method according to claim 21 wherein the zeolite is MFI with Si/Al atomic ratio ranging from 30 to 200.

24 Method according to any one of claims 14 to 23 wherein at step i)
25 the treatment is performed in the range 625 to 870°C.

25 Method according to any one of claims 14 to 23 wherein at step i) the treatment is performed in the range 420 to 600°C.

26 Method according to any one of claims 14 to 25 wherein the catalyst, zeolite+binder, has a volume of the pores between 30 Å and 1000 Å of at least 0.25 cc/g.

- 5 27 Method according to any one of claims 14 to 26 wherein the phosphorus introduction is made by incipient wetness (IW) or incipient wetness impregnation (IWI).

ABSTRACT

The present invention relates to a catalyst comprising a phosphorus modified zeolite, said phosphorus modified zeolite having partly an ALPO structure, wherein,
5 the catalyst comprises a P-modified zeolite and a binder,
the zeolite comprises at least one ten members ring in the structure,
optionally the catalyst comprises one or more metal oxides,
the ALPO structure is determined by a signal between 35-45 ppm in ^{27}Al MAS
10 NMR spectrum .

The present invention also relates to the use of the above catalyst wherein said catalyst is operated in presence of steam at high temperature. "high temperature" means above 300°C and up to 800°C. By way of example one can
15 cite, the alcohol dehydration to convert at least an alcohol into the corresponding olefin, the olefin cracking to make lighter olefins, the MTO and the alkylation of aromatic compounds with olefins and/or alcohols to produce, by way of example, para-xylene, ethylbenzene, cumene etc..

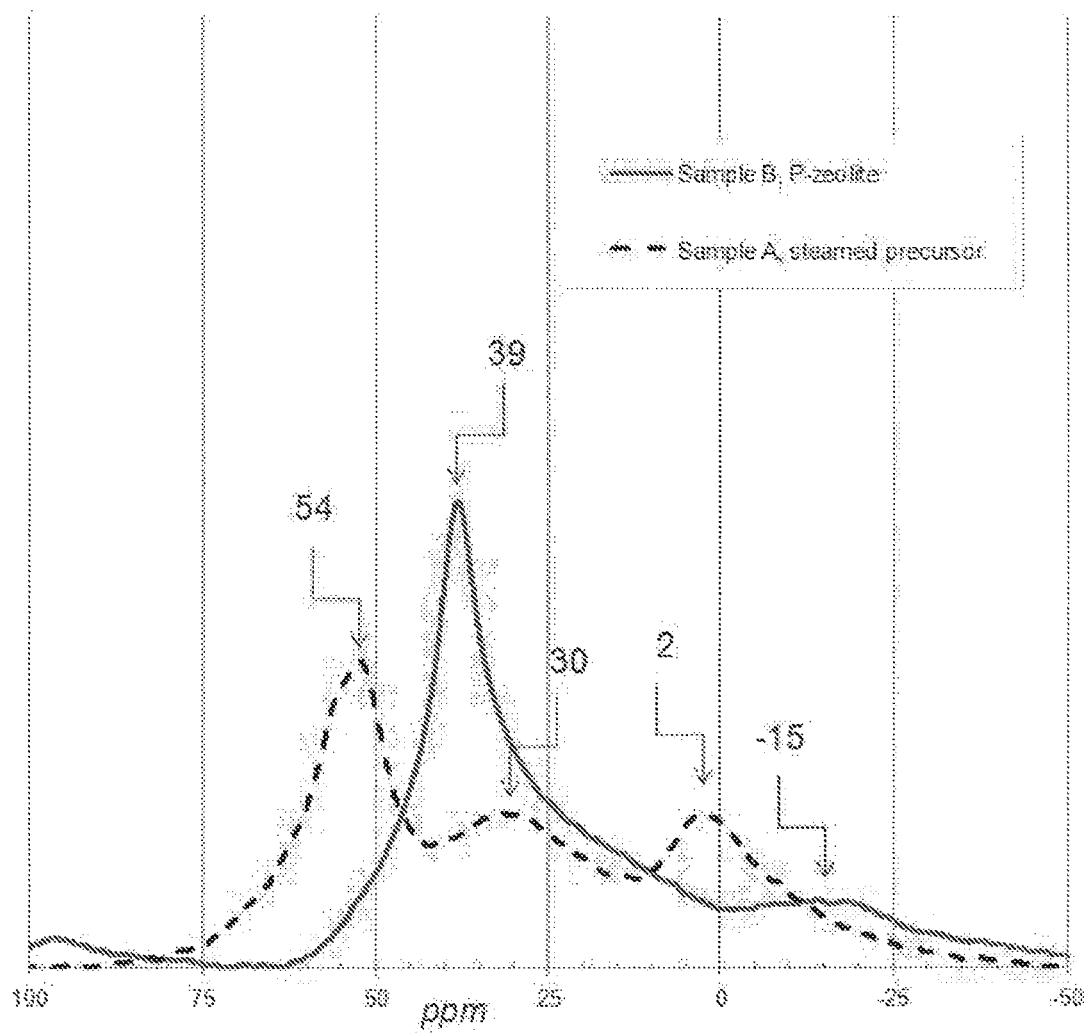


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR spectra of steamed precursor and phosphated zeolite.

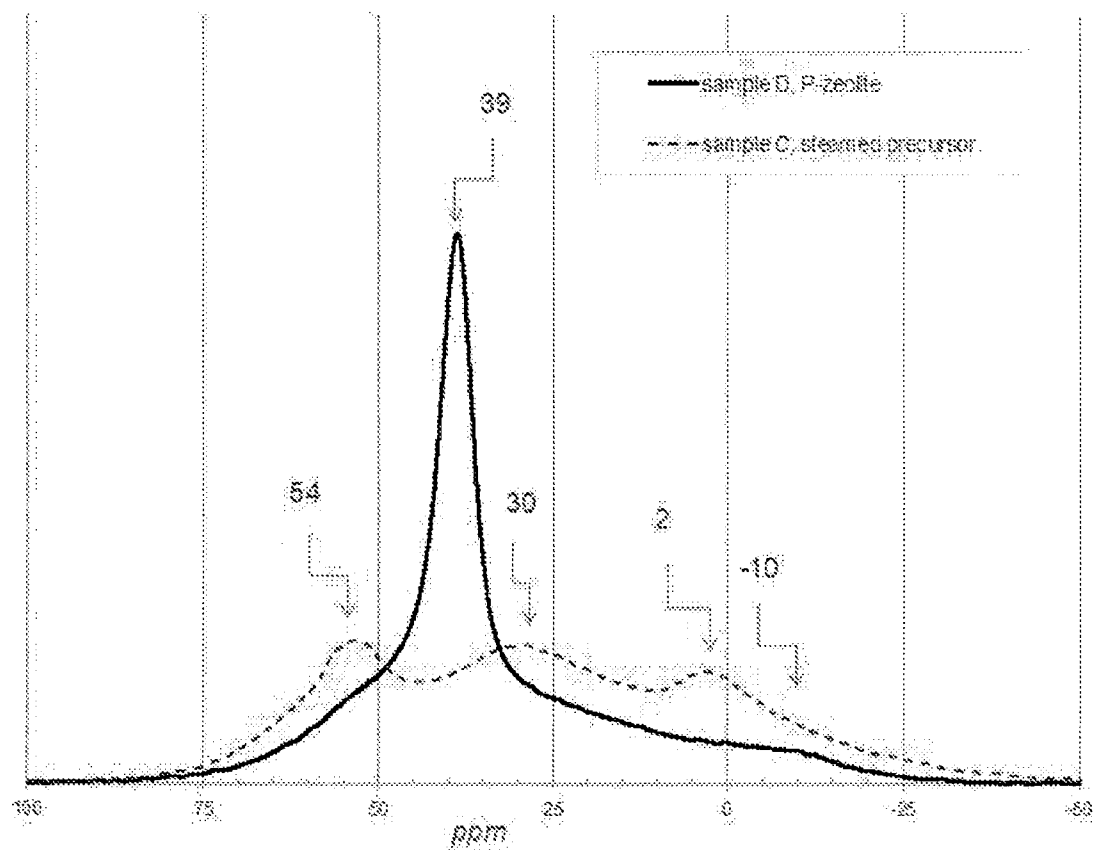


Fig. 2. ^{27}Al Mas NMR spectra of steamed and phosphated samples.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION,
OBTENTION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
Zone Industrielle C
B-7181 Seneffe (Feluy)
BELGIQUE

Date of mailing (day/month/year) 29 August 2012 (29.08.2012)	
Applicant's or agent's file reference F-1288-WO	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/EP2012/064581	International filing date (day/month/year) 25 July 2012 (25.07.2012)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 03 August 2011 (03.08.2011)
Applicant TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY et al	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
03 August 2011 (03.08.2011)	11176394.2	EP	27 August 2012 (27.08.2012)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-bis)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-bis), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 89 70	Authorized officer Agnès Wittmann-Regis e-mail pt06.pct@wipo.int Telephone No. +41 22 338 74 06
---	--

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0022689

Bogotá D.C., Febrero 27 de 2014 - 14:32:34

RECIBIDO DE : POSSE HERRERA & RUIZ S.A.

NI 830.022.196

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	17322	13/02/2014		1.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	529733525	27/02/2014	8.409.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	650524206	27/02/2014	3.390.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	515.000.00	515.000.00
			<u>\$515.000.00</u>

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 14-042038- -00000-0000

Fecha: 2014-02-27 15:17:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

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

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

Febrero 27 de 2014 - 14:32:38

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

-/-

1472

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA	RECIBO DE CAJA	No. 14 - 0022693
		Bogotá D.C., Febrero 27 de 2014 - 14:32:34

RECIBIDO DE : POSSE HERRERA & RUIZ S.A.

NI 830.022.196

RE

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
RECIBO DE CA	999999999	17322	13/02/2014		1.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	529733525	27/02/2014	8.409.000.00
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	650524206	27/02/2014	3.390.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
22 50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	682.000.00
			<u>\$682.000.00</u>

SON: **SEISCIENTOS OCHENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



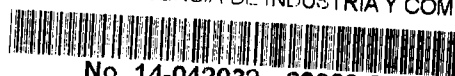
No. 14-042038- -00000-0000

Fecha: 2014-02-27 15:17 19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
 Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
 Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

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

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

Febrero 27 de 2014 - 14:32:38



No. 14-042038- -00000-0000

Fecha: 2014-02-27 15:17:19 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra: 11 PATENTE IYII Lve. 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 143

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

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

PATENTE DE INVENCION PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

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

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

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

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

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