



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

10
OK
RGF

Organización y
Digitalización CSA Ltda

Delegatura de Propiedad Industrial
División de Nuevas Creaciones



Organización y
Digitalización CSA Ltda

PCT
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
INVENTARIO

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCION

09-11546

1. EXPEDIENTE No.

4. TÍTULO

CATALIZADORES UNIDOS A SULFATO DE ALUMINIO

1. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

1. SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO. - CONN.

DOMICILIO

COLUMBIA, MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

4. APODERADO

EMILIO FERRERO

CC. 438.019 de Usaquén

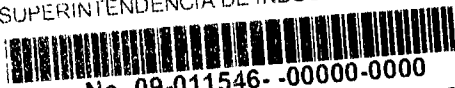
2. BOGOTÁ, D. C.,



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-011546- -00000-0000

Fecha: 2009-02-06 16:31:05 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL 6 Marzo 2009

1

☒ Patente de Invención ☐ Patente de Modelo de Utilidad.
☒ Capítulo I. (43) ☒ Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: **W.R. GRACE & CO. -CONN.**
sociedad constituida y existente bajo las
leyes del Estado de Connecticut, Estados
Unidos de América.

Dirección: 7500 Grace Drive,
Columbia,
Maryland 21044,
Estados Unidos de América

Domicilio: Columbia,
Maryland, 24044
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

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

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____

Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

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

5

PCT (86)
Solicitud Internacional No. PCT/US2007/013664 Fecha: 11 de junio de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/005155 A3 Fecha: 10 de enero de 2008

6

Título (54)
CATALIZADORES UNIDOS A SULFATO DE ALUMINIO

7

Clasificación Internacional (51) BO1J 021/004

8

Prioridad
SI ☒ NO ☐

(33) País de Origen
US

(32) Fecha
6 de julio de 2006

(31) Número de Solicitud
60/818,829

9

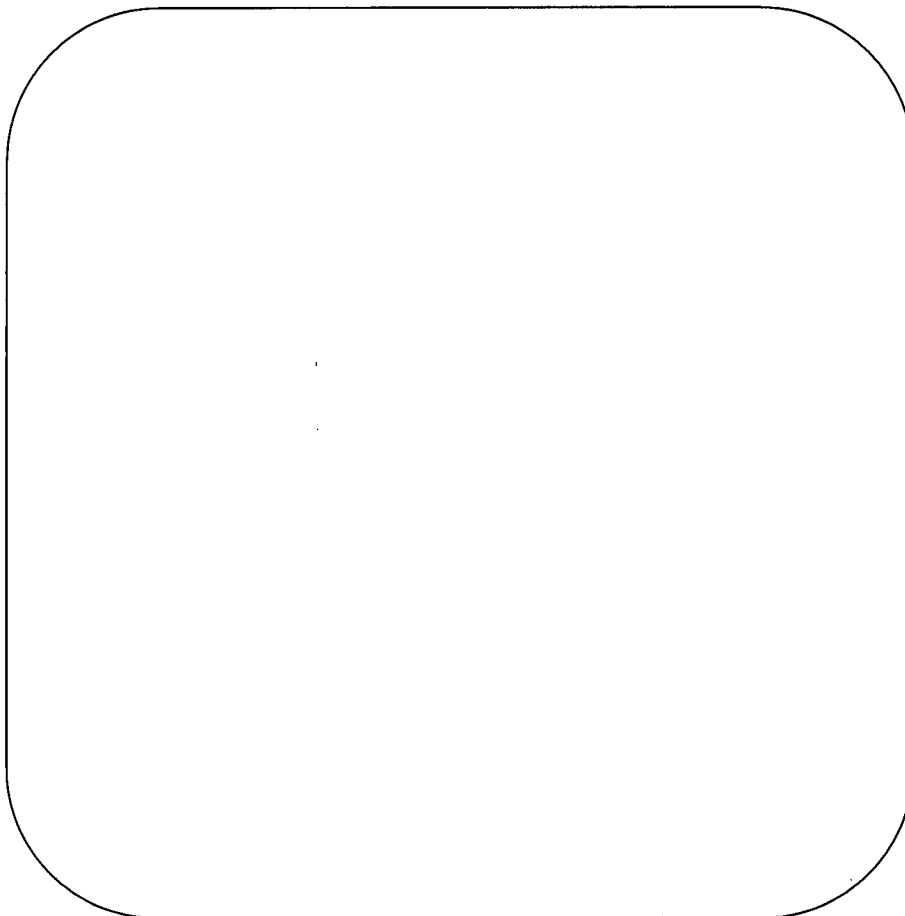
Comprobante de pago No.: 09-3,091 Fecha: 14 de enero de 2009
Comprobante de pago No.: 09-534 Fecha: 6 de enero de 2009
Comprobante de pago No.: 09-6,414 Fecha: 26 de enero de 2009
Comprobante de pago No.: 09-6,413 Fecha: 26 de enero de 2009

10

Anexos:

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 50.000.00.
- ☒ Comprobante de pago por 23 reivindicaciones adicionales por \$575.000.00.
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso.
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☐ Declaraciones.
- ☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.
- ☐ Arte final 12x12
- ☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.
- ☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA

12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE:

EMILIO FERRERO

FIRMA :

C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

DOCUMENTOS ANEXOS

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/005155 A3

Descripción:

Páginas 22 en el idioma original

Páginas 41 en español

Reivindicaciones: Número (s) 38

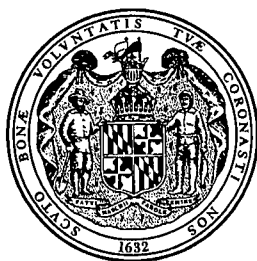
Figuras: Número (s)

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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

8:25
06032
6452



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

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

Certified

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

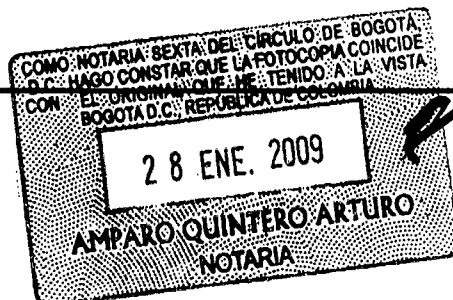


10. Signature

John J. Willis

Secretary of State

No. 86826

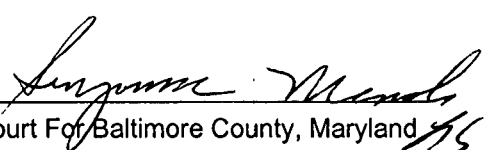


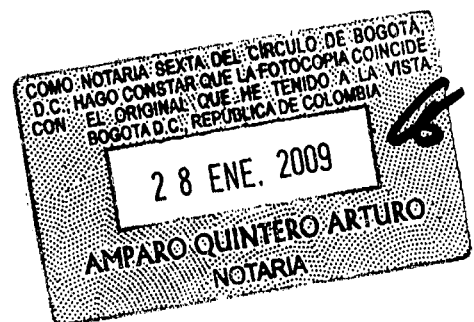


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

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


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



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

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

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

W. R. GRACE & CO.-CONN.

domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

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

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

in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23555 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representative through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact of its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, as before the Administrative, Administrative and Judicial Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetable varieties and denominations of origin, its assignment, change of name or domicile, voluntary cancellation; and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, infringement, granting of licenses, the action for writ of mandamus, the protection of trade secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to those rights; actions and suits

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

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

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

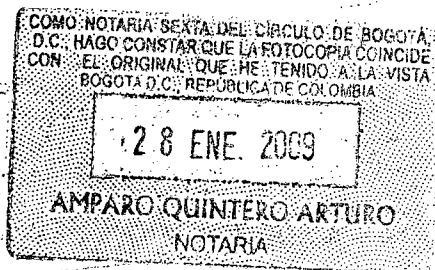
en/in Columbia, Maryland USA

por/by

Assistant Secretary

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

Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

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

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

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

Certifico:

1. Que he visto los siguientes documentos:*

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

2. Que dichos documentos prueban lo siguiente:

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

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

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

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

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

Ciudad Columbia

Estado Maryland

Hoy 3 de Octubre de 2002

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

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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

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

Kimberly A. Sauter
Kimberly A. Sauter, Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

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

I certify:

1. That I have seen the following documents:*

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

2. That the above documents duly prove the following:

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

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

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

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

2.4. That Mr.(Messrs.) Robert A. Maggio

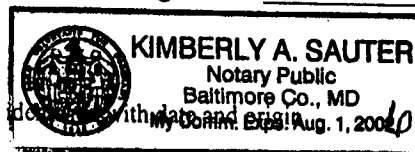
is(are) authorized to grant the present Power of Attorney

City Columbia

State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



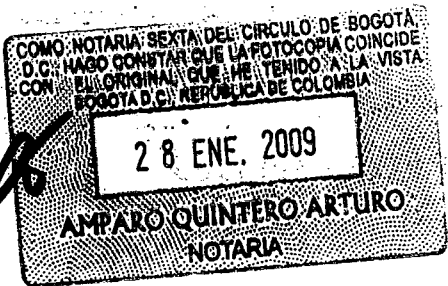
* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Certified

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



8

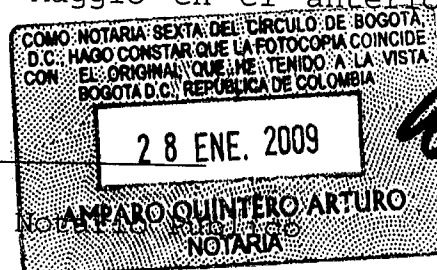
TRADUCCIÓN OFICIAL No. 09.04/03 realizada por Diego Vargas, Traductor Oficial, Resolución No. 0001 de 1999 del Ministerio de Justicia y registrado ante el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia.

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

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

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

Firma Ilegible
Kimberly A. Sauter,



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

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

9

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

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

Sello:

KIMBERLY A. SAUTER

Notario Público

Condado de Baltimore, MD.

Mí Comisión vence el 1 de Agosto de 2004

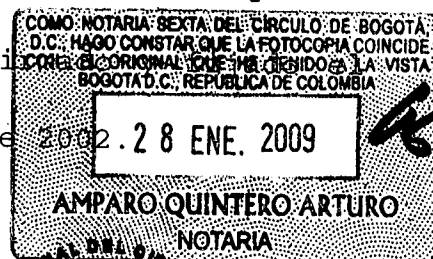
CONDADO DE BALTIMORE

MARYLAND

Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

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

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



Firma Ilegible

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

SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

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

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

2. ha sido firmado por **Suzanne Mensh**

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

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

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland

6. el 9 de Octubre de 2002

7. por el Secretario de Estado de Maryland

8. Sello:

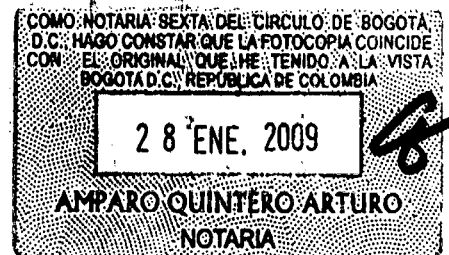


10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado

No. 86826



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

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

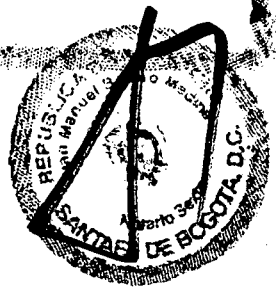
Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

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

Diego Varga

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





IN SE ASUME
RECONOCIMIENTO DEL TEXTO
2003 MAR 11 P 1:08
RELACIONES
U.C.

MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

2003 MAR 11 543
2003 MAR 11 092

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPEÑA
LAS FUNCIONES INDICADAS

COMO NOTARIA SEXTA DEL CIRCULO DE BOGOTA
D.C. HAGO CONSTAR QUE LA FOTOCOPIA COINCIDE
CON EL ORIGINAL QUE HE TENIDO A LA VISTA
BOGOTA D.C. REPUBLICA DE COLOMBIA

28 ENE. 2009

AMPARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 January 2008 (10.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/005155 A3

(51) International Patent Classification:

B01J 21/04 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
B01J 29/08 (2006.01) *C10G 11/04* (2006.01)
B01J 29/18 (2006.01) *C10G 11/05* (2006.01)
B01J 29/40 (2006.01) *C10G 11/18* (2006.01)
B01J 29/70 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2007/013664

(22) International Filing Date: 11 June 2007 (11.06.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:

60/818,829 6 July 2006 (06.07.2006) US

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

(72) Inventor; and

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

(74) Agent: **ARTALE, Beverly, J.**; **W.R. GRACE & CO. - CONN.**, 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, ~~GB~~, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaration under Rule 4.17:

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

Published:

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

(88) Date of publication of the international search report:
28 February 2008

(54) Title: ALUMINUM SULFATE BOUND CATALYSTS

(57) Abstract: Alumina binder obtained from aluminum sulfate, the process of preparing the binder and the process of using the binder to prepare catalyst compositions are disclosed. Catalytic cracking catalyst compositions, in particularly, fluid catalytic cracking catalyst composition comprising zeolites, optionally clay and matrix materials bound by an alumina binder obtained from aluminum sulfate are disclosed.

WO 2008/005155 A3

212

ALUMINUM SULFATE BOUND CATALYSTS

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to novel compositions bound by an alumina binder obtained from aluminum sulfate, the process of preparing the compositions and the process of using the compositions.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Particulate inorganic compositions are useful as catalysts and catalyst supports, and generally comprise small microspheroidal particles of inorganic metal oxides bound with a suitable binder. For example, a hydrocarbon conversion catalyst, e.g. fluid catalytic cracking (FCC) catalyst, typically comprises crystalline zeolite particles, and optionally clay particles and matrix materials (e.g. alumina, silica and silica-alumina particles), bound by a binder. Suitable binders have included silica, alumina, silica-alumina, hydrogel, silica sol and alumina sol binder.

[0003] Particulate catalyst compositions have been described and disclosed in various patents. U.S. Patent Nos. 3,957,689 and 5,135,756 disclose a sol based FCC catalyst comprising particles of zeolite, alumina, clay and a silica sol binder.

[0004] U.S. Patent Nos. 4,086,187 and 4,206,085 disclose particulate catalyst compositions containing silica, alumina and clay components wherein the alumina has been peptized with an acid.

[0005] U.S. Patent No. 4,458,023 discloses zeolite containing particulate catalysts prepared from zeolite, an aluminum chlorohydrate binder, and optionally, clay.

[0006] U.S. Patents 4,480,047 and 4,219,406 disclose particulate catalyst compositions bound with a silica alumina hydrogel binder system.

[0007] Catalyst manufacturers are continuously seeking methods to lower the costs of producing catalysts by lowering the cost of raw materials. Consequently, there exists a need for efficient and economical compositions and processes for the production of particulate inorganic metal oxide compositions which are useful as catalyst and/or catalyst support compositions.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0008] The present invention is directed to economical particulate compositions which comprise a plurality of inorganic metal oxide particles bound with an alumina

13

binder formed from aluminum sulfate. In a preferred embodiment of the invention, particulate catalyst compositions, in particularly fluid catalytic cracking catalyst compositions, are provided. Compositions of the invention are economical and possess sufficient attrition properties to be suitable for use as catalysts and/or catalyst supports.

[0009] In accordance with the invention, the particulate compositions comprise a plurality of inorganic metal oxide particles and a sufficient amount of aluminum sulfate to provide an alumina binder which functions to bind the inorganic metal oxide particles and form a particulate composition. The particulate compositions are thereafter treated to remove all or substantially all sulfate ions and provide a binder primarily comprised of alumina obtained from aluminum sulfate.

[0010] Particulate compositions of the invention are preferably useful as catalyst compositions. In a more preferred embodiment of the invention, the particulate compositions are fluid catalytic cracking (FCC) catalyst compositions which generally comprise particles of zeolite, clay, and optionally matrix materials, bound with an alumina binder formed from aluminum sulfate. Advantageously, FCC catalyst compositions of the invention exhibit increased bottom cracking and decreased coke production during an FCC process as compared to an FCC catalyst comprising an alumina binder obtained from conventional sources, e.g. aluminum chlorohydrate.

[0011] The particulate compositions are generally prepared by spraying an aqueous slurry comprising a plurality of inorganic metal oxide particles and a sufficient amount of aluminum sulfate to bind the inorganic metal oxide particles and form a inorganic metal oxide particulate material. Thereafter, the particulate composition is re-slurried in an aqueous base to remove all or substantially all sulfate ions thereby forming an alumina containing binder.

[0012] Accordingly, it is an advantage of the present invention to provide economical particulate inorganic metal oxide compositions bound with a binder obtained from aluminum sulfate.

[0013] It is also an advantage of the present invention to provide economical catalyst compositions bound with an alumina binder obtained from aluminum sulfate.

20/8/07

[0014] It is another advantage of the present invention to provide economical fluid catalytic cracking catalyst compositions having good attrition properties under catalytic cracking conditions.

[0015] It is another advantage to provide fluid catalytic cracking catalyst compositions having increased bottoms cracking and decreased coke production under catalytic cracking conditions.

[0016] It is a further advantage of the present invention to provide a process of preparing particulate inorganic metal oxide compositions bound with a binder prepared from aluminum sulfate.

[0017] It is a further advantage of the present invention to provide a process of preparing economical particulate inorganic metal oxide catalyst compositions employing an alumina binder obtained from aluminum sulfate.

[0018] Another advantage of the present invention is to provide a process of preparing economical fluid catalytic cracking catalyst compositions which exhibit good attrition properties, increased bottoms cracking and decreased coke production during an FCC process.

[0019] It is also an advantage of the present invention to provide improved FCC processes using compositions and processes in accordance with the present invention.

[0020] These and other aspects of the present invention are described in further details below.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0021] Particulate compositions of the invention generally comprise a plurality of inorganic metal oxide particles and an alumina binder obtained from aluminum sulfate. Unexpectedly, the use of low cost aluminum sulfate as a binder source provides particulate inorganic metal oxide compositions having attrition properties sufficient to be useful catalysts or catalyst supports.

[0022] The particulate compositions of the invention are generally prepared by forming an aqueous slurry containing a plurality of inorganic metal oxide particles and aluminum sulfate. The slurry may be formed by mixing the inorganic metal oxide particles directly into an aqueous solution of aluminum sulfate or by pre-forming a separate aqueous slurry of inorganic metal oxide particles and an aqueous

solution of aluminum sulfate and thereafter mixing the slurries to form the aqueous slurry containing the inorganic metal oxide particles and aluminum sulfate.

[0023] Optionally, the aqueous slurry is milled to obtain a homogeneous or substantially homogeneous slurry and to ensure that all solid components of the slurry have an average particle size of less than about 20 microns. Alternatively, the components of the slurry may be milled prior to forming the slurry.

[0024] Thereafter, the aqueous inorganic metal oxide and aluminum sulfate containing slurry is subjected to spray drying using conventional spray drying techniques. During spray drying, the slurry is converted to a composite inorganic metal oxide particulate composition which comprise a plurality of inorganic metal oxide particles bound with aluminum sulfate. The spray dried composition typically has an average particle size on the order of about 40 to about 150 microns.

[0025] Following spray drying, the particulate compositions are optionally calcined. Generally, the particulate compositions are calcined at temperatures ranging from about 150°C to about 600°C for a period of about 2 hours to about 10 minutes.

[0026] Prior to or subsequent to calcination, the inorganic metal oxide particulate compositions may be treated to remove all or substantially all sulfate ions. For purposes of this invention, the term "substantially all" as it relates to the removal of sulfate ions in the present invention, is used herein to indicate removing sulfate ions from the particulate compositions to the extent that less than 10 wt %, preferably less than 6 wt % and more preferably, less than 4 wt %, sulfate ions remains in the final particulate compositions. Removal of sulfate ions may be accomplished by re-slurrying the particulate compositions in an aqueous solution containing a base, e.g. ammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide and mixtures thereof, in an amount sufficient to maintain a pH of about 7 to about 13, preferably about 7.5 to about 11, in the aqueous solution. Removal of sulfate ions provides a binder comprising alumina obtained from aluminum sulfate.

[0027] The temperature during the re-slurry process typically ranges from about 1°C to about 100°C. Preferably, the temperature is maintained at about 4°C to about 75°C for about 1 minute to about 3 hours.

[0028] The resulting particulate composition may thereafter be treated to remove any residual alkali metal ion by ion exchange and/or subsequent washing steps. The

2216

ion exchange step is typically conducted using water and/or aqueous ammonium salt solutions, such as ammonium sulfate solution, and/or solutions of polyvalent metals such as rare earth chloride solutions. Typically, these ion exchange solutions contain from about 0.1 to about 30 weight percent dissolved salts. Frequently, it is found that multiple exchanges are beneficial to achieve the desired degree of alkali metal oxide removal. Typically the exchanges are conducted at temperatures on the order of from about 50° to about 100°C.

[0029] Subsequent to ion exchanging, the catalyst components are washed, typically with water, to lower the soluble impurity level to a desirable level.

[0030] Subsequent to ion exchange and/or washing, the particulate compositions are dried, typically at temperatures ranging from about 100°C to about 200°C to lower the moisture content thereof to a desirable level, typically below about 30 percent by weight.

[0031] Aluminum sulfate used in the practice of the present invention is any aluminum sulfate readily available from commercial sources and typically possess the formula, $Al_2(SO_4)_3$. Aqueous aluminum sulfate solutions useful in the present invention may be prepared by dissolving solid aluminum sulfate in water. Typically, the aluminum sulfate solutions will contain from about 4 to about 9 wt % alumina. Particulate compositions of the invention are bound with alumina obtained from aluminum sulfate by removal of all or substantially all sulfate ions. Typically, the particulate compositions of the invention comprise at least 5 wt % alumina obtained from aluminum sulfate. In a preferred embodiment of the invention, particulate compositions of the invention comprise from about 5 to about 25 wt % alumina from aluminum sulfate. In an even more preferred embodiment of the invention, particulate compositions of the invention comprise from about 6 to about 18 wt % alumina from aluminum sulfate. In a most preferred embodiment of the invention, particulate compositions of the invention comprises from about 7 to about 15 wt % alumina from aluminum sulfate.

[0032] Inorganic metal oxide materials useful to prepare the compositions of the present invention may be any inorganic metal oxide materials having the sufficient properties and stability depending upon the intended use of the final composition. In general, suitable inorganic metal oxide materials include those selected from the

29/17

group consisting of silica, alumina, silica-alumina, oxides of transition metals selected from Groups 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 according to the New Notations of the Periodic Table, oxides of rare earths, oxides of alkaline earth metals and mixtures thereof. Preferred transition metal oxides include, but are not limited to, oxides of iron, zinc, vanadium and mixtures thereof. Preferred oxides of rare earths include, but are not limited to, ceria, yttria, lanthana, praeosodemia, neodimia and mixtures thereof. Preferred oxides of alkaline earth include, but are not limited to, oxides of calcium, magnesium and mixtures thereof. As will be understood by one skilled in the arts, the amount of a given inorganic metal oxide material used to prepare the compositions of the invention will vary depending upon the intended use of the final composition. When the compositions of the invention are used as a catalytic cracking catalyst, the inorganic metal oxide material may comprise a zeolite as described hereinbelow.

[0033] As will be understood by one skilled in the arts, metal oxide compositions in accordance with the invention will have varying particle sizes depending on the intended use. Typically, however, the metal oxide compositions of the invention will have an average particle size ranging from about 40 to about 150 microns, preferably from about 60 to about 120 microns.

[0034] Advantageously, metal oxide compositions of the invention exhibit a good degree of attrition resistance. Typically, compositions in accordance with the invention have a Davison Attrition Index (DI) of less than 30, preferably less than 20.

[0035] Particulate compositions in accordance with the invention may be useful in various applications, in particular as catalysts and/or catalyst supports. In a preferred embodiment particulate compositions of the invention are useful as a catalytic cracking catalyst. In a more preferred embodiment, inorganic metal oxide compositions of the invention are useful as fluid catalytic cracking catalysts.

[0036] When used as a catalytic cracking catalyst, particulate compositions of the invention will typically comprise a zeolite, alumina binder obtained from aluminum sulfate and optionally clay and matrix materials.

[0037] The zeolite component useful in the invention composition may be any zeolite which has catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions, in particular, fluid catalytic cracking conditions. Typically the zeolitic component is a synthetic faujasite zeolite such as sodium type Y zeolite (NaY) that contains from

about 10 to about 15 percent by weight Na_2O . Alternatively, the faujasite zeolite may be a USY or REUSY faujasite zeolite. It is contemplated within the scope of the present invention that the zeolite component may be hydrothermally or thermally treated before incorporation into the catalyst. It is also contemplated that the zeolites may be partially ion exchanged to lower the soda level thereof prior to incorporation in the catalyst. Typically, the zeolite component may comprise a partially ammonium exchanged type Y zeolite NH_4NaY which will contain in excess of 0.5 percent and more frequently from about 3 to about 6 percent by weight Na_2O . Furthermore, the zeolite may be partially exchanged with polyvalent metal ions such as rare earth metal ions, calcium and magnesium. The zeolite may be exchanged before and/or after thermal and hydrothermal treatment. The zeolite may also be exchanged with a combination of metal and ammonium and/or acid ions. It is also contemplated that the zeolite component may comprise a mixture of zeolites such as synthetic faujasite in combination with mordenite, Beta zeolites and ZSM type zeolites. Generally, the zeolite cracking components comprises from about 5 to about 80 wt % of the cracking catalyst. Preferably the zeolitic cracking components comprises from about 10 to about 70 wt %, most preferably, from about 20 wt% to about 65 wt %, of the catalyst composition.

[0038] Catalytic cracking catalysts in accordance with the present invention may optionally include clay. While kaolin is the preferred clay component, it is also contemplated that other clays, such as pillard clays and/or modified kaolin (e.g. metakaolin), may be optionally included in the invention catalyst. When used, the clay component will typically comprise up to about 75 wt %, preferably about 10 to about 65 wt %, of the catalyst composition.

[0039] Catalytic cracking catalyst compositions of the invention may also optionally comprise at least one or more matrix material. Suitable matrix materials optionally present in the catalyst of the invention include alumina, silica, silica-alumina, and oxides of rare earth metals and transition metals. The matrix material may be present in the invention catalyst in an amount of up to about 60, preferably about 5 to about 40 wt % of the catalyst composition.

[0040] The particle size and attrition properties of the cracking catalyst affect fluidization properties in the catalytic cracking unit and determine how well the

267

catalyst is retained in the commercial unit, especially in an FCC unit. When used as a catalytic cracking catalyst, compositions of the invention will typically have a mean particle size of about 40 to about 150 μm , more preferably from about 60 to about 120 μm . Compositions of the invention have good attrition properties, as measured by the Davison Attrition Index (DI). Typically, compositions of the invention have a DI value of less than 30, more preferably less than 25 and most preferably less than 20.

[0041] Catalytic cracking catalyst compositions in accordance with the present invention are formed from an aqueous slurry which comprises aluminum sulfate in an amount sufficient to provide at least 5 wt %, preferably from about 5 to about 25 wt %, most preferably from about 7 to 15 wt %, alumina obtained from aluminum sulfate in the final catalytic cracking catalyst composition, about 5 to about 80 parts by weight of a zeolite component, and optionally, from about 0 to about 80 wt % of clay and matrix materials. The aqueous slurry is milled to obtain a homogeneous or substantially homogeneous slurry and to ensure that all the solid components of the slurry have an average particle size of less than 20 microns. Alternatively, the components forming the slurry are milled prior to forming the slurry to provide solids having an average particle size of less than 20 microns within the slurry. The slurry is thereafter mixed to obtain a homogeneous or substantially homogeneous aqueous slurry.

[0042] The aqueous slurry is thereafter subjected to a spraying step wherein the slurry is spray dried using conventional spray drying techniques. During the spray drying step, the slurry is converted to a particulate solid composition that comprise zeolite bound by aluminum sulfate. The spray dried catalyst particles typically have an average particle size on the order of about 40 to about 150 microns.

[0043] Following spray drying, the catalyst particles are calcined at temperatures ranging from about 150°C to about 600°C for a period of about 2 hours to about 10 minutes. Preferably, the catalyst particles are calcined at a temperature ranging from about 250°C to about 450°C for about forty minutes.

[0044] Subsequent to calcination, the catalyst particles are re-slurried in an aqueous base solution to remove all or substantially all sulfate ions and form a binder comprising alumina throughout the catalyst particles. The aqueous base solution comprises water and a base, e.g. ammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium

2X
20

hydroxide and mixtures thereof, in an amount sufficient to maintain a pH of about 7 to about 13, preferably about 7.5 to about 11, during the re-slurry step. The temperature during the re-slurry step ranges from about 1°C to about 100°C; preferably the temperature is maintained from about 4°C to about 75°C, for about 1 minute to about 3 hours.

[0045] The catalyst particles may thereafter be optionally ion exchanged and/or washed, preferably with water, to remove excess alkali metal oxide and any other soluble impurities. The washed catalyst particles are separated from the slurry by conventional techniques, e.g. filtration, and dried to lower the moisture content of the particles to a desired level, typically at temperatures ranging from about 100°C to 300°C.

[0046] The primary components of FCC catalyst compositions in accordance with the present invention comprise zeolite, matrix materials and optionally, clay and matrix materials, i.e. alumina, silica, and silica-alumina. It is further within the scope of the present invention that catalyst compositions of the invention may be used in combination with other additives conventionally used in a catalytic cracking process, e.g. SO_x reduction additives, NO_x reduction additives, gasoline sulfur reduction additives, CO combustion promoters, additives for the production of light olefins, and the like.

[0047] Cracking catalyst compositions of the invention are especially useful under catalytic cracking conditions to convert hydrocarbon feedstocks into lower molecular weight compounds. For purposes of this invention, the phrase "catalytic cracking conditions" is used herein to indicate the conditions of a typical catalytic cracking process which involves circulating an inventory of cracking catalyst in a catalytic cracking process, which presently is almost invariably the FCC process. For convenience, the invention will be described with reference to the FCC process although the present cracking process could be used in the older moving bed type (TCC) cracking process with appropriate adjustments in particle size to suit the requirements of the process. Apart from the addition of the catalyst composition of the invention to or as the catalyst inventory, the manner of operating the process will remain unchanged. Thus, in combination with the catalyst compositions of the invention, conventional FCC catalysts may be used, for example, zeolite based

2829

catalysts with a faujasite cracking component as described in the seminal review by Venuto and Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 as well as in numerous other sources such as Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Typically, the FCC catalysts consist of a binder, usually silica, alumina, or silica alumina, a Y type acidic zeolitic active component, one or more matrix aluminas and/or silica aluminas, and fillers such as kaolin clay. The Y zeolite may be present in one or more forms and may have been ultra-stabilized and/or treated with stabilizing cations such as any of the rare earths.

[0048] The term "catalytic cracking activity" is used herein to indicate the ability to catalyze the conversion of hydrocarbons to lower molecular weight compounds under catalytic cracking conditions.

[0049] Somewhat briefly, the FCC process involves the cracking of heavy hydrocarbon feedstocks to lighter products by contact of the feedstock in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a size ranging from about 20 to about 150 μm . The catalytic cracking of these relatively high molecular weight hydrocarbon feedstocks result in the production of a hydrocarbon product of lower molecular weight. The significant steps in the cyclic FCC process are:

- (i) the feed is catalytically cracked in a catalytic cracking zone, normally a riser cracking zone, operating at catalytic cracking conditions by contacting feed with a source of hot, regenerated cracking catalyst to produce an effluent comprising cracked products and spent catalyst containing coke and strippable hydrocarbons;
- (ii) the effluent is discharged and separated, normally in one or more cyclones, into a vapor phase rich in cracked product and a solids rich phase comprising the spent catalyst;
- (iii) the vapor phase is removed as product and fractionated in the FCC main column and its associated side columns to form gas and liquid cracking products including gasoline;
- (iv) the spent catalyst is stripped, usually with steam, to remove occluded hydrocarbons from the catalyst, after which the stripped catalyst is

22
22

oxidatively regenerated in a catalyst regeneration zone to produce hot, regenerated catalyst which is then recycled to the cracking zone for cracking further quantities of feed.

[0050] Typical FCC processes are conducted at reaction temperatures of 480°C to 600°C with catalyst regeneration temperatures of 600°C to 800°C. As it is well known in the art, the catalyst regeneration zone may consist of a single or multiple reactor vessels. The compositions of the invention may be used in FCC processing of any typical hydrocarbon feedstock. As will be understood by one skilled in the arts, the useful amount of the invention catalyst compositions will vary depending on the specific FCC process. Typically, the amount of the compositions used is at least 0.1 wt %, preferably from about 0.1 to about 10 wt %, most preferably from about 0.5 to 100 wt % of the cracking catalyst inventory.

[0051] Cracking catalyst compositions of the invention may be added to the circulating FCC catalyst inventory while the cracking process is underway or they may be present in the inventory at the start-up of the FCC operation. The catalyst compositions may be added directly to the cracking zone or to the regeneration zone of the FCC cracking apparatus, or at any other suitable point in the FCC process. As will be understood by one skilled in the arts, the amount of catalyst used in the cracking process will vary from unit to unit depending on such factors as the feedstock to be cracked, operating conditions of the FCCU and desired output. Typically, the amount of catalyst used will range from about 1 gm to about 30 gms for every 1gm of feed. The catalyst of the invention may be used to crack any typical hydrocarbon feedstock. Cracking catalyst compositions of the invention are particularly useful for cracking light to heavy petroleum feedstocks. Advantageously, FCC catalyst compositions of the invention exhibit increased bottom cracking and decreased coke production during an FCC process as compared to catalyst compositions containing an alumina binder obtained from conventional sources, e.g. aluminum chlorohydrol.

[0052] To further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given. The examples are given as specific illustrations of the claimed invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

23

[0053] All parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification that refers to compositions or concentrations are by weight unless otherwise specified.

[0054] Further, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions, physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range so recited.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

[0055] 6750 gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 20833 gms of an aqueous aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Then 6750 gms (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. To this slurry, 6000 gms of water was added. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.2. The milled slurry was spray dried. 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0056] 1080 gms of water and 120 gms of the aqua ammonia (ammonium hydroxide solution containing 28-30 wt % NH_3) were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia solution the calcined catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 9 and 29°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and at temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 2

[0057] 6750 gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 20833 gms of an aqueous aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Next, 1500gms (dry basis) of boehmite alumina was added. Then 5250 gms. (dry basis) of

3/21

kaolin clay was added to the slurry. To this slurry, 4000 gms of water was added. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.2. The milled slurry was spray dried.

[0058] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0059] 1080 gms of water and 120 gms of the aqua ammonia were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia water the calcined catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 8.8 and 30°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 3

[0060] 5250gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 16667 gms. of the aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Then 8550 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. To this slurry, 10000 gms of water was added. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.4. The milled slurry was spray dried.

[0061] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0062] 1100 gms of water and 100 gms of the aqua ammonia were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia water the calcined catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 8.6 and 25°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

3325

EXAMPLE 4

[0063] 5250 gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 16667 gms. of the aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Next, 1500gms (dry basis) of boehmite alumina was added. Then 8550 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. To this slurry, 5000 gms of water was added. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.2. The milled slurry was spray dried.

[0064] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0065] 1080 gms of water and 120 gms of the aqua ammonia were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia water the calcined catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 8.8 and 25°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 5

[0066] 3750 gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 12500 gms. of the aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Next, 3750gms (dry basis) of boehmite alumina was added. To this slurry, 17246 gms of water was added. Then 6600 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.5. The milled slurry was spray dried.

[0067] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0068] 1100 gms of water and 100 gms of the aqua ammonia were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia water, the calcined catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 9.7 and 17°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths

34
26

chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 6

[0069] 3750gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 12500 gms. of the aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina. Next, 3750gms (dry basis) of boehmite alumina was added. To this slurry, 17246 gms of water was added. Then 6600 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.5. The milled slurry was spray dried.

[0070] 800 gms of water and 200 gms of the aqua ammonia were mixed and cooled, using ice bath, to 5°C. To this cooled ammonia water, the spray dried catalyst was added, and slurried for 10 minutes. The pH and temperature after the 10 minutes were 10.3 and 18°C, respectively. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 7

[0071] 4000gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 10624 gms of water. To this slurry 8333 gms of the aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina was added. Next, 2500gms (dry basis) of Hipal-30 alumina (from Southern Ionics) was added. Then 2900 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.6. The milled slurry was spray dried.

[0072] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0073] 1200 gms of water and 42.4 gms of the NaOH pellets were mixed at 75°C. To this solution, the calcined catalyst was added. During the catalyst addition the 8.0-8.5 pH was maintained, using 20% NaOH solution. The pH and temperature were

29

maintained for 10 minutes. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. Then it was rinsed with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at 75°C. The cake was again rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at a pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

EXAMPLE 8

[0074] 4000gms (dry basis) of the USY powder was slurried in the 10575 gms of water. To this slurry 8333 gms of an aqueous aluminum sulfate solution prepared to contain 7.2 wt % alumina was added. Next, 2500gms (dry basis) of Hipal-40 alumina (from Southern Ionics) was added. Then 2900 gms. (dry basis) of kaolin clay was added to the slurry. The slurry was then milled. The pH of the milled slurry was 3.6. The milled slurry was spray dried.

[0075] 400 gms of the spray dried material was lab muffle calcined at 371°C for 40 minutes.

[0076] 1200 gms of water and 42.4 gms of the NaOH pellets were mixed at 75°C. To this solution, the calcined catalyst was added. During the catalyst addition the 8.0-8.5 pH was maintained, using 20% NaOH solution. The pH and temperature were maintained for 10 minutes. The slurry was then filtered and rinsed with 75°C water. Then it was rinsed with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at 75°C. The cake was again rinsed with 75°C water. The material was then exchanged with rare earths, using the rare earths chloride solution at pH of 4.9 and a temperature of 75°C. Finally, it was filtered, hot water rinsed, and oven dried. Properties of the resulting material are recorded in Table 1 below.

36
28

Table I
Properties of Samples

	Example 1	Example 2	Example 3	Example 4	Example 5	Example 6	Example 7	Example 8
	45% USY	45% USY	35% USY	35% USY	25% USY	25% USY	40% USY	40% USY
	10% Al ₂ O ₃ (alum)	10% Al ₂ O ₃ (alum)	8% Al ₂ O ₃ (alum)	8% Al ₂ O ₃ (Alum)	6% Al ₂ O ₃ (alum)	6% Al ₂ O ₃ (alum)	6% Al ₂ O ₃ (alum)	6% Al ₂ O ₃ (alum)
		10% Al ₂ O ₃ (Boehmite)		10% Al ₂ O ₃ (Boehmite)	25% Al ₂ O ₃ (Boehmite)	25% Al ₂ O ₃ (Boehmite)	25% Al ₂ O ₃ (Hipal-30)	25% Al ₂ O ₃ (Hipal-40)
	45% Clay	35% Clay	57% Clay	47% Clay	44% Clay	44% Clay	29% Clay	29% Clay
Al ₂ O ₃	40.3	42.8	39.2	43.5	52.4	54.7	52.7	51.5
Na ₂ O	0.24	0.25	0.19	0.2	0.2	0.21	0.31	0.33
SO ₄	2.18	2.5	2.06	2.09	3.22	0.82	2.35	2.19
RE ₂ O ₃	2.71	2.55	2.27	2.35	2.67	2.44	3.96	3.93
APS	81	79	66	68	67	72	82	69
DI	8	9	6	7	7	16	7	8
ecolite SA	278	266	223	233	164	164	255	262
latrix SA	62	60	50	57	111	110	143	125

Alum: Aqueous aluminum sulfate solution.

37
29**EXAMPLE 9**

[0077] Samples from Examples 1-6 above were deactivated in a fluidized bed for 4 hours at 815°C in 100% steam environment. Samples from Examples 7 and 8 were deactivated in the presence of the 2000ppm Ni and 3000ppm V, using the deactivation method described herein below.

[0078] The samples were heated 1 hour at 400°F, then 3 hours at 1100°F. After cooling down, the 2000 ppm Ni and 3000 ppm V from naphthenates are impregnated by incipient wetness. Then the sample is heated 1 hour at 400°F, then 3 hours at 1100°F. Then 100 grams of the impregnated sample is charged to a quartz reactor tube 25 1/2 inch length x 1.18-inch diameter. Under nitrogen purge, heat reactors from room temperature to 1440°F over 2 1/2 hours and equilibrate. Start steam and raise temperature to 1450°F during the first 5 minutes.

[0079] The samples were steam deactivated as follows: 1450°F, 50 wt% Steam, 0 psig, 20 hours with thirty cycles consisting of ten minute purge of 50 wt% nitrogen, then a ten minute 50 wt% air stream with SO₂ (4000ppm), then a ten minute purge of 50 wt% nitrogen, then a ten minute 50 wt % stream of 5% propylene in N₂. In the end the reactor is cooled down by a N₂ purge.

[0080] The deactivated catalyst samples were tested for their ability to crack a hydrocarbon feed, using the fixed bed MAT reactor (ASTM#D-3907-92) at a reactor temperature of 527°C and a cat to oil ratio of 4. The properties of the feed used for the testing are shown in Table 2 below. The activity of each sample to crack the hydrocarbon feed is shown in Table 3 below.

30

Table 2
Feed Properties

API @ 60F	22.5
Aniline Point, of	163
Sulfur, wt%	2.59
Total Nitrogen, wt%	0.086
Basic Nitrogen, wt%	0.034
Conradson Carbon, wt. %	0.25
Ni, ppm	0.8
V, ppm	0.6
Fe, ppm	0.6
Na, ppm	0.6
Cu, ppm	0.1
K Factor	11.46
Specific Gravity @ 60F	0.9186
Bromine Number	26.78
Refractive Index	1.5113
Average Molecular Weight	345
Paraffinic Carbons Cp, wt. %	57.4
Naphthenic Ring Carbons Cn, wt. %	21.2
Aromatic Ring Carbons Ca, wt. %	21.5
Distillation, Initial Boiling Point	352 F
Distillation, 5%	531 F
Distillation, 10%	577 F
Distillation, 20%	630 F
Distillation, 30%	675 F
Distillation, 40%	714 F
Distillation, 50%	750 F
Distillation, 60%	788 F
Distillation, 70%	826 F
Distillation, 80%	871 F
Distillation, 90%	925 F
Distillation, 95%	963 F
Distillation, End Point	1038 F

39
31
31

Table 3

<u>Catalytic Cracking Activity</u>	
<u>Example No.</u>	<u>Cracking Activity</u>
1	79.0 wt%
2	77.2 wt%
3	78.6 wt%
4	76.1 wt%
5	79.4 wt%
6	76.8 wt%
7	69.9 wt%
8	74.9 wt%

Example 10

Samples of a catalytic material prepared as described in Example 2 and a aluminum chlorohydrol bound catalyst, Ultima 2056 obtained from W.R. Grace & Co.-Conn. in Columbia, Maryland, having the properties as shown in Table 4 below were deactivated in a fluidized bed for 4 hours at 815°C in 100% steam environment. These deactivated samples were evaluated in ACE Model AP Fluid Bed Microactivity unit (from Kayser Technology, Inc.) at 527°C. Three runs were carried out for each catalyst using the catalyst to oil ratio of 4, 6 and 8. The catalyst to oil ratio was varied by changing the catalyst weight and keeping the feed weight constant. The feed weight utilized for each run was 1.5g, and the feed injection rate was 3.0g/minute. Properties of the feed used for ACE testing are shown in Tables 4 and 5 below:

Table 4

Al ₂ O ₃ wt%:	45.8
Na ₂ O wt%:	0.43
SO ₄ wt%:	0.55
RE ₂ O ₃ wt%:	3.15
APS:	70
DI:	2
Zeolite SA:	274
Matrix SA:	54

40
32

Table 5

Feed Properties	
API @ 60°F	25.5
Aniline Point, oF	196
Sulfur, wt%	0.396
Total Nitrogen, wt%	0.12
Basic Nitrogen, wt%	0.05
Conradson Carbon, wt. %	0.68
Ni, ppm	0.4
V, ppm	0.2
Fe, ppm	4
Na, ppm	0
Cu, ppm	1.2
K Factor	11.94
Specific Gravity @ 60°F	0.9012
Refractive Index	1.5026
Average Molecular Weight	406
Paraffinic Carbons Cp, wt. %	63.6
Naphthenic Ring Carbons Cn, wt. %	17.4
Aromatic Ring Carbons Ca, wt. %	18.9
Distillation, Initial Boiling Point	307°F
Distillation, 5%	513°F
Distillation, 10%	607°F
Distillation, 20%	691°F
Distillation, 30%	740°F
Distillation, 40%	782°F
Distillation, 50%	818°F
Distillation, 60%	859°F
Distillation, 70%	904°F
Distillation, 80%	959°F
Distillation, 90%	1034°F
Distillation, 95%	1103°F
Distillation, End Point	1257°F

[0079] The yields, at constant conversion, obtained from ACE testing are shown in Table 6 below. Catalyst samples of Example 2 exhibited enhanced performance, i.e. lower coke product and increased bottoms cracking, as compared to yields obtained from a conventional aluminum chlorohydrol bound cracking catalyst composition.

At
33

Table 6

	Example 2	Example 10
Conversion, wt%	78	78
Cat-to-Oil Ratio	6.02	6.04
Hydrogen, wt%	0.07	0.05
Ethylene, wt%	0.68	0.70
Total Dry Gas, wt%	1.88	1.89
Propane, wt%	1.26	1.33
Propylene, wt%	5.44	5.35
Total C3's, wt%	6.72	6.69
n-Butane, wt%	1.18	1.27
Isobutane, wt%	5.57	5.76
Isobutene, wt%	1.57	1.45
Total C4=, wt%	6.06	5.82
Total C4's, wt%	12.86	12.90
Total Wet Gas, wt%	21.47	21.49
C5+ Gasoline, wt%	52.51	52.33
LCO, wt%	17.27	17.00
Bottoms, wt%	4.73	5.00
Coke, wt%	3.75	3.92

42
34

What is claimed is:

1. A particulate composition of matter which comprises a plurality of inorganic metal oxide particles and alumina obtained from aluminum sulfate in an amount sufficient to bind the particles and form a particulate inorganic metal oxide composition having a Davison Index of less than 30.
2. The composition of Claim 1 wherein alumina obtained from aluminum sulfate comprises at least 5 wt % of the inorganic metal oxide composition.
3. The composition of Claim 1 wherein the inorganic metal oxide is selected from the group consisting of silica, alumina, silica-alumina, oxides of transition metals selected from Groups 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 of the New Notations of the Periodic Table, zeolites, oxides of rare earth metals, oxides of alkaline earth metals and mixtures thereof.
4. The composition of Claim 3 wherein the transition metals are selected from the group consisting iron, zinc, vanadium and mixtures thereof.
5. The composition of Claim 3 wherein the rare earth metals are selected from the group consisting of ceria, yttria, lanthana, praesodemia, neodimia and mixtures thereof.
6. The composition of Claim 3 wherein the alkaline earth metals are selected from the group consisting of calcium, magnesium and mixtures thereof.
7. The composition of Claim 1 wherein the composition has a Davison Attrition Index (DI) of less than 20.
8. The composition of Claim 1 wherein the composition has an average particle size ranging from about 40 to about 150 microns.

35

9. The composition of Claim 8 wherein the composition has an average particle size ranging from about 60 to about 120 microns.
10. The composition of Claim 3 wherein alumina obtained from aluminum sulfate is present in the composition in an amount ranging from about 5 to about 25 wt % of the inorganic metal oxide composition.
11. A catalytic cracking catalyst composition comprising at least one zeolite having catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions and an amount of alumina obtained from aluminum sulfate sufficient to bind the particles and form a particulate catalyst composition having a Davison Index of less than 30.
12. The catalyst composition of Claim 11 wherein alumina obtained from aluminum sulfate comprises at least 5 wt % of the catalyst composition
13. The catalyst composition of Claim 11 wherein the composition has a mean particle size of about 40 to about 150 microns.
14. The catalyst composition of Claim 13 wherein the composition has a mean particle size of about 60 to about 120 microns.
15. The catalyst composition of Claim 11 further comprising clay.
16. The catalyst composition of Claim 11 or 15 further comprising at least one matrix material selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, oxides of transition metals selected from Groups 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 of the New Notations of the Periodic Table, oxides of rare earth metals, oxides of alkaline earth metals and mixtures thereof.
17. The catalyst composition of Claim 11 wherein the at least one zeolite comprises from about 10 to about 80 wt % of the catalyst composition.

44
36

18. The catalyst composition of Claim 17 wherein the zeolite comprises from about 20 to about 65 wt % of the catalyst composition.

19. The catalyst composition of Claim 11 wherein the at least one zeolite is selected from the group consisting of faujasite zeolite, mordenite, Beta zeolite, a ZSM-5 type zeolite and mixtures hereof.

20. The catalyst composition of Claim 19 wherein the zeolite is a faujasite zeolite.

21. The catalyst composition of Claim 11 or 19 wherein the zeolite is partially exchanged with ions selected from the group consisting of rare earth metal ions, alkaline earth metal ions, ammonium ions, acid ions and mixtures thereof.

22. The catalyst composition of Claim 11 wherein alumina obtained from aluminum sulfate is present in the composition in an amount ranging from about 5 to about 25 wt % of the catalyst composition.

23. A method of forming a particulate composition of matter having a Davison Index of less than 30, said method comprising

a) forming an aqueous slurry comprising a plurality of inorganic metal oxide particles and aluminum sulfate in an amount sufficient to provide at least 5 wt % alumina in a final particulate inorganic metal oxide composition;

b) optionally, milling the slurry;

c) spray drying the slurry to form inorganic metal oxide particles bound by aluminum sulfate;

d) optionally, calcining the aluminum sulfate bound metal oxide particles;

e) re-slurrying the aluminum sulfate bound inorganic metal oxide particles in an aqueous base solution at a pH of about 7 to about 13 for a time and at a temperature sufficient to remove all or substantially all sulfate ions; and

f) recovering and drying the resulting inorganic metal oxide composition to obtain a final inorganic metal oxide composition bound with alumina obtained from aluminum sulfate.

24. The method of Claim 23 wherein aluminum sulfate is present in the slurry in an amount sufficient to provide about 5 to about 25 wt% of the alumina in the final inorganic metal oxide composition.

25. The method of Claim 23 wherein the aluminum sulfate bound particles are calcined at temperatures ranging from about 150°C to about 600°C for about 2 hours to about 10 minutes.

26. The method of Claim 23 wherein the temperature during the re-slurry step ranges from about 1°C to about 100°C for about 1 minute to about 3 hours.

27. A method of forming a catalytic cracking catalyst composition having a Davison Index of at least 30, said method comprising

a) forming an aqueous slurry comprising at least one zeolite particle having catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions and aluminum sulfate in an amount sufficient to provide at least 5 wt% alumina in a final catalyst composition;

b) milling the slurry;

c) spray drying the milled slurry to form particles;

d) calcining the spray-dried particles at a temperature and for a time sufficient to remove volatiles;

e) re-slurrying the calcined particles in an aqueous base solution at a pH of about 7 to about 13 for a time and at a temperature sufficient to remove all or substantially all sulfate ions;

f) recovering and drying the resulting particles to obtain a final catalyst composition comprising at least 5 wt % alumina obtained from aluminum sulfate.

40
38

28. The method of Claim 27 wherein aluminum sulfate is present in the slurry in an amount significant to provide about 5 to about 25 wt % alumina obtained from aluminum sulfate in the final catalyst composition.

29. The method of Claim 27 wherein the spray-dried particles are calcined at temperatures ranging from about 150°C to about 600°C for about 2 hours to about 10 minutes.

30. The method of Claim 27 wherein the temperature during the re-slurry step ranges from about 1°C to about 100°C for about 1 minute to about 3 hours.

31. The method of Claim 27 wherein the at least one zeolite comprise faujasite zeolite.

32. The method of Claim 31 wherein the faujasite zeolite is selected from the group consisting of Y-type zeolite, USY zeolite, REUSY zeolite, or a mixture thereof.

33. The method of Claim 32 wherein the zeolite is partially exchanged with ions selected from the group consisting of rare earth metals ions, alkaline earth metal ions, ammonium ions, acid ions and mixtures thereof.

34. The method of Claim 27 wherein the slurry further comprises clay.

35. The method of Claim 27 or 34 wherein the slurry further comprises at least one matrix material selected from the group consisting of alumina, silica, silica-alumina, oxides of transition metals selected from Groups 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 of the New Notations of the Periodic Table, oxides of rare earth metals, oxides of alkaline earth metals and mixtures thereof.

4739

36. A method of catalytic cracking a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said method comprising contacting a hydrocarbon feedstock with a catalytic cracking catalyst at elevated temperature whereby lower molecular weight hydrocarbon components are formed, said cracking catalyst comprising the composition of Claims 11, 16 or 20.

37. The method of Claim 36 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.

38. The catalyst of Claim 19 wherein the faujasite zeolite is selected from the group consisting of Y-type zeolite, USY zeolite, REUSY zeolite, or a mixture thereof.

48
40

CATALIZADORES UNIDOS A SULFATO DE ALUMINIO

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona con composiciones novedosas unidas por un ligador de aluminio obtenidas de sulfato de aluminio, el proceso para preparar las composiciones y el proceso para utilizar las composiciones.

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

10

Las composiciones inorgánicas particuladas son útiles como catalizadores y soportes de catalizador, y comprende generalmente partículas microesferoides pequeñas de óxidos de metal inorgánicos unidos con un ligador adecuado. Por ejemplo, un catalizador de conversión de hidrocarburo, por ejemplo catalizador de craqueo catalítico fluido (FCC), comprende típicamente partículas de zeolita cristalina, y opcionalmente partículas de arcilla y materiales de matriz (por ejemplo partículas de alúmina, sílice y sílice-alúmina), unidas por un ligador. Los ligadores adecuados incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, hidrogel, sol sílice y ligador de sol alúmina.

20

Se han descrito composiciones de catalizador particulado y se han descrito en varias patentes. Las patentes 3,957,689 y 5,135,756 describen un catalizador FCC basado en sol que comprende partículas de zeolita, alúmina, arcilla y un ligador de sol sílice.

25

21
491

La. Patente U.S. Nos. 4,086,187 y 4,206,085 describe composiciones de catalizador particulados que contienen componentes de sílice, alúmina arcilla en donde el alúmina se ha peptizado con un ácido.

5 La Patente U.S. No. 4,458,023 describe catalizadores de partículas que contienen zeolita preparadas a partir de zeolita, un ligador de clorohidrol aluminio, y opcionalmente, arcilla.

10 Las Patentes U.S. 4,480,047 y 4,219,406 describen composiciones de catalizador particuladas unidas con un sistema ligador de hidrogel de alúmina sílice.

Los fabricantes de catalizadores están buscando continuamente métodos para reducir los costos para producir catalizadores al reducir el costo de las materias primas. Por consiguiente, subsiste la necesidad de composiciones económicas y eficientes y procesos para la producción de composiciones de óxido de metal inorgánico particuladas que sean útiles como catalizadores y/o composiciones de soporte para catalizadores.

20 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a composiciones particuladas económicas que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico unidas con un ligador de alúmina formadas a partir de sulfato de aluminio. En una modalidad preferida de la invención, se proporcionan composiciones de catalizador particuladas, en particular composiciones de catalizador de craqueo catalítico fluido. Las composiciones de la invención son económicas y poseen

~~50~~
42

suficiente propiedades de desgaste para ser adecuadas para uso como catalizadores y/o soporte de catalizador.

De acuerdo con la invención, las composiciones particuladas comprenden

5 una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y una cantidad suficiente de sulfato de aluminio para proporcionar un ligador de alúmina que funciona para unirse a las partículas de óxido de metal inorgánico y formar una composición particulada. Las composiciones particuladas son tratadas después para remover todos o sustancialmente todos los iones de sulfato y proporcionar un ligador

10 comprendido principalmente de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio.

Las composiciones particuladas de la invención son preferiblemente útiles como composiciones catalizadoras. En una modalidad más preferida de la invención, las composiciones particuladas son composiciones de catalizador de

15 craqueo catalítico fluido (FCC) que comprenden generalmente partículas de Zeolita, arcilla, y opcionalmente materiales de matriz, unidas con un ligador de alúmina formadas a partir de sulfato de aluminio. Ventajosamente, las composiciones de catalizador FCC de la invención exhiben producción de coque reducida y de craqueo de fondo incrementada durante un proceso FCC

20 comparado con un catalizador FCC que comprende un ligador de alúmina obtenido de fuentes convencionales, por ejemplo clorohidrol aluminio.

Las composiciones de particulados se preparan generalmente al rociar una suspensión acuosa que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal

25 inorgánico y una cantidad suficiente de sulfato de aluminio para unir las partículas de óxido de metal inorgánico y formar un material particulado de óxido de metal inorgánico. Después, la composición particulada se resuspende en una base

St
43

acuosa para remover todos o sustancialmente todos los iones de sulfato formando por lo tanto un ligador que contiene alúmina.

De acuerdo con lo anterior, es una ventaja de la presente invención
5 proporcionar composiciones de óxido de metal inorgánico particuladas económicas unidas con un ligador obtenido de sulfato de aluminio.

También es una ventaja de la presente invención proporcionar
composiciones de catalizador económicas unidas con un ligador obtenido a partir
10 de sulfato de aluminio.

Es otra ventaja de la presente invención proporcionar composiciones de
catalizador de craqueo catalíticas fluidas económicas que tienen buenas
propiedades de desgaste bajo condiciones de craqueo catalítico.
15

Es otra ventaja proporcionar composiciones de catalizador de craqueo
catalítico fluidas que tienen producción de coque reducido y craqueo de fondos
incrementados bajo condiciones de craqueo catalítico.

Es una ventaja adicional de la presente invención proporcionar un proceso
para preparar composiciones particuladas de óxido de metal inorgánico unidas con
un ligador preparado a partir de sulfato de aluminio.
20

Es una ventaja adicional de la presente invención proporcionar un proceso
25 para preparar composiciones de catalizador de óxido de metal inorgánico particuladas económicas que emplean un ligador de alúmina obtenido a partir de sulfato de aluminio.



Otra ventaja de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar composiciones de catalizador de craqueo catalítico fluido económico que exhiben buenas propiedades de desgaste, producción de coque reducido y de craqueo de fondos incrementados durante un proceso FCC.

También es una ventaja de la presente invención proporcionar procesos FCC mejorados que utilizan composiciones y procesos de acuerdo con la presente invención.

Estos y otros aspectos de la presente invención se describen en detalle adicional adelante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las composiciones particuladas de la invención comprenden generalmente una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y un ligador de alúmina obtenido a partir de sulfato de aluminio. Inesperadamente, el uso de sulfato de aluminio de bajo costo como una fuente de ligador proporciona composiciones particuladas de óxido de metal inorgánico que tiene propiedades de desgaste suficientes para ser catalizadores útiles o soporte de catalizador.

Las composiciones particuladas de la invención se preparan generalmente al formar una suspensión acuosa que contiene una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y sulfato de aluminio. La suspensión se puede formar al mezclar las partículas de óxido de metal inorgánico directamente en una solución acuosa de sulfato de aluminio o al preformar una suspensión acuosa separada de

partículas de óxido de metal inorgánico y una solución acuosa de sulfato de aluminio y después mezclar las suspensiones para formar la suspensión acuosa que contiene las partículas de óxido de metal inorgánico y de sulfato de aluminio.

5 Opcionalmente, la suspensión acuosa se muele para obtener una suspensión homogénea o sustancialmente homogénea y para asegurar que todos los componentes sólidos de la suspensión tienen un tamaño de particular promedio de menos de aproximadamente 20 micras. Alternativamente, los componentes de la suspensión se pueden moler antes de formar la suspensión.

10

Después, la suspensión que contiene sulfato de aluminio y óxido de metal inorgánico acuoso se somete a secado por rociado utilizando técnicas de secado por rociado convencionales. Durante el secado por rociado, la suspensión se convierte a una composición particulada de óxido de metal inorgánico compuesta
15 que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico unidas con sulfato de aluminio. La composición secada por rociado tiene típicamente un tamaño promedio de partícula del orden de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.

20 Luego del secado por rociado, las composiciones particuladas se calcinan opcionalmente. Generalmente, las composiciones particuladas se calcinan a temperaturas que varían de aproximadamente 150⁰C a aproximadamente 600⁰C durante un período de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 minutos.

25 Antes de o posterior a la calcinación, las composiciones particuladas de óxido de metal inorgánico se pueden tratar para remover todo o sustancialmente todos los iones de sulfato. Para los propósitos de esta invención, el término

468
5

“sustancialmente todo” cuando se relaciona con la remoción de iones de sulfato en la presente invención, se utiliza aquí para indicar la remoción de iones de sulfato de las composiciones particuladas al grado en que menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 6% y más preferiblemente, menos del 4% en peso, de los iones de sulfato permanece en las composiciones particuladas finales. La remoción de los iones de sulfato se puede lograr al resuspender las composiciones particuladas en una solución acuosa que contiene una base, por ejemplo hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y sus mezclas, en una cantidad suficiente para mantener un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 13, preferiblemente aproximada 7.5 a aproximadamente 11, en la solución acuosa. La remoción de los iones de sulfato proporciona un ligador que comprende alúmina obtenida de sulfato de aluminio.

La temperatura durante el proceso de resuspensión varía típicamente de aproximadamente 1°C a aproximadamente 100°C. Preferiblemente, la temperatura se mantiene en aproximadamente 4°C a aproximadamente 75°C a aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas.

La composición de particular resultante se puede tratar después para remover cualquier ion de metal alcali residual mediante etapas de intercambio de ión y/o posteriores etapas de lavado. La etapa de intercambio de ión se conduce típicamente utilizando agua y/o soluciones de sal de amonio de acuosas, tal como solución de sulfato de amonio y/o soluciones de metales polivalentes, tal como soluciones de cloruro de tierras raras. Típicamente, estas soluciones de intercambio de ión contienen de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 30% en peso de sales disueltas. Frecuentemente, se encuentra que son benéficos múltiples intercambios para lograr el grado deseado de remoción de óxido de

metal álcali. Típicamente los intercambios se conducen en temperaturas del orden de entre aproximadamente 50° a aproximadamente 100° C.

Posterior al intercambio de ión, se lavan los componentes de catalizador, típicamente con agua, para reducir el nivel de impureza soluble a un nivel deseado.

Posterior al intercambio de ión y/o lavado, se secan las composiciones particuladas, típicamente a temperaturas que varían de aproximadamente 100° C a aproximadamente 200° C, para reducir el contenido de humedad de este a un nivel deseable, típicamente por debajo de aproximadamente 30% en peso.

El sulfato de aluminio utilizado en la práctica de la presente invención es cualquier sulfato de aluminio fácilmente disponible de fuentes comerciales y típicamente posee la fórmula, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Las soluciones de sulfato de aluminio acuosas útiles en la presente invención se pueden preparar al disolver sulfato de aluminio sólido en agua. Típicamente, las soluciones de sulfato de aluminio contendrán de aproximadamente 4 a aproximadamente 9% en peso de alúmina. Las composiciones particuladas de la invención se unen con alúmina obtenida de sulfato de aluminio mediante reducción de todo o sustancialmente todos los iones de sulfato. Típicamente, las composiciones particuladas de la invención comprenden por lo menos 5% en peso de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio. En una modalidad preferida de la invención, las composiciones particuladas de la invención comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de alúmina de sulfato de aluminio. En aún una modalidad más preferida de la invención, las composiciones particuladas de la invención comprenden de aproximadamente 6 a aproximadamente 18% en peso

48
56

de alúmina a partir de sulfato de aluminio. En una modalidad más preferida de la invención, las composiciones particuladas de la invención comprenden de aproximadamente 7 a aproximadamente 15% en peso de alúmina de sulfato de aluminio.

5

Los materiales de óxido de metal inorgánicos útiles para preparar las composiciones de la presente invención pueden ser cualesquier materiales de óxido de metal inorgánico que tienen las propiedades suficientes y estabilidad que dependen del uso propuesto de la composición final. En general, los materiales de

10 óxido de metal inorgánico adecuados incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de acuerdo con la nueva Notación de la Tabla Periódica, óxidos de tierras raras, óxidos de metales alcalino

15 térreos y sus mezclas. Óxidos de metales de transición preferidos incluyen, pero no se limitan a, óxidos de hierro, zinc, vanadio y sus mezclas. Óxidos preferidos de tierras raras incluyen, pero no se limitan a ceria, itria, lantana, praseodimia, neodimia y sus mezclas. Óxidos preferidos de tierras alcalinas incluyen, pero no se limitan a, óxido de calcio, magnesio y sus mezclas. Como se entenderá por el experto en la técnica, la cantidad de un material de óxido de metal inorgánico dado

20 utilizado para preparar las composiciones de la invención variará dependiendo del uso propuesto de la composición final. Cuando las composiciones de la invención se utilizan como un catalizador de craqueo catalítico, el material de óxido de metal inorgánico puede comprender una zeolita como se describe adelante.

25 Como se entenderá por aquel experto en la técnica, las composiciones de óxido de metal de acuerdo con la invención tendrán tamaños de partícula variables que dependen del uso propuesto. Sin embargo, típicamente, las composiciones de

49
5X

óxido de metal de la invención tendrán un tamaño de partícula promedio que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras, preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 micras.

5 Ventajosamente, las composiciones de óxido de metal de la invención exhiben un buen grado de resistencia al desgaste. Típicamente, las composiciones de acuerdo con la invención tienen un índice de desgaste Davison (DI) de menos de 30, preferiblemente menos de 20.

10 Las composiciones particuladas de acuerdo con la invención pueden ser útiles en varias aplicaciones, en particular como catalizadores y/o soportes de catalizador. En una modalidad preferida las composiciones particuladas de la invención son útiles como un catalizador de craqueo catalítico. En una modalidad preferido, las composiciones de óxido de metal inorgánico de la invención son útiles como
15 catalizadores de craqueo catalítico fluidas.

20 Cuando se utilizan como un catalizador de craqueo catalítico, las composiciones particuladas de la invención comprenderán típicamente una zeolita, ligador de alúmina obtenido de sulfato de aluminio y opcionalmente arcilla y materiales de matriz.

El componente de zeolita útil en la composición de la invención puede ser cualquier zeolita que tiene actividad de craqueo catalítica bajo condiciones de craqueo catalítico, en particular, condiciones de craqueo catalítico fluido.
25 Típicamente el componente zeolítico es una zeolita faujasita sintética tal como zeolita tipo Y de sodio (NaY) que contiene de aproximadamente 10 a aproximadamente 15% en peso de Na_2O . Alternativamente, la zeolita faujasita

50
58

puede ser una zeolita faujasita USY o REUSY. Se contempla dentro del alcance de la presente invención que el componentes zeolita puede ser tratado térmicamente o hidrotérmicamente antes de la incorporación en el catalizador. También se contempla que las zeolitas puedan ser parcialmente iones

5 intercambiados para reducir su nivel de soda antes de la incorporación en el catalizador. Típicamente, el componente de zeolita puede comprender una zeolita tipo Y parcialmente intercambiada de amonio NH_4NaY que contendrá un exceso de 0.5% y más frecuentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 6% en peso de Na_2O . Adicionalmente, la zeolita se puede intercambiar parcialmente con

10 iones de metal polivalentes tal como iones de metales de tierras raras, calcio y magnesio.

La zeolita se puede intercambiar antes y/o después de tratamiento térmico e hidrotérmico. La zeolita también se puede intercambiar con una combinación de

15 metal e iones de amonio y/o ácido. También se contempla que el componente zeolita pueda comprender una mezcla de zeolitas tal como faujasita sintética en combinación con mordenita, zeolitas Beta y zeolitas tipo ZSM. Generalmente, los componentes de craqueo de zeolita comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 80% en peso del catalizador de craqueo. Preferiblemente los

20 componentes de craqueo zeolítico comprenden de aproximadamente 10 a aproximadamente 70%, más preferiblemente de aproximadamente 20% a aproximadamente 65% en peso, de la composición catalizadora.

Los catalizadores de craqueo catalítico de acuerdo con la presente invención

25 pueden opcionalmente incluir arcilla, mientras que el caolín es el componente de arcilla preferido, también se contempla que otras arcillas, tal como arcillas pillard y/o caolín modificado (por ejemplo metacaolín), se puedan incluir opcionalmente

en el catalizador de la invención. Cuando se utiliza, el componente de arcilla comprenderá típicamente de hasta aproximadamente 75% en peso, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 65% en peso, de la composición de catalizador.

5

Las composiciones de catalizador de craqueo catalítico de la invención también pueden comprender opcionalmente por lo menos uno o más materiales de matriz.

Los materiales de matriz adecuados opcionalmente presentes en el catalizador de la invención incluyen alúmina, sílice, sílice-alúmina, y óxidos de metales de tierras

10 raras y metales de transición. El material de matriz puede estar presente en el catalizador de la invención en una cantidad de hasta aproximadamente 60, preferiblemente aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso de la composición de catalizador.

15 El tamaño de partícula y las propiedades de desgaste del catalizador de craqueo afectan las propiedades de fluidez en la unidad de craqueo catalítico y determinan qué también el catalizador se retiene en la unidad comercial, especialmente en una unidad FCC. Cuando se utiliza como un catalizador de craqueo catalítico, las composiciones de la invención tendrán típicamente un tamaño de partícula medio

20 de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 μm , más preferiblemente de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 μm . Las composiciones de la invención tienen buenas propiedades de desgaste, según se mide por el índice de desgaste Davison (DI). Típicamente, las composiciones de la invención tienen un valor DI de menos de 30, más preferiblemente menos de 25 y más preferiblemente

25 menos de 20.

52
66

Las composiciones de catalizador de craqueo catalítico de acuerdo con la presente invención se forman a partir de una suspensión acuosa que comprende sulfato de aluminio en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 5% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 7 a 15% en peso, de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio en la composición de catalizador de craqueo catalítico final, aproximadamente 5 a aproximadamente 80 partes por peso de un componente de zeolita, y opcionalmente, aproximadamente 0 a aproximadamente 80% en peso de arcilla y materiales de matriz. La suspensión acuosa se muele para obtener una suspensión homogénea o sustancialmente homogénea y para asegurar que todos los componentes sólidos de la suspensión tengan un tamaño de partícula promedio de menos de 20 micras. Alternativamente, los componentes que forman la suspensión se muelen antes de formar la suspensión para proporcionar sólidos que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 20 micras dentro de la suspensión. La suspensión se mezcla después para obtener una suspensión acuosa homogénea o sustancialmente homogénea.

La suspensión acuosa se somete después a una etapa de rociado en donde la suspensión se seca por rociado utilizando técnicas de secado por rociado convencionales. Durante la etapa de secado por rociado, la suspensión se convierte a una composición sólida particulada que comprende zeolita unida por sulfato de aluminio. Las partículas de catalizador secadas por rociado tienen típicamente un tamaño de partícula promedio del orden de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.

53
61

Luego del secado por rociado, las partículas de catalizador se calcinan a temperaturas que varían de aproximadamente 150° C a aproximadamente 600° C durante un periodo de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 10 minutos. Preferiblemente, las partículas de catalizador se calcinan a una temperatura que
5 varía de aproximadamente 250° C a aproximadamente 450° C durante aproximadamente cuarenta minutos.

Posterior a la calcinación, las partículas de catalizador se resuspenden en una solución de base acuosa para remover todos o sustancialmente todos los iones de
10 sulfato y forma un ligador que comprende alúmina a través de las partículas del catalizador. La solución de base acuosa comprende agua y una base, por ejemplo hidróxido de amonio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, y sus mezclas, en una cantidad suficientes para mantener un pH de aproximadamente 7 a
15 aproximadamente 13, preferiblemente aproximadamente 7.5 a aproximadamente 11, durante la etapa de resuspensión. La temperatura durante la etapa de resuspensión varía de aproximadamente 1° C a aproximadamente 100° C; preferiblemente la temperatura se mantiene a aproximadamente 4° C a
aproximadamente 75° C, durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas.

20 Las partículas de catalizador pueden después ser opcionalmente iones intercambiados y/o lavados, preferiblemente con agua, para remover el exceso de óxido de metal álcali y cualquier otra impureza soluble. Las partículas de catalizador lavadas se separan de la suspensión mediante técnicas
25 convencionales, por ejemplo filtración, y se secan para reducir el contenido de humedad de las partículas a un nivel deseado, típicamente a temperaturas que varían de aproximadamente 100°C a 300°C.

59
62

Los componentes principales de las composiciones de catalizador FCC de acuerdo con la presente invención comprenden zeolita, materiales de matriz y opcionalmente, arcilla y materiales de matriz, es decir alúmina, sílice, y sílice-alúmina. Esta adicionalmente dentro del alcance de la presente invención que las composiciones de catalizador de la invención se puedan utilizar en combinación con otros aditivos utilizados convencionalmente en un proceso de craqueo catalítico, por ejemplo aditivos para reducción de SO_x , aditivos para reducción de NO_x , aditivos para reducción de azufre en gasolina, promotores de combustión CO, aditivos para la producción de olefina livianas, y similares.

Las composiciones de catalizador de craqueo de la invención son especialmente útiles bajo condiciones de craqueo catalítico para convertir materia prima de hidrocarburo en compuestos de bajo peso molecular. Para los propósitos de esta invención, la frase "condiciones de craqueo catalítico" se utilizan aquí para indicar las condiciones de un proceso de craqueo catalítico típico que involucra hacer circular un inventario de catalizador de craqueo en un proceso de craqueo catalítico, que actualmente es casi invariablemente el proceso FCC. Por conveniencia, la invención se describirá con referencia a los proceso FCC aunque el actual proceso de craqueo se pueden utilizar en el proceso de craqueo de tipo de lecho móvil (TCC) más antiguo con ajustes apropiados en el tamaño de partícula para adecuarse a los requerimientos del proceso. A parte de la adición de la composición de catalizador de la invención a o como el catalizador de inventario, la forma de operar el proceso permanecerá sin cambio. Axial, en combinación con las composiciones de catalizador de la intención, se pueden utilizar catalizadores FCC convencionales, por ejemplo, catalizadores basados en zeolita con un componente de craqueo faujasita como se describe en la revisión

SS
67

original por Venuto and Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 así como también en numerosas otras fuentes tal como Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Típicamente, el catalizador FCC consiste de un ligador, usualmente sílice, alúmina, o alúmina sílice, un componente activo zeolítico ácido tipo Y, una o más matrices de alúmina y/o alúmina-sílice, y rellenos tal como arcilla caolín. La zeolita Y puede estar presente en una o más formas y puede haber sido ultra estabilizado y/o tratado con cationes estabilizantes tal como cualquiera de las tierra raras.

10

El término "actividad de craqueo catalítico" se utiliza aquí para indicar la capacidad de catalizar la conversión de hidrocarburos a compuestos de bajo peso molecular bajo condiciones de craqueo catalíticas.

15

Brevemente, los procesos FCC involucran el craqueo de materias primas de hidrocarburo pesadas a productos más livianos por contacto de la material prima en un proceso de craqueo de recirculación de catalizador cíclico con catalizadores de craqueo catalítico fluidizables de la invención que consisten de partículas que tienen un tamaño que varía de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 μm .

20

El craqueo catalítico de estas materias primas de hidrocarburo de relativamente alto peso molecular resulta en la producción de un producto de hidrocarburo de más bajo peso molecular. Las etapas significativas en el FCC cíclico son:

25

- (i) El mineral bruto se craquea catalíticamente en una zona de craqueo catalítico, normalmente una zona de craqueo ascendente, que opera en condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto el mineral bruto con una fuente de calor,

S6
6/7

regenerar el catalizador de craqueo para producir un efluente que comprende productos craqueados y coque que contiene catalizador gastado e hidrocarburos pelables.

- 5 (ii) El efluente se descarga y separa normalmente en uno o más ciclones, dentro de una fase de vapor rica en productos craqueados y una fase rica en sólidos que comprende el catalizador gastado;
- 10 (iii) La fase de vapor se remueve como producto y se fracciona en la columna principal FCC y se asocian columnas laterales para formar gas y productos de craqueo líquido que incluyen gasolina.
- 15 (iv) El catalizador gastado se pela, usualmente con vapor, para remover hidrocarburos ocluidos desde el catalizador, después el catalizador pelado se regenera oxidativamente en una zona de regeneración de catalizador para producir calor, el catalizador regenerado se recicla luego a la zona de craqueo para craquear
- 20 cantidades adicionales de mineral bruto.

Los procesos FCC típicos se conducen en temperaturas de reacción 480°C a 600°C con temperaturas de regeneración de catalizador de 600°C a 800°C. como se conoce en la técnica, la zona de regeneración de catalizador puede

25 consistir de un único o múltiples recipientes de reactor. Las composiciones de la invención se pueden utilizar en procesos FCC de cualquier materia prima de hidrocarburo típica. Como se entenderá por el experto en la técnica, la cantidad

ST
AS

útil de las composiciones de catalizador de la invención variara dependiendo de los procesos FCC específicos. Típicamente, la cantidad de las composiciones utilizadas es por lo menos 0.1% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 0.5 a 100% en peso del inventario de catalizador de craqueo.

La composiciones de catalizador de craqueo de la invención se pueden agregar al catalizador FCC circulante de la invención mientras el proceso de craqueo esta en curso o puede estar presente en el inventario al inicio de la operación FCC. Las composiciones de catalizador se pueden agregar directamente a la zona de craqueo o a la zona de regeneración del aparato de craqueo FCC, o en cualquier otro punto adecuado en el proceso FCC. Como se entenderá por el experto en la técnica, la cantidad de catalizador utilizado en el proceso de craqueo variara de unidad a unidad dependiendo de tales factores como la materia prima a ser craqueada, condiciones de operación del FCCU y salida deseados. Típicamente, la cantidad de catalizador utilizado variara de aproximadamente 1 gm a aproximadamente 30 gm para cada 1 gm de mineral bruto. El catalizador de la invención se puede utilizar para craquear cualquier materia prima de hidrocarburo típica. Craquear las composiciones del catalizador de la invención es particularmente útil para craquear materia prima de petróleos livianos o pesados. Ventajosamente, las composiciones de catalizador de la invención exhiben craqueo de fondo incrementado y producción de coque reducido durante un proceso FCC según se compara con las composiciones de catalizador que contienen un ligador de alúmina obtenido de fuentes convencionales, por ejemplo clorohidrol aluminio.

58
66

Para ilustrar adicionalmente la presente invención y sus ventajas, se suministran los siguientes ejemplos específicos. Los ejemplos se dan como ilustraciones específicas de la invención reivindicada. Se debe entender, sin embargo, que la invención no se limita a los detalles específicos establecidos en los ejemplos.

Todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también lo restante de la especificación que se refiere a las composiciones o concentraciones son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Adicionalmente, cualquier rango de números mencionados en la especificación o reivindicaciones, tal como aquel que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medición, condiciones, estados físicos o porcentajes, está destinado a incorporar literalmente y expresamente aquí como referencia o de otra forma, cualquier número que cae dentro de tal rango, que incluye cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango mencionado.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1

6750 gms (base seca) del polvo USY se coloca en suspensión en los 20833 gms de la solución de sulfato de aluminio acuosa preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego 6750 gms (base seca) de arcilla caolín se agrega a la suspensión. A esta suspensión, se agrega 6000 gms de agua. La suspensión se muele. El pH de la suspensión molida es 3.2: la suspensión molida se seca por

rociado. 400 gms de material secado por rociado calcinado en mufla en laboratorio a 371°C durante 40 minutos.

1080 gms de agua y 120 gms de amonio acuoso (solución de hidróxido que
5 contiene 28-30% en peso de NH₃) se mezclan y enfrían, utilizando baño de hielo a 5°C. A esta solución de amonio enfriado se agrega el catalizador calcinado, y se suspende durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de 10 minutos son 9 y 29°C, respectivamente. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con 75°C de agua. El material se intercambia luego con tierras raras, utilizando la solución de
10 cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75°C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente y se seca al horno. Se registran las propiedades del material resultante en la Tabla 1 adelante.

EJEMPLO 2

6750 gms (base seca) del polvo USY se coloca en suspensión en 20833 gms de la solución de sulfato de aluminio acuosa preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego, se agrega 1500 gms (base seca) de boehmita. Luego 5250 gms. (Base seca) de arcilla de caolín se agrega a la suspensión. A esta
20 suspensión, se agrega 4000 gms de agua. Luego se muele la suspensión. El pH de la suspensión molida es 3.2. La suspensión molida se seca por roceado.

Se calcina 400 gms del material secado por rociado con mufla de laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

Se mezclan 1080 gms de agua y 120 gms del amonio acuoso y se enfrían, utilizando un baño con hielo, a 5° C. A este amonio enfriado con agua se agrega el

catalizador calcinado y se coloca en suspensión durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de los 10 minutos es 8.8 y 30° C, respectivamente. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego el material se intercambia con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y una temperatura de 75° C. Finalmente, este se filtra, se enjuaga con agua caliente y seca al horno. Se registran las propiedades de material resultante en la Tabla 1 adelante.

EJEMPLO 3

5250 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 16667 gms de solución de sulfato de aluminio preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego 8550 gms (base seca) de arcilla de caolín se agrega a la suspensión. A esta suspensión, se agrega 10000 gms de agua. La suspensión se muele luego. El pH de la suspensión molida es 3.4. La suspensión molida se seca por rociado.

400 gm del material secado por rociado se calcina con mufla en laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

1100 gms de agua y 100 gms de amonio acuoso se mezclan y se enfrían, utilizando un baño con hielo, a 5° C. A este amonio enfriado con agua se agrega el catalizador enfriado con agua, y se coloca en suspensión durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de 10 minutos es 8.6 y 25° C, respectivamente. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego el material se intercambia con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con

agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 4

5

5250 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 16667 gms de solución de sulfato de aluminio preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego, se agrega 1500 gms (base seca) de alúmina boehmita. Luego 8550 gms (base seca) de arcilla caolín se agrega a la suspensión. A esta 10 suspensión, se agrega 5000 gms de agua. La suspensión luego se muele. El pH de la suspensión molida es 3.2. La suspensión molida se seca por rociado.

400 gms del material secado por rociado se calcina con mufla en laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

15

1080 gms de agua y 120 gms de amonio acuoso se mezclan y se enfrían, utilizando un baño con hielo, a 5° C. A este amonio enfriado con agua se agrega el catalizador calcinado, y se coloca en suspensión durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de 10 minutos es 8.8 y 25° C, respectivamente. La 20 suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego el material se intercambia con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la tabla 1 adelante.

25

EJEMPLO 5

63
61

3750 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 12500 gms de solución de sulfato de aluminio preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego, se agrega 3700 gms (base seca) de alúmina boehmita. A esta suspensión, se agrega 17246 gms de agua. Luego 6600 gms (base seca) de arcilla de caolín se agrega a la suspensión. La suspensión luego se muele. El pH de la suspensión molida es 3.5. La suspensión molida se seca por rociado.

400 gms del material secado por rociado se calcina con mufla en laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

1100 gms de agua y 100 gms de amonio acuoso se mezclan y se enfrían, utilizando un baño con hielo, a 5° C. A este amonio enfriado con agua se agrega el catalizador calcinado, y se coloca en suspensión durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de 10 minutos es 9.7 y 17° C, respectivamente. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego el material se intercambia con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 6

3750 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 12500 gms de solución de sulfato de aluminio preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego, se agrega 3750 gms (base seca) de alúmina boemita. A esta suspensión, se agrega 17246 gms de agua. Luego 6600 gms (base seca) de



arcilla de caolín se agrega a la suspensión. La suspensión luego se muele. El pH de la suspensión molida es 3.5. La suspensión molida se seca por rociado.

800 gms de agua y 200 gms de amonio acuoso se mezclan y se enfrían, utilizando un baño con hielo, a 5° C. A este amonio enfriado con agua se agrega el catalizador secado por rociado, y se coloca en suspensión durante 10 minutos. El pH y la temperatura después de 10 minutos es 10.3 y 18° C, respectivamente. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego el material se intercambia con tierras raras, utilizando solución de cloruro de sodio de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la tabla 1 adelante.

EJEMPLO 7

15

4000 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 10624 gms de agua. A esta suspensión, se agrega 8333 gms de solución de sulfato de aluminio preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego se agrega 2500 gms (base seca) de alúmina Hipal-30 (de Southern Ionics). Luego se agrega 2900 gms (base seca) se arcilla caolín a la suspensión. La suspensión luego se muele. El pH de la suspensión molida es 3.6. La suspensión molida se seca por rociado.

400 gms del material secado por rociado se calcina con mufla en laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

F2
64

1200 gms de agua y 42.4 gms de glóbulos NaOH se mezclan a 75° C. A esta solución, se agrega el catalizador calcinado. Durante la adición del catalizador el pH 8.0-8.5 se mantiene, utilizando 20% de solución de NaOH. El pH y la temperatura se mantienen durante 10 minutos. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego esta se enjuaga con solución $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 75° C. La torta se enjuaga de nuevo con agua a 75° C. El material se intercambia luego con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la Tabla 1 adelante.

EJEMPLO 8

4000 gms (base seca) del polvo USY se colocan en suspensión en los 10575 gms de agua. A esta suspensión, se agrega 8333 gms de solución de sulfato de aluminio acuoso preparada para contener 7.2% en peso de alúmina. Luego se agrega 2500 gms (base seca) de alúmina Hipal-40 (de Southern Ionics). Luego se agrega 2900 gms (base seca) de arcilla caolín a la suspensión. La suspensión luego se muele. El pH de la suspensión molida es 3.6. La suspensión molida se seca por rociado.

400 gms del material secado por rociado se calcina con mufla en laboratorio a 371° C durante 40 minutos.

1200 gms de agua y 42.4 gms de glóbulos NaOH se mezclan a 75° C. A esta solución, se agrega el catalizador calcinado. Durante la adición del catalizador se mantiene el pH 8.0-8.5, utilizando 20% de solución de NaOH. El pH

#3
65

y la temperatura se mantienen durante 10 minutos. La suspensión se filtra luego y se enjuaga con agua a 75° C. Luego esta se enjuaga con solución $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 75° C. La torta se enjuaga de nuevo con agua a 75° C. El material se intercambia luego con tierras raras, utilizando solución de cloruro de tierras raras en un pH de 5 4.9 y a una temperatura de 75° C. Finalmente, esta se filtra, se enjuaga con agua caliente, y se seca al horno. Las propiedades del material resultante se registran en la tabla 1 adelante.

Tabla I

Propiedades de las Muestras

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
	45% USY 10% A12O3 (alum)	45% USY 10% A12O3(alum)	35% USY 8% A12O3(alum)	35% USY 8% A12O3(Alum)	25% USY 6% A12O3(alum)	25% USY 6% A12O3(alum)	40% USY 6%A12Oalum)	40% USY 6%A12Oalum)
		10% A12O3 (Boehmita)		10% A12O3 (Boehmita)	25% A12O3 (Boehmita)	25% A12O3 (Boehmita)	25% A12O3(Hipal- 30)	25% A12O3(Hipal- 40)
	45% Arcilla	35% Arcilla	57% Arcilla	47% Arcilla	44% Arcilla	44% Arcilla	29% Arcilla	29% Arcilla
A12O3	40.3	42.8	39.2	43.5	52.4	54.7	52.7	51.5
Na2O	0.24	0.25	0.19	0.2	0.2	0.21	0.31	0.33
SO4	2.18	2.5	2.06	2.09	3.22	0.82	2.35	2.19
RE2O3	2.71	2.55	2.27	2.35	2.67	2.44	3.96	3.93
APS	81	79	66	68	67	72	82	69
DI	8	9	6	7	7	16	7	8
Zeolita SA	278	266	223	233	164	164	255	262
Matrix SA	62	60	50	57	111	110	143	125

Alum: solución de sulfato de aluminio acuoso

7/5
67

EJEMPLO 9

Muestras de los ejemplo 1-6 anteriores se desactivan en un lecho fluidizado durante 4 horas a 815° C en un ambiente de 100% vapor. La muestra de los ejemplos 7 y 8 se desactivan en la presencia de 2000 ppm Ni y 3000 ppm V, utilizando el método de desactivación que se describe adelante.

Las muestras se calientan 1 hora a 400° F, luego 3 horas a 1100° F. Después de enfriamiento, los 2000 ppm de Ni y 3000 ppm de V de los naftenatos se impregnan mediante humectación incipiente. Luego la muestra se calienta 1 hora a 400° F, luego 3 horas a 1100° F. Luego 100 gms de la muestra impregnada se cargan en un tubo de 25 ½ pulgadas de longitud por 1.18 pulgadas de diámetro. Bajo purga de nitrógeno, se calientan los reactores de temperatura ambiente a 1440° F durante 2 ½ horas y se equilibra. El vapor de inicio y la temperatura se elevan a 1450° F durante los primeros 5 minutos.

Las muestras son vapor desactivado como sigue: 1450° F, 50% en peso de vapor, 0 psig, 20 horas con 30 ciclos que consisten de 10 minutos de purga de 50% en peso de nitrógeno, luego 10 minutos 50% de corriente de aire con SO₂ (4000 ppm), luego una purga de 10 minutos de 50% de nitrógeno, luego una corriente de 10 minutos de 50% en peso de 5% de propileno en N₂. Al final el reactor se enfría mediante una purga con N₂.

Las muestras de catalizador desactivado se prueban por su capacidad para craquear un mineral bruto de hidrocarburo, utilizando un reactor MAT de lecho fijo (ASTM#D-3907-92) en una temperatura de reactor de 527° C y una proporción de catalizador-a-crudo de 4. La propiedad de mineral bruto utilizado para prueba se

XO
68

muestra en la tabla 2 adelante. La actividad de cada muestra para craquear el mineral bruto de hidrocarburo se muestra en la Tabla 3 adelante.

Tabla 2
Propiedades del Mineral Bruto

API @ 60F	22.5
Punto de anilina	163
Azufre %peso	2.59
Nitrógeno Total, %peso	0.086
Nitrógeno Básico, %peso	0.034
Carbón Conradson,% peso	0.25
Ni, ppm	0.8
V, ppm	0.6
Fe, ppm	0.6
Na, ppm	0.6
Cu, ppm	0.1
Factor K	11.46
Gravedad específica @ 60F	0.9186
Número de Bromo	26.78
Índice Refractivo	1.5113
Peso Molecular Promedios	345
Carbonos Parafínicos Cp, %peso	57.4
Carbonos de anillo Nafténico Cn, %peso	21.2
Carbonos de anillo Aromático Ca, %peso	21.5
Destilación, punto de ebullición Inicial	352 F
Destilación, 5%	531 F
Destilación, 10%	577 F
Destilación, 20%	630 F
Destilación, 30%	675 F
Destilación, 40%	714 F
Destilación, 50%	750 F

77
69

Destilación, 60%	788 F
Destilación, 70%	826 F
Destilación, 80%	871 F
Destilación, 90%	925 F
Destilación, 95%	963 F
Destilación, punto final	1038 F

Tabla 3

<u>Actividad de craqueo catalítico</u>	
<u>Ejemplo No</u>	<u>Actividad de craqueo</u>
1	79.0 %peso
2	77.2 %peso
3	78.6 %peso
4	76.1 %peso
5	79.4 %peso
6	76.8 %peso
7	69.9 %peso
8	74.9 %peso

EJEMPLO 10

Las muestras de un material catalítico preparado como se describe en el ejemplo 2 y un catalizador unido a clorohidrol aluminio, Ultima 2056 obtenido de W.R. Grace & Co. Conn. en Columbia, Maryland, que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 4 adelante se desactivan en un lecho fluidizado durante 4 horas a 815° C en un ambiente de 100% vapor. Estas muestras desactivadas se evalúan en una unidad ACE modelo AP Fluid Bed Microactivity (de Kayser Technology), Inc.) a 527° C. Se llevan a cabo tres series para cada catalizador utilizando la proporción catalizador a crudo de 4,6 y 8. La proporción catalizador a crudo varía al cambiar el peso del catalizador y mantener constante el peso del mineral bruto. El peso del mineral bruto utilizado para cada serie es 1.5 g, y la

proporción de inyección de mineral bruto es 3.0 g/minuto. Las propiedades del mineral bruto para la prueba ACE se muestran en las tablas 4 y 5 adelante:

Tabla 4

Al ₂ O ₃ %peso:	45.8
Na ₂ O %peso:	0.43
SO ₄ %peso:	0.55
RE ₂ O ₃ %peso:	3.15
APS:	70
DI:	2
ZeolitaA:	274
Matrix SA:	54

Tabla 5**Propiedades del Mineral Bruto**

API @ 60F	25.5
Punto de anilina	196
Azufre %peso	0.396
Nitrógeno Total, %peso	0.12
Nitrógeno Básico, %peso	0.05
Carbón Conradson, % peso	0.68
Ni, ppm	0.4
V, ppm	0.2
Fe, ppm	4
Na, ppm	0
Cu, ppm	1.2
Factor K	11.94
Gravedad específica @ 60F	0.9012
Índice Refractivo	1.5026
Peso Molecular Promedios	406
Carbonos Parafínicos Cp, %peso	63.6
Carbonos de anillo Nafténico Cn, %peso	17.4
Carbonos de anillo Aromático Ca, %peso	18.9
Destilación, punto de ebullición Inicial	307°F
Destilación, 5%	513°F
Destilación, 10%	607°F
Destilación, 20%	691°F
Destilación, 30%	740°F
Destilación, 40%	782°F

29
71

Destilación, 50%	818°F
Destilación, 60%	859°F
Destilación, 70%	904°F
Destilación, 80%	959°F
Destilación, 90%	1034°F
Destilación, 95%	1103°F
Destilación, punto final	1257°F

Los rendimientos, en una conversión constante, obtenidos de pruebas ACE se muestran en la Tabla 6 adelante. Las muestras de catalizador del ejemplo 2 exhiben desempeño mejorado, es decir menor producto de coque y craqueo de fondo incrementado, según se compara con los rendimientos obtenidos a partir de una composición de catalizador de craqueo unida a clorohidrol aluminio convencional.

Tabla 6

	Ejemplo 2	Ejemplo 10
Conversión, %peso	78	78
Proporción Cat.-a-crudo	6.02	6.04
Hidrógeno, %peso	0.07	0.05
Etileno, %peso	0.68	0.70
Total Gas seco, %peso	1.88	1.89
Propano, %peso	1.26	1.33
Propileno, %peso	5.44	5.35
C3's Total, %peso	6.72	6.69
n-Butano, %peso	1.18	1.27
Isobutano, %peso	5.57	5.76
Isobuteno, %peso	1.57	1.45
C4Total =, %peso	6.06	5.82
C4's Total, %peso	12.86	12.90
Total Gas Húmedo, %peso	21.47	21.49
C5+ Gasolina, %peso	52.51	52.33
LCO, %peso	17.27	17.00
Fondos, %peso	4.73	5.00
Coke, %peso	3.75	3.92

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Una composición particulada de materia que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y alúmina obtenidas de sulfato de aluminio en una cantidad suficiente para unir las partículas y formar una composición de óxido de metal inorgánico particulada que tiene un Índice Davison de menos de 30.
2. La composición de la reivindicación 1 en donde la alúmina obtenida del sulfato de aluminio comprende por lo menos 5% en peso de la composición de óxido de metal inorgánico.
3. La composición de la reivindicación 1 en donde el óxido de metal inorgánico se selecciona del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de la Nueva Notación de la Tabla Periódica, Zeolitas, óxidos de metales de tierra raras, óxidos de metales de tierras alcalinas y sus mezclas.
4. La composición de la reivindicación 3 en donde los metales de transición se seleccionan del grupo que consiste de hierro, zinc, vanadio y sus mezclas.
5. La composición de la reivindicación 3 en donde los metales de tierras raras se seleccionan del grupo que consiste de ceria, yttria, lantana, praeosdemia, neodimia y sus mezclas.

81
73

6. la composición de la reivindicación 3 en donde los metales de tierras alcalinas se seleccionan del grupo que consiste de calcio, magnesio, y sus mezclas.
7. La composición de la reivindicación 1 en donde la composición tiene un Índice de Desgaste Davison (DI) de menos de 20.
8. La composición de la reivindicación 1 en donde la composición tiene un tamaño de partícula promedio que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.
9. La composición de la reivindicación 8 en donde la composición tiene un tamaño de partícula promedio que varía de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 micras.
10. La composición de la reivindicación 3 en donde la alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio está presente en la composición en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de la composición de óxido de metal inorgánico.
11. Un composición de catalizador de craqueo catalítico que comprende por lo menos una zeolita que tiene actividad de craqueo catalítica bajo condiciones de craqueo catalítico y una cantidad de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio suficiente para unir las partículas y formar una composición de catalizador particulado que tienen un Índice Davison de menos de 30.

82
74

12. La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde la alúmina obtenida a partir del sulfato de aluminio comprende por lo menos 5% en peso de la composición de catalizador.
13. La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde la composición tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.
14. La composición de catalizador de la reivindicación 13 en donde la composición tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 micras.
15. La composición de catalizador de la reivindicación 11 que comprende adicionalmente arcilla.
16. La composición de catalizador de la reivindicación 11 o 15 que comprende adicionalmente por lo menos un material de matriz seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de la Nueva Notación de la Tabla Periódica, óxidos de metales de tierras raras, óxidos de metales alcalinotérreos y sus mezclas.
17. La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde por lo menos una zeolita comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de la composición de catalizador.

83
75

18. La composición de catalizador de la reivindicación 17 en donde la zeolita comprende de aproximadamente 20 a aproximadamente 65% en peso de la composición de catalizador.
19. La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde por lo menos una zeolita se selecciona del grupo que consiste de zeolita faujasita, mordenita, Beta zeolita, una zeolita del tipo ZSM-5 y sus mezclas.
20. La composición de catalizador de la reivindicación 19 en donde la zeolita es una zeolita faujazita.
21. La composición de catalizador de la reivindicación 11 o 19 en donde la zeolita se intercambia parcialmente con iones seleccionados del grupo que consiste de iones de metales de tierras raras, iones de metales alcalinotérreos, iones de amonio, iones de ácidos y sus mezclas.
22. La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde la alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio está presente en la composición en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de la composición de catalizador.
23. Un método para formar una composición particulada de materia que tiene un Índice Davison de menos 30, dicho método comprende
 - a) formar una suspensión acuosa que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y sulfato de aluminio en una

84
76

cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 5% en peso de alúmina en una composición de óxido de metal inorgánico particulado final;

- b) opcionalmente, moler la suspensión;
- c) secar por rociado la suspensión para formar partículas de óxido de metal inorgánico unidas por sulfato de aluminio;
- d) opcionalmente, calcinar las partículas de óxido de metal unido por sulfato de aluminio;
- e) re-suspender las partículas de óxido de metal inorgánico unidas por sulfato de aluminio en una solución de base acuosa en un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 13 durante un tiempo y a una temperatura suficiente para remover todo o sustancialmente todos los iones sulfato; y
- f) recuperar y secar la composición de óxido de metal inorgánico resultante para obtener una composición de óxido de metal inorgánico final unida con alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio.

24. El método de la reivindicación 23 en donde el sulfato de aluminio está presente en la suspensión en una cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de la alúmina en la composición de óxido de metal inorgánico final.

25. El método de la reivindicación 23 en donde las partículas unidas de sulfato de aluminio se calcinan a temperaturas que varían de aproximadamente 150°C a aproximadamente 600°C durante aproximadamente 2 horas a aproximadamente 10 minutos.
26. El método de la reivindicación 23 en donde la temperatura durante la etapa de re-suspensión varía aproximadamente 1°C a aproximadamente 100°C durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas.
27. Un método para formar una composición de catalizador de craqueo catalítico que tiene un Índice Davison de por lo menos 30, dicho método comprende
- a) formar una suspensión acuosa que comprende por lo menos una partícula de zeolita que tiene actividad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico y sulfato de aluminio en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 5% en peso de alúmina en una composición de catalizador final;
 - b) moler la suspensión;
 - c) secar por rociado la suspensión molida para formar partículas;
 - d) calcinar las partículas secadas por rociado a una temperatura y durante un tiempo suficiente para remover volátiles;

28
78

e) re-suspender las partículas calcinadas en una solución de base acuosa en un pH de aproximadamente 7 a aproximadamente 13 durante un tiempo y a una temperatura suficiente para remover todo o sustancialmente todos los iones sulfato;

f) recuperar y secar las partículas resultantes para obtener una composición de catalizador final que comprende por lo menos 5% de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio.

28. El método de la reivindicación 27 en donde el sulfato de aluminio está presente en la suspensión en una cantidad significativa para proporcionar aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio en la composición de catalizador final.
29. El método de la reivindicación 27 en donde las partículas secadas por rociado se calcinan a temperaturas que varían de 150⁰C a aproximadamente 600⁰C durante aproximadamente 2 a aproximadamente 10 minutos.
30. El método de la reivindicación 27 en donde la temperatura durante la etapa de re-suspensión varía aproximadamente 1⁰C a aproximadamente 100⁰C durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 horas.
31. El método de la reivindicación 27 en donde por lo menos una zeolita comprende zeolita faujasita.

32. El método de la reivindicación 31 en donde la zeolita faujasite se selecciona del grupo que consiste de zeolita tipo Y, zeolita USY, zeolita REUSY, o sus mezclas.
33. El método de la reivindicación 32 en donde la zeolita se intercambia parcialmente con iones seleccionados del grupo que consiste de iones de metales de tierras raras, iones de metales alcalinotérreos, iones de amonio, iones de ácidos y sus mezclas.
34. El método de la reivindicación 27 en donde la suspensión comprende adicionalmente arcilla.
35. El método de la reivindicación 27 o 34 en donde la suspensión comprende adicionalmente por lo menos un material de matriz seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de la Nuevas Notaciones de la Tabla Periódica, óxidos de metales de tierras raras, óxidos de metales alcalinotérreos y sus mezclas.
36. Un método de craqueo catalítico de una materia prima de hidrocarburo en componentes de bajo peso molecular, dicho método comprende poner en contacto una materia prima de hidrocarburo con un catalizador de craqueo catalítico a temperatura elevada con lo cual se forman componentes de hidrocarburo de menor peso molecular, dicho catalizador de craqueo comprende la composición de las reivindicaciones 11, 16 o 20.

38
70

37. El método de la reivindicación 36 que comprende adicionalmente recuperar el catalizador de craqueo de dicha etapa de contacto y trata el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador.
38. El catalizador de la reivindicación 19 en donde la zeolita faujasita se selecciona del grupo que consiste de zeolita tipo Y, zeolita USY, zeolita REUSY, o sus mezclas.



CATALIZADORES UNIDOS A SULFATO DE ALUMINIO

RESUMEN

Se describen ligadores de alúmina obtenido a partir de sulfato de aluminio, el proceso para preparar el ligador y el proceso para utilizar el ligador para preparar composiciones de catalizador. Se describen las composiciones de catalizador de craqueo catalítico, particularmente, composiciones de catalizador de craqueo catalítico fluido comprenden zeolitas, opcionalmente materiales de arcilla y matriz, unidos por un ligador alúmina obtenidos a partir de sulfato de aluminio.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/013664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J21/04 B01J29/08 B01J29/18 B01J29/40 B01J29/70
B01J37/00 C10G11/04 C10G11/05 C10G11/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C10G

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 542 118 A (NOZEMACK RICHARD J [US] ET AL) 17 September 1985 (1985-09-17)	1-22, 36-38
Y	column 1, line 4 - line 16 column 2, line 27 - line 44 column 2, line 64 - column 3, line 45 column 5, line 1 - line 50 examples claims 1,4,6,14-16	1-38
Y	US 2005/040080 A1 (RILEY KENNETH L [US] ET AL) 24 February 2005 (2005-02-24) paragraphs [0046], [0047], [0073], [0078] - [0081], [0086] - [0088] claim 8	1-22, 36-38

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2007

Date of mailing of the international search report

18/12/2007

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gosselin, Daniel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2007/013664

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 126 579 A (FLAHERTY JR THEODORE V ET AL) 21 November 1978 (1978-11-21) column 1, line 49 - column 2, line 6 column 3, line 8 - line 13 examples claims 1,2,4,6,8	1-38
A	US 2001/009884 A1 (MOSKOVITZ MARK L [US] ET AL) 26 July 2001 (2001-07-26) paragraphs [0012], [0070], [0079], [0088], [0098], [0103] - [0110]	1-22
A	US 4 198 286 A (HILFMAN LEE [US] ET AL) 15 April 1980 (1980-04-15) example 2	
A	SANTES V ET AL: "Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina-titania-supported NiMo catalysts" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 281, no. 1-2, 18 March 2005 (2005-03-18), pages 121-128, XP004771355 ISSN: 0926-860X abstract 2.1 Preparation of support	1-22, 36-38

82
84

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2007/013664

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4542118	A	17-09-1985	CA 1226266 A1 JP 62014947 A	01-09-1987 23-01-1987
US 2005040080	A1	24-02-2005	NONE	
US 4126579	A	21-11-1978	NONE	
US 2001009884	A1	26-07-2001	NONE	
US 4198286	A	15-04-1980	NONE	

85

 Industria y Comercio SUPERINTENDENCIA		SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO DIVISION DE NUEVAS CREACIONES EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION PCT	
(21) N° de solicitud:		(51) Int Cl: B01J 021/004	
22) Fecha de solicitud:		(71) Solicitante(s) W.R. GRACE & CO. -CONN.	
(30) Prioridad	(31) Prioridad 60/818,829	(32) Fecha 06/07/2006	(33) País US
		(72) Inventor(es) RANJIT KUMAR	
		(74) Apoderado: EMILIO FERRERO	
(85) Fecha limite inicio fase nacional: 06/02/2009		(87) Publicación internacional	
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT		Fecha: 10/01/2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 11/06/2007		N° publicación: WO 2008/005155 A3	
No. de solicitud PCT/US2007/013664			
(54) Título: CATALIZADORES UNIDOS A SULFATO DE ALUMINO			

Reivindicación(es):

- Una composición particulada de materia que comprende una pluralidad de partículas de óxido de metal inorgánico y alúmina obtenidas de sulfato de aluminio en una cantidad suficiente para unir las partículas y formar una composición de óxido de metal inorgánico particulada que tiene un Índice Davison de menos de 30.
- La composición de la reivindicación 1 en donde la alúmina obtenida del sulfato de aluminio comprende por lo menos 5% en peso de la composición de óxido de metal inorgánico.
- La composición de la reivindicación 1 en donde el óxido de metal inorgánico se selecciona del grupo que consiste de sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de la Nueva Notación de la Tabla Periódica, Zeolitas, óxidos de metales de tierra ratas, óxidos de metales de tierras alcalinas y sus mezclas.
- La composición de la reivindicación 3 en donde los metales de transición se seleccionan del grupo que consiste de hierro, zinc, vanadio y sus mezclas.
- La composición de la reivindicación 3 en donde los metales de tierras raras se seleccionan del grupo que consiste de ceria, yttria, lantana, praesodemia, neodimia y sus mezclas.
- la composición de la reivindicación 3 en donde los metales de tierras alcalinas se seleccionan del grupo que consiste de calcio, magnesio, y sus mezclas.
- La composición de la reivindicación 1 en donde la composición tiene un Índice de Desgaste Davison (DI) de menos de 20.
- La composición de la reivindicación 1 en donde la composición tiene un tamaño de partícula promedio que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.
- La composición de la reivindicación 8 en donde la composición tiene un tamaño de partícula promedio que varía de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 micras.

- La composición de la reivindicación 3 en donde la alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio está presente en la composición en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 25% en peso de la composición de óxido de metal inorgánico.
- Un composición de catalizador de craqueo catalítico que comprende por lo menos una zeolita que tiene actividad de craqueo catalítica bajo condiciones de craqueo catalítico y una cantidad de alúmina obtenida a partir de sulfato de aluminio suficiente para unir las partículas y formar una composición de catalizador particulado que tienen un Índice Davison de menos de 30.
- La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde la alúmina obtenida a partir del sulfato de aluminio comprende por lo menos 5% en peso de la composición de catalizador.
- La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde la composición tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 40 a aproximadamente 150 micras.
- La composición de catalizador de la reivindicación 13 en donde la composición tiene un tamaño de partícula medio de aproximadamente 60 a aproximadamente 120 micras.
- La composición de catalizador de la reivindicación 11 que comprende adicionalmente arcilla.
- La composición de catalizador de la reivindicación 11 o 15 que comprende adicionalmente por lo menos un material de matriz seleccionado del grupo que consiste de alúmina, sílice, sílice-alúmina, óxidos de metales de transición seleccionados de los grupos 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 de la Nueva Notación de la Tabla Periódica, óxidos de metales de tierras raras, óxidos de metales alcalinotérreos y sus mezclas.
- La composición de catalizador de la reivindicación 11 en donde por lo menos una zeolita comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de la composición de catalizador.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 3,091
FECHA : ENERO 14 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-011546- -00000-0000
Fecha: 2009-02-06 16:31:05 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218922	13/01/2009	61,689,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

94
86

06032 891-019-0

87

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 534
FECHA : ENERO 6 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-011546- -00000-0000

Fecha: 2009-02-06 16:31:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I II Eve. 379 FASLNACION I II
Act 411 PRESENTACION Folios: 89

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	RECIBO DE CAJA			528	06/01/2009	4,693,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I *** TASA ANUAL C.RECARGO A#OS 9 a 12	525,000.00

TOTAL : \$ 525,000.00

SON: QUINIENTOS VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 06032-841-019-0

98
88

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-011546- -00000-0000

Fecha: 2009-02-06 16:31:05
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dep. 2020 NUECREACION
Eve: 379 FASENACIONALII
Folios: 89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 6,414
FECHA : ENERO 26 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218992	26/01/2009	22,555,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMI	25,000.00
		TOTAL :	\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

06032-891-019-0

97
89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-011546- -00000-0000

Fecha: 2009-02-06 16:31:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE I Y II Eve: 379 FASE NACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 6,413
FECHA : ENERO 26 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	102218992	26/01/2009	22,555,000.00

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	54 INFORMACION DETALLADA DE UN TRAMI
			25,000.00
TOTAL :			\$ 25,000.00

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

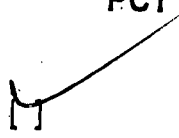
RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Colo 06032-841-09-0

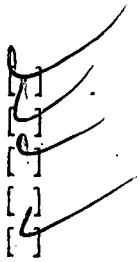
REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

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



COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

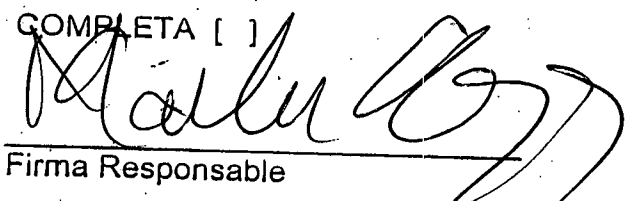
INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

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

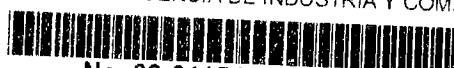
COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Fecha _____



No. 09-011546- -00000-0000

Fecha: 2009-02-06 16:31:05 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 379 FASENACIONAL II
Act. 411 PRESENTACION Folios: 89

Arrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	9 11546
	Solicitud internacional	PCT/US2007/013664
	Fecha inicio fase nacional	06/02/2009
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	-3780

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

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

2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

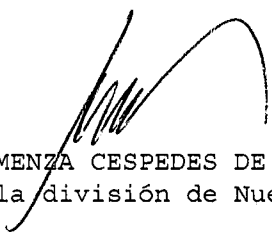
En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud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

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

Continúa en la página siguiente...

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Radicación No.: 9 11546



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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de
fecha 27 MAR. 2009
jfernand