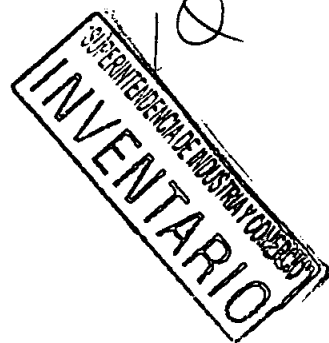


SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



Organización y
Digitalización CSA Ltda

DELEGATURA PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

ENTRADA EN REGISTRO NACIONAL

09-12321

21. EXPEDIENTE No.

54. TITULO

CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS
BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN
DE DESTILADO

51. CLASIFICACION INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE

UOP LLC

DOMICILIO

DES PLAINES, IL, ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA

74. APODERADO

JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

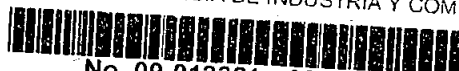
22. SANTAFE DE BOGOTA, D.C.

PETITORIO

AS: 109.278



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-012321- -00000-0000

Fecha: 2009-02-09 17:00:44
Tra. 11 PATENTEIYII
Act. 411 PRESENTACION

Dép. 2020 NUECREACIONI
Eve: 378 FASENACIONALI
Folios: 108

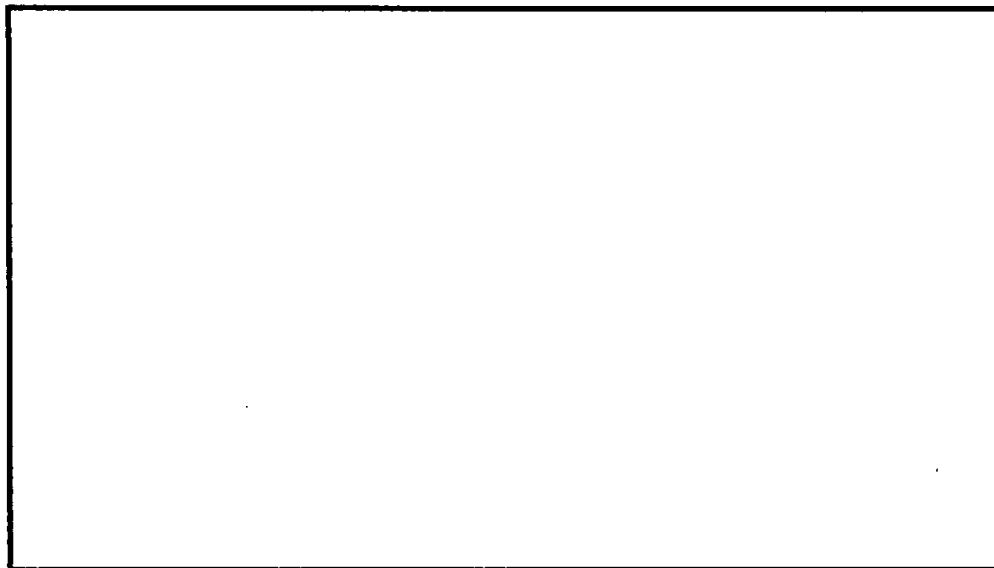
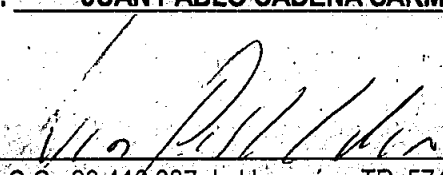
FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE PCT ENTRADA EN FASE NACIONAL

17 Feb. 2009

1 SOLICITUD DE:			
☒ Patente de Invención.		☐ Patente de Modelo de Utilidad.	
☒ Capítulo I.		☐ Capítulo II.	
2 SOLICITANTE	Nombre: UOP LLC Dirección: 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América Lugar de Constitución: Estados Unidos de América Teléfono: _____ Fax: _____ E-mail: _____		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número _____
3 REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO Dirección: Cra. 7 No. 71-21 Torre B – Piso 4, Bogotá, Colombia. Teléfono: 744-2200 Fax: 742-2200 E-mail: _____		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT ☐ C.E. ☐ Otro ☐ Cual _____ Número <u>80.410.337</u> TP <u>57492</u>
4 INVENTOR (ES) (72)	Nombre: LI WANG. Dirección: UOP LLC, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017 – 5017, Estados Unidos de América Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos de América		
5 PCT (86)			
Solicitud Internacional No. <u>PCT/US2007/073043</u>		Fecha <u>09-07-2007</u>	
Publicación Internacional No. <u>WO 2008/011289 A3</u>		Fecha <u>24-01-2008</u>	
6 Título (54): CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO			
7 Clasificación Internacional (51): _____			
8 Prioridad	(33) Pais de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	US	17-07-2006	11/457,828
	SI ☒ NO ☐		
9 Comprobante de pago No. <u>08-96,478; 09-1,111</u> Fecha <u>06-02-2009</u>			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario, ver reverso de esta página.			

2

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud. \$ 540.000
- ☒ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.
- ☒ Poderes, si fuere el caso. **Fotocopia autenticada**
- ☒ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen preliminar (IPEA)
- ☐ Traducción de examen preliminar internacional 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.
- ☐ De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.
- ☒ Otros: Tarjeta de Propietarios
Extracto para Publicación y Tarjeta de Archivo Temático
Documentos PCT

11 FIGURA CARACTERÍSTICA:**12** Solicito la concesión de la patente,**NOMBRE:** JUAN PABLO CADENA SARMIENTO**FIRMA:**
C.C. 80.410.337 de Usaquén TP 57492 del C.S.J.

Instrucciones para la presentación de los anexos, ver reverso de esta página.

109 278

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 08 - 96,478
FECHA : DICIEMBRE 12 DE 2008

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-012321- -00000-0000

Fecha: 2009-02-09 17:00:44 Dep. 2020 NUECREACIONI
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 108

***** C O N C E P T O *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
BRIGARD & CASTRO LTDA	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	3249923	12/12/2008	25,011,000.00

***** C O N C E P T O *****

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

SON: QUINIENTOS UN MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

109 278

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 1,111
FECHA : ENERO 6 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-012321- -00000-0000

Fecha: 2009-02-09 17:00:44 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 108

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA
-------------	-----------	-------	--------

BRIGARD & CASTRO LTDA	RECIBO DE CAJA	1039	06/01/2009	5,012,000.00
-----------------------	----------------	------	------------	--------------

***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
-------	------------	----------	----------------

1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	998 VALOR COMPLEMENTO TARIFA A#0 ANTR	39,000.00
TOTAL :				\$ 39,000.00

SON: TREINTA Y NUEVE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

PATENTE

☒

PCT/US2007/073043

MODELO DE UTILIDAD

DISEÑO INDUSTRIAL

SOLICITANTE/S. RAZON SOCIAL O APELLIDOS Y NOMBRES UOP LLC

DOMICILIO DES PLAINES, IL, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

APODERADO JUAN PABLO CADENA SARMIENTO

TITULO CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDROGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA
Y ZEOLITAS...

CLASIFICACION

EXPEDIENTE No. _____ FECHA DE SOLICITUD _____ ROLLO MICROFILM _____

CERTIFICADO No. _____ FECHA DE CONCESION _____ VIGENCIA DESDE _____ HASTA _____

PRORROGA _____ CAMBIO DE NOMBRE _____

TRASPASO A _____

INVENTOR (ES) LI WANG.

OTROS _____

OFICINA DE COMUNICACIONES

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

TARJETA ARCHIVO TEMÁTICO
PATENTE DE INVENCION ☒ PCT ☒ MODELO DE UTILIDAD

DISEÑO INDUSTRIAL

(21) No. de solicitud:		(22) Fecha de solicitud:	
(51) Clasificación Internacional:			
(71) Solicitante (s): UOP LLC			
(72) Inventor (es): Li WANG.			
(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO			
(30) Prioridad	(31)	No. Prioridad	(32) Fecha
		11/457,828	17-07-2006
			(33) País
			US
(85) Fecha inicio fase nacional: 17-02-2009		(87) Publicación internacional:	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT		Fecha: 24-01-2008	
Fecha de presentación de la solicitud: 09-07-2007		No. Publicación: WO 2008/011289 A3	
No. de solicitud: PCT/US2007/073043			

FIGURA CARACTERÍSTICA
6 x 6 cm

(54) Título: CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO

(55) Reivindicaciones:

1. Una composición de material que contiene un catalizador conformado por un componente de hidrogenación, una zeolita Beta con una relación molar total de sílice a alúmina menor de 30 y una capacidad de adsorción de SF₆ de por lo menos 28% en peso, una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria desde 24.33 a 24.38 angstrom (Zeolita-Y II) y un soporte,

CONTINUA AL RESPALDO ...

(21) No. de solicitud:					(51) Int Cl:	
(22) Fecha de solicitud:					(71) Solicitante(s): UOP LLC	
(30) Prioridad	(31) No. Prioridad	(32) Fecha	(33) País	(72) Inventor (es): Li WANG.		
	11/457,828	17-07-2006	US			
(85) Fecha inicio fase nacional: 17-02-2009					(74) Agente: JUAN PABLO CADENA SARMIENTO	
(86) Datos relativos a la presentación de la solíc. PCT					(87) Publicación internacional	
Fecha de presentación de la solicitud: 09-07-2007					Fecha: 24-01-2008	
No. de solicitud: PCT/US2007/073043					No. publicación: WO 2008/011289 A3	
(54) Título: CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO						

(55) Reivindicaciones:

- Una composición de material que contiene un catalizador conformado por un componente de hidrogenación, una zeolita Beta con una relación molar total de sílice a alúmina menor de 30 y una capacidad de adsorción de SF₆ de por lo menos 28% en peso, una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria desde 24.33 a 24.38 angstrom (Zeolita-Y II) y un soporte, en donde la zeolita-Y II tiene una relación molar total de sílice a alúmina de desde 5.0 a 11.0, en donde el catalizador contiene desde 0.5 a 5% en peso de zeolita Beta basado en el peso combinado de la zeolita Beta, la zeolita-Y II y el soporte sobre una base seca, y en donde el catalizador tiene una relación de peso de la zeolita-Y II a la zeolita Beta de desde 0.5 a 5 sobre una base seca.

Y un proceso para craquear con hidrógeno una materia prima de hidrocarburos que comprende dicha composición.

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 January 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/011289 A3

(51) International Patent Classification:
C10G 11/02 (2006.01) B01J 29/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/073043

(22) International Filing Date: 9 July 2007 (09.07.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/457,828 17 July 2006 (17.07.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): UOP
LLC [US/US]; James C. Paschall, 25 East Algonquin
Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017
(US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): WANG, Li [US/US];
Uop Llc, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des
Plaines, Illinois 60017-5017 (US).

(74) Common Representative: UOP LLC; James C. Paschall,
25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, IL
60017-5017 (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, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

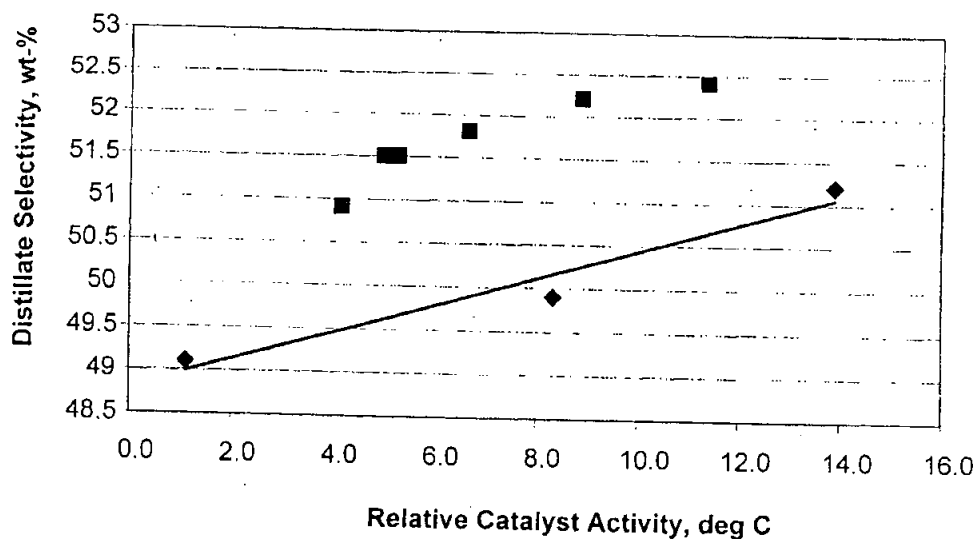
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, 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).

Published:

— with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
20 March 2008

(54) Title: HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO
MAKE DISTILLATE



(57) Abstract: Increased selectivity of middle distillate and/or increased catalyst activity are obtained in a hydrocracking by the use of a catalyst containing a beta zeolite and a Y zeolite having a unit cell size of 24.33 to 24.38 angstrom. The catalyst also contain an additional Y zeolite having a unit cell size of from 24.25 to 24.32 angstrom.

WO 2008/011289 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US 07/3043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(8) - C10G 11/02; B01J 29/00 (2007.10)

USPC - 208/120.1; 502/60, 502/74, 502/79

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)

USPC - 208/120.1; 502/60, 502/74, 502/79

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

USPC - 208/120.1; 502/60, 502/74, 502/79

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

PubWEST(USPT,PGPB,EPAB,JPAB); DialogPRO(Engineering); Google Scholar

Search Terms: ?beta zeolite? hydrogenation tungsten nickel ?surface area? calcining ammonium silica aluminum mole ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6,712,953 B1 (KASZTELAN et al.) 30 March 2004 (30.03.2004) entire document col 2, ln 5-18, col 2, ln 28-35, col 5, ln 22-35, col 5, ln 46-67, col 6, ln 37-48	1-10
Y	US 2004/0152587 A1 (CREYGHTON et al.) 5 August 2004 (05.08.2004); paras [0005], [0019], [0020], [0029], [0057], [0063], [0064], [0078]	1-10

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2007 (18.11.2007)

Date of mailing of the international search report

21 DEC 2007

Name and mailing address of the ISA/US

Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents

P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450

Facsimile No. 571-273-3201

Authorized officer:

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
24 January 2008 (24.01.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/011289 A2

(51) International Patent Classification:
C10G 45/04 (2006.01) C10G 45/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2007/073043

(22) International Filing Date: 9 July 2007 (09.07.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11/457,828 17 July 2006 (17.07.2006) US

(71) Applicant (for all designated States except US): UOP LLC [US/US]; James C. Paschall, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017 (US).

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (for US only): WANG, Li [US/US]; Uop Llc, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017 (US).

(74) Common Representative: UOP LLC; James C. Paschall, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, IL 60017-5017 (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, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

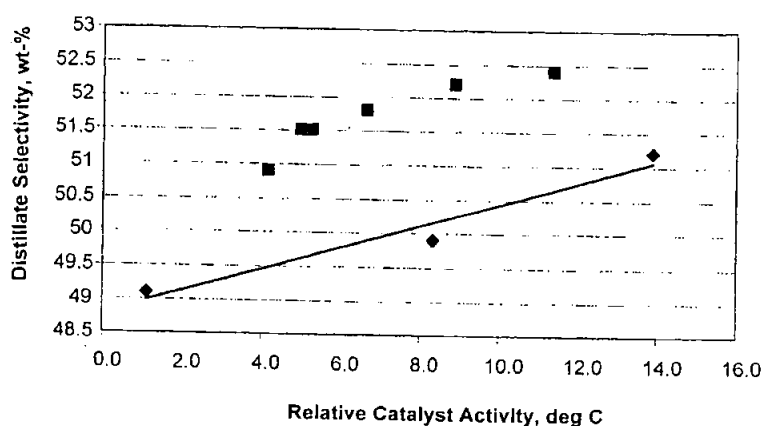
(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, 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).

Published:

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

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

(54) Title: HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE



(57) Abstract: Increased selectivity of middle distillate and/or increased catalyst activity are obtained in a hydrocracking process by the use of a catalyst containing a beta zeolite and a Y zeolite having a unit cell size of 24.33 to 24.38 angstrom. The catalyst may also contain an additional Y zeolite having a unit cell size of from 24.25 to 24.32 angstrom.

HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The invention relates to catalyst compositions and their use in hydrocarbon conversion processes, particularly hydrocracking. The invention more specifically relates to a catalyst composition that comprises a Y zeolite and a beta zeolite as active cracking components. The invention specifically relates to a hydrocracking process that produces middle distillate.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Petroleum refiners often produce desirable products such as turbine fuel, diesel fuel, and other hydrocarbon liquids known as middle distillates, as well as lower boiling liquids such as naphtha and gasoline, by hydrocracking a hydrocarbon feedstock derived from crude oil. Hydrocracking also has other beneficial results such as removing sulfur and nitrogen from the feedstock by hydrotreating. Feedstocks most often subject to hydrocracking are gas oils and heavy gas oils recovered from crude oil by distillation.

[0003] Hydrocracking is generally carried out by contacting, in an appropriate reactor vessel, the gas oil or other hydrocarbon feedstock with a suitable hydrocracking catalyst under appropriate conditions, including an elevated temperature and an elevated pressure and the presence of hydrogen so as to yield a lower overall average boiling point product containing a distribution of hydrocarbon products desired by the refiner. Although the operating conditions within a hydrocracking reactor have some influence on the yield of the products, the hydrocracking catalyst is a prime factor in determining such yields.

[0004] Hydrocracking catalysts are subject to initial classification on the basis of the nature of the predominant cracking component of the catalyst. This classification divides hydrocracking catalysts into those based upon an amorphous cracking component such as silica-alumina and those based upon a zeolitic cracking component such as beta or Y zeolite. Hydrocracking catalysts are also subject to classification on the basis of their intended predominant product of which the two main products are naphtha and "distillate", a term which in the hydrocracking refining art refers to distillable petroleum derived fractions having

a boiling point range that is above that of naphtha. Distillate typically includes the products recovered at a refinery as kerosene and diesel fuel. At the present time, distillate is in high demand. For this reason, refiners have been focusing on hydrocracking catalysts which selectively produce a distillate fraction.

- 5 [0005] The three main catalytic properties by which the performance of a hydrocracking catalyst for making distillate is evaluated are activity, selectivity, and stability. Activity may be determined by comparing the temperature at which various catalysts must be utilized under otherwise constant hydrocracking conditions with the same feedstock so as to produce a given percentage, normally 65 percent, of products boiling in the desired range, e.g., below 371°C (700°F) for distillate. The lower the temperature required for a given catalyst, the more active such a catalyst is in relation to a catalyst requiring a higher temperature. Selectivity of hydrocracking catalysts may be determined during the foregoing described activity test and is measured as a percentage of the fraction of the product boiling in the desired distillate product range, e.g., from 149°C (300°F) to 371°C (700°F). Stability is a measure of how well a catalyst maintains its activity over an extended time period when treating a given hydrocarbon feedstock under the conditions of the activity test. Stability is generally measured in terms of the change in temperature required per day to maintain a 65 percent or other given conversion.

[0006] Although cracking catalysts for producing distillate are known and used in commercial environments, there is always a demand for new hydrocracking catalysts with superior selectivity at a given activity and/or superior activity at a given selectivity for producing distillate.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

[0007] It has been found that hydrocracking catalysts containing a Y zeolite having a unit cell size or dimension a_0 of from 24.33 to 24.38 angstrom (hereinafter Y Zeolite II) and containing a beta zeolite preferably having an overall silica to alumina (SiO_2 to Al_2O_3) mole ratio of less than 30 and a SF_6 adsorption capacity of at least 28 weight-percent (hereinafter wt-%) have substantially improved selectivity at a given activity or substantially improved activity at a given selectivity compared to other hydrocracking catalysts now commercially available for use in hydrocracking processes for producing distillate. The catalyst also

contains a metal hydrogenation component such as nickel, cobalt, tungsten, molybdenum, or any combination thereof. The catalyst contains from 0.5 to 5 wt-% beta zeolite based on the combined weight of the beta zeolite, the Y Zeolite II, and the support on a dried basis, and the catalyst has a weight ratio of the Y Zeolite II to the beta zeolite of from 0.5 to 5 on a dried basis. The Y Zeolite II has an overall silica to alumina mole ratio of from 5.0 to 11.0. In one embodiment, the catalyst contains an additional Y zeolite and the Y Zeolite II has a higher unit cell size than that of the additional zeolite.

[0008] It is believed that a hydrocracking catalyst containing such a Y zeolite and such a beta zeolite is novel to the art.

[0009] Under typical hydrocracking conditions, including elevated temperature and pressure and the presence of hydrogen, such catalysts are highly effective for converting gas oil and other hydrocarbon feedstocks to a product of lower average boiling point and lower average molecular weight. In one embodiment, the product contains a relatively large proportion of components boiling in the distillate range, which as defined herein is from 149°C (300°F) to 371°C (700°F).

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0010] Fig. 1 is a graph of distillate selectivity versus relative catalyst activity for several hydrocracking catalysts.

[0011] Fig. 2 is a graph of the ratio of heavy distillate selectivity to light distillate selectivity versus relative catalyst activity for several hydrocracking catalysts.

INFORMATION DISCLOSURE

[0012] Beta and Y zeolites have been proposed in combination as components of several different catalysts including catalysts for hydrocracking. For instance, US-A-5,275,720; US-A-5,279,726; and US-A-5,350,501 describe hydrocracking processes using a catalyst comprising a beta zeolite and a Y zeolite. US-A-5,350,501 describes a hydrocracking process using a catalyst comprising, among other components, zeolite beta and a Y zeolite having a unit cell size between 24.25 and 24.35 angstrom and a water vapor sorption capacity at 4.6 mm water vapor partial pressure and 25°C less than 8.0 percent by weight of the zeolite. US-

41-2004/0152587 describes a hydrocracking catalyst comprising a carrier comprising a zeolite of the faujasite structure having a unit cell size in the range of from 24.10 to 24.40 angstrom, a bulk silica to alumina ratio above 12, and a surface area of at least 850 m²/g, and the catalyst may contain a second zeolite such as beta zeolite, ZSM-5 zeolite, or a Y zeolite of a different unit cell size. Two different Y zeolites have also been proposed in combination as components of several different catalysts including catalysts for hydrocracking, as described in US-A-4,661,239 and US-A-4,925,546.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0013] The process and composition disclosed herein may be used to convert a feedstock containing organic compounds into products, particularly by acid catalysis, such as hydrocracking organic compounds especially hydrocarbons into a product of lower average boiling point and lower average molecular weight. The composition, which may be a catalyst and/or a catalyst support, comprises a beta zeolite and Y Zeolite II. The composition may also comprise a refractory inorganic oxide. When used as a catalyst for hydrocracking, the composition contains a beta zeolite, Y Zeolite II, a refractory inorganic oxide, and a hydrogenation component.

[0014] The hydrocracking process and composition disclosed herein centers on using a catalyst containing a particular beta zeolite and a particular Y zeolite. The composition may optionally contain an additional Y zeolite. The beta zeolite preferably has a relatively low silica to alumina mole ratio and a relatively high SF₆ adsorption capacity. Y Zeolite II has a unit cell size of from 24.33 to 24.38 angstrom. When the additional zeolite is present, Y Zeolite II has a higher unit cell size than that of Y Zeolite I. It has been found that differing performance results when such a beta zeolite and such Y zeolites are incorporated in a hydrocracking catalysts in this way. Compared to catalysts containing one or two Y zeolites, the selectivity of product boiling in the distillate range is higher at a given activity or the activity is higher at a given selectivity of product boiling in the distillate range.

[0015] Beta zeolite is well known in the art as a component of hydrocracking catalysts. Beta zeolite is described in US-A-3,308,069 and US Reissue No. 28341, which are hereby incorporated by reference herein in their entireties. The beta zeolite that is used in the process and composition disclosed herein has a silica to alumina mole ratio of less than 30 in one

embodiment, less than 25 in another embodiment, more than 9 and less than 30 in yet another embodiment, more than 9 and less than 25 in a further embodiment, more than 20 and less than 30 in another embodiment, or more than 15 and less than 25 in still another embodiment.

As used herein, unless otherwise indicated, the silica to alumina (SiO_2 to Al_2O_3) mole ratio of a zeolite is the mole ratio as determined on the basis of the total or overall amount of aluminum and silicon (framework and non-framework) present in the zeolite, and is sometimes referred to herein as the overall silica to alumina (SiO_2 to Al_2O_3) mole ratio.

[0016] Beta zeolite is usually synthesized from a reaction mixture containing a templating agent. The use of templating agents for synthesizing beta zeolite is well known in the art. For example, US-A-3,308,069 and US Reissue No. 28341 describe using tetraethylammonium hydroxide and US-A-5,139,759, which is hereby incorporated herein by reference in its entirety, describes using the tetraethylammonium ion derived from the corresponding tetraethylammonium halide. Another standard method of preparing beta zeolite is described in the book titled Verified Synthesis of Zeolitic Materials, by H. Robson (editor) and K. P. Lillerud (XRD Patterns), second revised edition, ISBN 0-444-50703-5, Elsevier, 2001. It is believed that the choice of a particular templating agent is not critical to the success of the process disclosed herein. In one embodiment the beta zeolite is calcined in air at a temperature of from 500 to 700°C (932 to 1292°F) for a time sufficient to remove to remove the templating agent from the beta zeolite. Calcination to remove the templating agent can be done before or after the beta zeolite is combined with the support and/or the hydrogenation component. Although it is believed that the templating agent could be removed at calcination temperatures above 700°C (1292°F), very high calcination temperatures could significantly decrease the SF_6 adsorption capacity of beta zeolite. For this reason it is believed that calcination temperatures above 750°C (1382°F) for removing the templating agent should be avoided when preparing the beta zeolite for use in the process disclosed herein. It is critical to the process disclosed herein that the SF_6 adsorption capacity of the beta zeolite is at least 28 wt-%.

[0017] While it is known that steaming a zeolite such as beta results in changes to the actual crystalline structure of the zeolite, the abilities of present day analytical technology have not made it possible to accurately monitor and/or characterize these changes in terms of important structural details of the zeolite. Instead, measurements of various physical



properties of the zeolite such as surface area are used as indicators of changes that have occurred and the extent of the changes. For instance, it is believed that a reduction in the zeolite's capacity to adsorb sulfur hexafluoride (SF₆) after being steamed is caused by a reduction in the crystallinity of the zeolite or in the size or accessibility of the zeolite's micropores. It is, however, an indirect correlation of the changes in the zeolite that may be undesirable, since the SF₆ adsorption capacity in the catalyst used in the process and composition disclosed herein is relatively high. In embodiments of the process and composition disclosed herein, the SF₆ adsorption capacity of the beta zeolite, whether steam treated or not, should be at least 28 wt-%.

[0018] Accordingly, the beta zeolite of the process and composition disclosed herein may be characterized in terms of SF₆ adsorption. This is a recognized technique for the characterization of microporous materials such as zeolites. It is similar to other adsorption capacity measurements, such as water capacity, in that it uses weight differences to measure the amount of SF₆ which is adsorbed by a sample which has been pretreated to be substantially free of the adsorbate. SF₆ is used in this test since because its size and shape hinders its entrance into pores having a diameter of less than 6 angstrom. It thus can be used as one measurement of available pore mouth and pore diameter shrinkage. This in turn is a measurement of the effect of steaming on the zeolite. In a simplistic description of this measurement method, the sample is preferably first predried in a vacuum at 300°C (572°F) for one hour, then heated at atmospheric pressure in air at 650°C (1202°F) for two hours, and finally weighed. It is then exposed to the SF₆ for one hour while the sample is maintained at a temperature of 20°C (68°F). The vapor pressure of the SF₆ is maintained at that provided by liquid SF₆ at 400 torr (53.3 kPa (7.7 psi)). The sample is again weighed to measure the amount of adsorbed SF₆. The sample may be suspended on a scale during these steps to facilitate these steps.

[0019] In any mass production procedure involving techniques such as steaming and heating there is a possibility for individual particles to be subjected to differing levels of treatment. For instance, particles on the bottom of a pile moving along a rotary kiln may not be subjected to the same atmosphere or temperature as the particles which cover the top of the pile. This factor must be considered during manufacturing and also during analysis and testing of the finished product. It is, therefore, recommended that any test measure done on

the material is performed on a representative composite sample of the entire quantity of finished product to avoid being misled by measurements performed on individual particles or on a non-representative sample. For instance, an adsorption capacity measurement is made on a representative composite sample.

5 [0020] Although the process and the composition disclosed herein can use a beta zeolite that has not been subjected to a steaming treatment, the process and the composition disclosed herein can also use beta zeolite that is subjected to steaming, provided that the steaming is relatively mild in comparison to steaming of beta zeolite in the literature. Under the proper conditions and for the proper time, steaming beta zeolite can yield a catalyst that
10 can be used in the process and composition disclosed herein.

[0021] Hydrothermally treating zeolites for use in hydrocracking catalysts is a relatively blunt tool. For any given zeolite, steaming decreases the acidity of the zeolite. When the steamed zeolite is used as a hydrocracking catalyst, the apparent result is that the overall distillate yield increases but the catalyst's activity decreases. This apparent tradeoff between
15 yield and activity has meant that to achieve high activity means not to steam the beta zeolite, but at the expense of lower product yields. This apparent tradeoff between yield and activity must be considered and is a limit to the improvement that appears to be obtainable by steaming the beta zeolite. When the steamed beta zeolite is used in the catalysts disclosed herein, the improvement in activity over catalysts containing only Y zeolite would appear
20 limited while the improvement in yield over such catalysts would appear more enhanced.

[0022] If the beta zeolite is to be steamed, such steaming can be performed successfully in different ways, with the method which is actually employed commercially often being greatly influenced and perhaps dictated by the type and capability of the available equipment. Steaming can be performed with the beta zeolite retained as a fixed mass or with the beta
25 zeolite being confined in a vessel or being tumbled while confined in a rotating kiln. The important factors are uniform treatment of all beta zeolite particles under appropriate conditions of time, temperature and steam concentration. For instance, the beta zeolite should not be placed such that there is a significant difference in the amount of steam contacting the surface and the interior of the beta zeolite mass. The beta zeolite may be steam treated in an
30 atmosphere having live steam passing through the equipment providing low steam concentration. This may be described as being at a steam concentration of a positive amount

18

less than 50 mol-%. Steam concentrations may range from 1 to 20 mol-% or from 5 to 10 mol-%, with small-scale laboratory operations extending toward higher concentrations. The steaming may be performed for a positive time period of less than or equal to 1 or 2 hours or for 1 to 2 hours at a temperature of less than or equal to 600°C (1112°F) at atmospheric pressure and a positive content of steam of less than or equal to 5 mol-%. The steaming may be performed for a positive time period of less than or equal to 2 hours at a temperature of less than or equal to 650°C (1202°F) at atmospheric pressure and a positive content of steam of less than or equal to 10 mol-%. The steam contents are based on the weight of vapors contacting the beta zeolite. Steaming at temperatures above 650°C (1202°F) appears to result in beta zeolite that is not useful in the process disclosed herein since the SF₆ adsorption capacity of the resulting beta zeolite is too low. Temperatures below 650°C (1202°F) can be used, and the steaming temperature can be from 600°C (1112°F) to 650°C (1202°F), or less than 600°C (1112°F). It is taught in the art that there is normally an interplay between time and temperature of steaming, with an increase in temperature reducing the required time. Nevertheless, if steaming is done, for good results it appears a time period of ½ to 2 hours or 1 to 1 ½ hours can be used. The method of performing steaming on a commercial scale may be by means of a rotary kiln having steam injected at a rate which maintains an atmosphere of 10 mol-% steam.

[0023] An exemplary lab scale steaming procedure is performed with the zeolite held in a 6.4 cm (2-1/2 inch) quartz tube in a clam shell furnace. The temperature of the furnace is slowly ramped up by a controller. After the temperature of the zeolite reaches 150°C (302°F) steam generated from deionized water held in a flask is allowed to enter the bottom of the quartz tube and pass upward. Other gas can be passed into the tube to achieve the desired steam content. The flask is refilled as needed. In the exemplary procedure the time between cutting in the steam and the zeolite reaching 600°C (1112°F) is one hour. At the end of the set steam period the temperature in the furnace is reduced by resetting the controller to 20°C (68°F). The furnace is allowed to cool to 400°C (752°F) (about 2 hours) and the flow of steam into the quartz tube is stopped. The sample is removed at 100°C (212°F) and placed in a lab oven held overnight at 110°C (230°F) with an air purge.

[0024] The beta zeolite of the process and composition disclosed herein is not treated with an acid solution to effect dealumination. In this regard it is noted that essentially all raw

14

(as synthesized) beta zeolite is exposed to an acid to reduce the concentration of alkali metal (e.g., sodium) which remains from synthesis. This step in the beta zeolite manufacture procedure is not considered part of the treatment of manufactured beta zeolite as described herein. In one embodiment, during the treatment and catalyst manufacturing procedures, the beta zeolite is exposed to an acid only during incidental manufacturing activities such as peptization during forming or during metals impregnation. In another embodiment, the beta zeolite is not acid washed after the steaming procedure as to remove aluminum "debris" from the pores.

5

[0025] Also included in the process and composition disclosed herein is a Y zeolite having a unit cell size of from 24.33 to 24.38 angstrom. This Y zeolite is sometimes referred to herein as Y Zeolite II in order to distinguish this Y zeolite from an optional additional Y zeolite having a different unit cell size and described hereinafter. Y Zeolite II preferably has a unit cell size of from 24.34 to 24.36 angstrom. Y Zeolite II can have an overall silica to alumina mole ratio of from 5.0 to 12.0 in one embodiment, from 5.0 to 11.0 in another embodiment, and from 5.0 to 10.0 in yet another embodiment. The process and composition disclosed herein require a Y Zeolite II.

10

[0026] Optionally and in addition to Y Zeolite II, the process and composition disclosed may include an additional Y zeolite, which is sometimes referred to herein as Y Zeolite I. Y Zeolite I has a different unit cell size from the unit cell size of Y Zeolite II. The unit cell size of the Y Zeolite I is preferably at least 0.04 angstrom smaller than the unit cell size of Y Zeolite II. The unit cell size of Y Zeolite I is more preferably from 24.25 to 24.32 angstrom, and even more preferably from 24.26 to 24.30 angstrom. Y Zeolite I can have an overall silica to alumina mole ratio of from 5.0 to 12.0 in one embodiment, from 5.0 to 11.0 in another embodiment, and from 5.0 to 10.0 in yet another embodiment.

20

[0027] The option of adding Y Zeolite I during the manufacturing process gives catalyst producers flexibility to make products that meet the individual requirements of hydrocracking unit operators. The presence of Y Zeolite I in the catalyst changes the properties of the catalyst without the need to change how the Y Zeolite II itself is prepared or the amount of Y Zeolite II used in the catalyst. In some instances, however, adding Y Zeolite I decreases the requirement for Y Zeolite II, which is an additional advantage when sufficient quantities of Y Zeolite II are not available. Hydrocracking unit operators, especially those producing

25

30

distillate, can use catalysts containing both Y Zeolite I and Y Zeolite II as a tool to satisfy their particular and sometimes unique requirements for hydrocracking catalyst activity and selectivity.

[0028] The term "Y zeolite" as used herein is meant to encompass all crystalline zeolites having either the essential X-ray powder diffraction pattern set forth in US-A-3,130,007 or a modified Y zeolite having an X-ray powder diffraction pattern similar to that of US-A-3,130,007 but with the d-spacings shifted somewhat due, as those skilled in the art will realize, to cation exchanges, calcinations, etc., which are generally necessary to convert the Y zeolite into a catalytically active and stable form. Y Zeolite I and Y Zeolite II are modified Y zeolites in comparison to the Y zeolite taught in US-A-3,130,007. As used herein, unit cell size means the unit cell size as determined by X-ray powder diffraction.

[0029] The Y zeolites used in the process and composition disclosed herein are large pore zeolites having an effective pore size greater than 7.0 angstrom. Since some of the pores of the Y zeolites are relatively large, the Y zeolites allow molecules relatively free access to their internal structure. The pores of the Y zeolites permit the passage therinto of benzene molecules and larger molecules and the passage therefrom of reaction products.

[0030] One group of Y zeolites that may be used in the process and composition disclosed herein as Y Zeolite I, Y Zeolite II, or both includes zeolites that are sometimes referred to as ultrastable or ultrahydrophobic Y zeolites. The composition and properties of this group of Y zeolites are, in essence, prepared by a four step procedure. First, a Y zeolite in the alkali metal form (usually sodium) and typically having a unit cell size of 24.65 angstrom is cation exchanged with ammonium ions. The ammonium exchange step typically reduces the sodium content of the starting sodium Y zeolite from a value usually greater than 8 wt-%, usually from 10 to 13 wt-%, calculated as Na₂O, to a value in the range from 0.6 to 5 wt-%, calculated as Na₂O. Methods of carrying out the ion exchange are well known in the art.

[0031] Second, the Y zeolite from the first step is calcined in the presence of water vapor. For example, the Y zeolite is calcined in the presence of at least 1.4 kPa(absolute) (hereinafter kPa(a)) (0.2 psi(absolute) (hereinafter psi(a))), at least 6.9 kPa(a) (1.0 psi(a)), or at least 69 kPa(a) (10 psi(a)) water vapor, in three embodiments. In two other embodiments, the Y zeolite is calcined in an atmosphere consisting essentially of or consisting of steam. The Y zeolite is calcined so as to produce a unit cell size in the range of 24.40 to 24.64 angstrom.

[0032] Third, the Y zeolite from the second step is ammonium exchanged once again. The second ammonium exchange further reduces the sodium content to less than 0.5 wt-%, usually less than 0.3 wt-%, calculated as Na₂O.

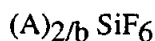
[0033] Fourth, the Y zeolite from the third step is treated further so as to yield Y zeolite having a unit cell size from 24.25 to 24.32 angstrom or preferably from 24.26 to 24.30 angstrom in the case of Y Zeolite I. In the case of Y Zeolite II, the treatment yields a Y zeolite having a unit cell size from 24.33 to 24.38 angstrom or preferably from 24.34 to 24.36 angstrom. The zeolite Y resulting from the fourth step has an overall silica to alumina mole ratio from 5.0 to 12.0 in one embodiment, from 5.0 to 11.0 in another embodiment, and from 5.0 to 10.0 in yet another embodiment. The treatment of the fourth step can comprise any of the well known techniques for dealuminating zeolites in general and ultrastable Y zeolite in particular so as to yield the desired unit cell size and overall silica to alumina mole ratio. The fourth treatment step may change the unit cell size and/or the framework silica to alumina mole ratio, with or without changing the overall silica to alumina mole ratio. Generally, zeolite dealumination is accomplished by chemical methods such as treatments with acids, e.g., HCl, with volatile halides, e.g., SiCl₄, or with chelating agents such as ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Another common technique is a hydrothermal treatment of the zeolite in either pure steam or in air/steam mixtures, preferably such as calcining in the presence of sufficient water vapor (for example, in an atmosphere consisting essentially of steam, and most preferably consisting of steam) so as to yield the desired unit cell size and overall silica to alumina mole ratio.

[0034] The above-discussed preparation procedure for Y zeolites used in the process and composition disclosed herein differs from the procedure for the Y zeolites taught in US-A-3,929,672 by the addition of the fourth treatment step. US-A-3,929,672, which is hereby incorporated herein by reference in its entirety, discloses a method for dealuminating an ultrastable Y zeolite. US-A-3,929,672 teaches a preparation procedure wherein a sodium Y zeolite is partially exchanged with ammonium ions, followed by steam calcination under controlled temperature and steam partial pressure, followed by yet another ammonia exchange and then by an optional calcination step in a dry atmosphere. The exchange and steam calcination steps can be repeated to achieve the desired degree of dealumination and unit cell size reduction. The zeolites of US-A-3,929,672 are known under the designation Y-

84 or LZY-84 commercially available from UOP LLC, Des Plaines, Illinois, U.S.A. Y-84 or LZY-84 zeolites may be produced by the first three steps just mentioned, but optionally one may include a further calcination step in a dry atmosphere, e.g., a calcination in water- and steam-free air, at 482°C (900°F) or higher.

5 [0035] The above-discussed preparation procedure for Y zeolites used in the process and composition disclosed herein is similar to the procedure for the Y zeolites taught in US-A-5,350,501. However, particular conditions in the above-discussed fourth treatment step are selected in order to produce critical ranges of unit cell size for Y Zeolite II and optional Y Zeolite I. US-A-5,350,501, which is hereby incorporated herein by reference in its entirety,
10 discloses a fourth step that involves calcining the resulting zeolite from the third treatment step in the presence of sufficient water vapor (in an atmosphere consisting essentially of steam or consisting of steam) so as to yield a unit cell size below 24.40, and most preferably no more than 24.35 angstrom, and with a relatively low sorptive capacity for water vapor. The Y zeolite produced by the four-step procedure in US-A-5,350,501 is a UHP-Y zeolite, an
15 ultrahydrophobic Y zeolite as defined in US-A-5,350,501. US-A-5,350,501 defines a "UHP-Y" zeolites as zeolite aluminosilicates having among other properties, a unit cell size or dimension as of less than 24.45 angstrom and a sorptive capacity for water vapor at 25°C and a p/p_0 value of 0.10 or less than 10.00 weight percent. The most preferred UHP-Y zeolite in US-A-5,350,501 is LZ-10.

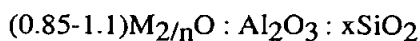
20 [0036] Another group of Y zeolites which may be used in the process and composition disclosed herein as Y Zeolite I, Y Zeolite II, or both may be prepared by dealuminating a Y zeolite having an overall silica to alumina mole ratio below 5 and are described in detail in US-A-4,503,023; US-A-4,597,956 and US-A-4,735,928, which are hereby incorporated herein by reference in their entireties. US-A-4,503,023 discloses another procedure for
25 dealuminating a Y zeolite involving contacting the Y zeolite with an aqueous solution of a fluorosilicate salt using controlled proportions, temperatures, and pH conditions which avoid aluminum extraction without silicon substitution. US-A-4,503,023 sets out that the fluorosilicate salt is used as the aluminum extractant and also as the source of extraneous silicon which is inserted into the Y zeolite structure in place of the extracted aluminum. The
30 salts have the general formula:



23

wherein A is a metallic or nonmetallic cation other than H^+ having the valence "b." Cations represented by "A" are alkylammonium, NH_4^+ , Mg^{++} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , H^+ , Ca^{++} , Cs^+ , Fe^{++} , Co^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Rb^+ , Ag^+ , Sr^{++} , Ti^+ , and Zn^{++} .

[0037] A preferred member of this group is known as LZ-210, a zeolitic aluminosilicate molecular sieve commercially available from UOP LLC, Des Plaines, Illinois, U.S.A. LZ-210 zeolites and the other zeolites of this group are conveniently prepared from a Y zeolite starting material. The LZ-210 zeolite has an overall silica to alumina mole ratio from 5.0 to 12.0 in one embodiment, from 5.0 to 11.0 in another embodiment, and from 5.0 to 10.0 in yet another embodiment. The unit cell size can be preferably from 24.25 to 24.32 angstrom or more preferably from 24.26 to 24.30 angstrom in the case of Y Zeolite I. In the case of Y Zeolite II, the unit cell size can be from 24.33 to 24.38 angstrom or preferably from 24.34 to 24.36 angstrom. The LZ-210 class of zeolites used in the process and composition disclosed herein have a composition expressed in terms of mole ratios of oxides as in the following formula:



wherein "M" is a cation having the valence "n" and "x" has a value from 5.0 to 12.0.

[0038] In general, LZ-210 zeolites may be prepared by dealuminating Y-type zeolites using an aqueous solution of a fluorosilicate salt, preferably a solution of ammonium hexafluorosilicate. The dealumination can be accomplished by placing a Y zeolite, normally but not necessarily an ammonium exchanged Y zeolite, into an aqueous reaction medium such as an aqueous solution of ammonium acetate, and slowly adding an aqueous solution of ammonium fluorosilicate. After the reaction is allowed to proceed, a zeolite having an increased overall silica to alumina mole ratio is produced. The magnitude of the increase is dependent at least in part on the amount of fluorosilicate solution contacted with the zeolite and on the reaction time allowed. Normally, a reaction time of between 10 and 24 hours is sufficient for equilibrium to be achieved. The resulting solid product, which can be separated from the aqueous reaction medium by conventional filtration techniques, is a form of LZ-210 zeolite. In some cases this product may be subjected to a steam calcination by methods well known in the art. For instance, the product may be contacted with water vapor at a partial pressure of at least 1.4 kPa(a) (0.2 psi(a)) for a period of between 1/4 to 3 hours at a temperature between 482°C (900°F) and 816°C (1500°F) in order to provide greater

crystalline stability. In some cases the product of the steam calcination may be subjected to an ammonium-exchange by methods well known in the art. For instance, the product may be slurried with water after which an ammonium salt is added to the slurry. The resulting mixture is typically heated for a period of hours, filtered, and washed with water. Methods of steaming and ammonium-exchanging LZ-210 zeolite are described in US-A-4,503,023; US-A-4,735,928 and US-A-5,275,720.

[0039] Optional Y Zeolite I prepared by the above-discussed preparation procedures and used in the process and composition disclosed herein have the essential X-ray powder diffraction pattern of zeolite Y and a unit cell size or dimension a_0 of preferably from 24.25 to 24.32 angstrom, more preferably from 24.26 to 24.30 angstrom. The Y Zeolite II prepared by the above-discussed preparation procedures and used in the process and composition disclosed herein have the essential X-ray powder diffraction pattern of zeolite Y and a unit cell size or dimension a_0 of from 24.33 to 24.38 angstrom, preferably from 24.34 to 24.36 angstrom. Y Zeolite I, Y Zeolite II, or both can have an overall silica to alumina mole ratio of from 5.0 to 12.0 in one embodiment, from 5.0 to 11.0 in another embodiment, and from 5.0 to 10.0 in yet another embodiment. Y Zeolite I and/or Y Zeolite II may have a surface area (BET) of at least 500 m²/g, less than 800 m²/g, often less than 700 m²/g and typically from 500 to 650 m²/g.

[0040] Another method of increasing the stability and/or acidity of the Y zeolites is by exchanging the Y zeolite with polyvalent metal cations, such as rare earth-containing cations, magnesium cations or calcium cations, or a combination of ammonium ions and polyvalent metal cations, thereby lowering the sodium content until it is as low as the values described above after the first or second ammonium exchange steps. Methods of carrying out the ion exchange are well known in the art.

[0041] The catalyst used in the process disclosed herein is intended primarily for use as a replacement catalyst in existing commercial hydrocracking units. Its size and shape is, therefore, preferably similar to those of conventional commercial catalysts. It is preferably manufactured in the form of a cylindrical extrudate having a diameter of from 0.8 – 3.2 mm (1/32 – 1/8 in). The catalyst can however be made in any other desired form such as a sphere or pellet. The extrudate may be in forms other than a cylinder such as the form of a well-

known trilobal or other shape which has advantages in terms of reduced diffusional distance or pressure drop.

[0042] Commercial hydrocracking catalysts contain a number of non-zeolitic materials.

This is for several reasons such as particle strength, cost, porosity, and performance. The

5 other catalyst components, therefore, make positive contributions to the overall catalyst even if not as active cracking components. These other components are referred to herein as the support. Some traditional components of the support such as silica-alumina normally make some contribution to the cracking capability of the catalyst. In embodiments of the process and composition disclosed herein, the catalyst contains a relatively small content of beta
10 zeolite. The catalyst contains from 0.5 to 5 wt-%, preferably from 0.7 to 2.6 wt-%, of beta zeolite based on the combined weight of the beta zeolite, Y Zeolite I (if any), Y Zeolite II, and the support all on a dried basis. As used herein, the weight on a dried basis is considered to be the weight after heating in dry air at 500°C (932°F) for 6 hours. The catalyst has a weight ratio of the Y Zeolite I to the beta zeolite of from 0.5 to 5, preferably from 0.5 to 2.0, on a
15 dried basis. When the optional Y Zeolite I is present, the catalyst has a weight ratio of the Y Zeolite I to the Y Zeolite II of from 1.5 to 8, preferably from 2 to 6.5, on a dried basis. When the optional Y Zeolite I is present, the catalyst contains from more than 5 wt-% to at most 15 wt-%, of the Y Zeolite I and the Y Zeolite II based on the combined weight of the beta zeolite, the Y Zeolite I, the Y Zeolite II, and the support, all on a dried basis.

20 [0043] The remainder of the catalyst particle besides the zeolitic material may be taken up primarily by conventional hydrocracking materials such as alumina and/or silica-alumina. The presence of silica-alumina helps achieve the desired performance characteristics of the catalyst. In one embodiment the catalyst contains at least 25 wt-% alumina and at least 25 wt-% silica-alumina, both based on the combined weight of the zeolites and the support,
25 all on a dried basis. In another embodiment, the silica-alumina content of the catalyst is above 40 wt-% and the alumina content of the catalyst is above 20 wt-%, both based on the combined weight of the zeolites and the support, all on a dried basis. However, the alumina is believed to function only as a binder and to not be an active cracking component. The catalyst support may contain over 50 wt-% silica-alumina or over 50 wt-% alumina based on the
30 weight of the support on a dried basis. Approximately equal amounts of silica-alumina and alumina are used in an embodiment. Other inorganic refractory materials which may be used

as a support in addition to silica-alumina and alumina include for example silica, zirconia, titania, boria, and zirconia-alumina. These aforementioned support materials may be used alone or in any combination.

[0044] Besides the beta zeolite, the Y zeolite, and other support materials, the subject catalyst contains a metallic hydrogenation component. The hydrogenation component is preferably provided as one or more base metals uniformly distributed in the catalyst particle. The hydrogenation component is one or more element components from Groups 6, 9, and 10 of the periodic table. Noble metals such as platinum and palladium could be applied but best results have been obtained with a combination of two base metals. Specifically, either nickel or cobalt is paired with tungsten or molybdenum, respectively. The preferred composition of the metal hydrogenation component is both nickel and molybdenum or both nickel and tungsten. The amount of nickel or cobalt is preferably between 2 and 8 wt-% of the finished catalyst. The amount of tungsten or molybdenum is preferably between 8 and 22 wt-% of the finished catalyst. The total amount of a base metal hydrogenation component is from 10 to 30 wt-% of the finished catalyst.

[0045] The catalyst of the subject process can be formulated using industry standard techniques. This can, with great generalization, be summarized as admixing the beta zeolite and the Y zeolite with the other inorganic oxide components and a liquid such as water or a mild acid to form an extrudable dough followed by extrusion through a multihole die plate. The extrudate is collected and preferably calcined at high temperature to harden the extrudate. The extruded particles are then screened for size and the hydrogenation components are added as by dip impregnation or the well known incipient wetness technique. If the catalyst contains two metals in the hydrogenation component these may be added sequentially or simultaneously. The catalyst particles may be calcined between metal addition steps and again after the metals are added.

[0046] In another embodiment, it may be convenient or preferred to combine the porous inorganic refractory oxide, the beta zeolite the Y zeolite, and compound(s) containing the metal(s), then to comull the combined materials, subsequently to extrude the comulled material, and finally to calcine the extruded material. The comulling is effected with a source of metal, such as ammonium heptamolybdate or ammonium metatungstate and another source of another metal, such as nickel nitrate or cobalt nitrate, with both source compounds

generally being introduced into the combined materials in the form of an aqueous solution or as a salt. Other metals can be similarly introduced in dissolved aqueous form or as a salt. Likewise, non-metallic elements, e.g., phosphorus, may be introduced by incorporating a soluble component such as phosphoric acids into the aqueous solution when used.

5 [0047] Yet other methods of preparation are described US-A-5,279,726 and US-A-5,350,501, which are hereby incorporated herein by reference in their entireties.

[0048] Catalysts prepared by the above-discussed procedures contain the hydrogenation metals in the oxide form. The oxide form is generally converted to the sulfide form for hydrocracking. This can be accomplished by any of the well known techniques for sulfiding, including ex situ presulfiding prior to loading the catalyst in the hydrocracking reactor, presulfiding after loading the catalyst in the hydrocracking reactor and prior to use at an elevated temperature, and in situ sulfiding, i.e., by using the catalyst in the oxide form to hydrocrack a hydrocarbon feedstock containing sulfur compounds under hydrocracking conditions, including elevated temperature and pressure and the presence of hydrogen.

10 [0049] The hydrocracking process disclosed herein will be operated within the general range of conditions now employed commercially in hydrocracking processes. The operating conditions in many instances are refinery or processing unit specific. That is, they are dictated in large part by the construction and limitations of the existing hydrocracking unit, which normally cannot be changed without significant expense, the composition of the feed and the desired products. The inlet temperature of the catalyst bed should be from 232°C (450°F) to 454°C (850°F), and the inlet pressure should be from 5171 kPa(g) (750 psi(g)) to 24132 kPa(g) (3500 psi(g)), and typically from 6895 kPa(g) (1000 psi(g)) to 24132 kPa(g) (3500 psi(g)). The feed stream is admixed with sufficient hydrogen to provide a volumetric hydrogen circulation rate per unit volume of feed of 168 to 1684 normal ltr/ltr measured at 20 0°C (32°F) and 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a)) (1000 to 10000 standard ft³/barrel (SCFB) measured at 15.6°C (60°F) and 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a))) and passed into one or more reactors containing fixed beds of the catalyst. The hydrogen will be primarily derived from a recycle gas stream which may pass through purification facilities for the removal of acid gases although this is not necessary. The hydrogen rich gas admixed with the feed and in one embodiment any recycle hydrocarbons will usually contain at least 75 mol percent hydrogen. 30 For hydrocracking to produce distillate the feed rate in terms of LHSV will normally be

within the broad range of 0.3 to 3.0 hr⁻¹. As used herein, LHSV means liquid hourly space velocity, which is defined as the volumetric flow rate of liquid per hour divided by the catalyst volume, where the liquid volume and the catalyst volume are in the same volumetric units.

5 [0050] The typical feed to the process disclosed herein is a mixture of many different hydrocarbons and coboiling compounds recovered by fractional distillation from a crude petroleum. It will normally have components that boil higher than the upper end of the range of the 149°C (300°F) to 371°C (700°F) boiling range in order to produce distillate. Often it will have a boiling point range starting above 340°C (644°F) and ending in one embodiment
10 below 482°C (900°F), in another embodiment below 540°C (1004°F), and in a third embodiment below 565°C (1049°F). Such a petroleum derived feed may be a blend of streams produced in a refinery such as atmospheric gas oil, coker gas oil, straight run gas oil, deasphalted gas oil, vacuum gas oil, and FCC cycle oil. A typical gas oil comprises components that boil in the range of from 166°C (330°F) to 566°C (1050°F). Alternatively,
15 the feed to the process disclosed herein can be a single fraction such as a heavy vacuum gas oil. A typical heavy gas oil fraction has a substantial proportion of the hydrocarbon components, usually at least 80 percent by weight, boiling from 371°C (700°F) to 566°C (1050°F). Synthetic hydrocarbon mixtures such as recovered from shale oil or coal can also be processed in the subject process. The feed may be subjected to hydrotreating or treated as
20 by solvent extraction prior to being passed into the subject process to remove gross amounts of sulfur, nitrogen or other contaminants such as asphaltenes.

[0051] The subject process is expected to convert a large portion of the feed to more volatile hydrocarbons such as distillate boiling range hydrocarbons. Typical conversion rates vary from 50 to 100 volume-percent (hereinafter vol-%) depending greatly on the feed
25 composition. The conversion rate is between from 60 to 90 vol-% in an embodiment of the process disclosed herein, from 70 to 90 vol-% in another embodiment, from 80 and to 90 vol-% in yet another embodiment, and from 65 to 75 vol-% in still another embodiment. The effluent of the process will actually contain a broad variety of hydrocarbons ranging from methane to essentially unchanged feed hydrocarbons boiling above the boiling range of any
30 desired product. The effluent of the process typically passes from a reactor containing a catalyst and is usually separated by methods known to a person of ordinary skill in the art,

including phase separation or distillation, to produce a product having any desired final boiling point. The hydrocarbons boiling above the final boiling point of any desired product are referred to as unconverted products even if their boiling point has been reduced to some extent in the process. Most unconverted hydrocarbons are recycled to the reaction zone with a small percentage, e.g. 5 wt-% being removed as a drag stream. For producing distillate, at least 30 wt-%, and preferably at least 50 wt-%, of the effluent boils below 371°C (700°F).

[0052] The process and composition disclosed herein can be employed in what are referred to in the art as single stage and two stage process flows, with or without prior hydrotreating. These terms are used as defined and illustrated in the book titled Hydrocracking Science and Technology, by J. Scherzer and A.J. Gruia, ISBN 0-8247-9760-4, Marcel Dekker Inc., New York, 1996. In a two-stage process the subject catalyst can be employed in either the first or second stage. The catalyst may be preceded by a hydrotreating catalyst in a separate reactor or may be loaded into the same reactor as a hydrotreating catalyst or a different hydrocracking catalyst. An upstream hydrotreating catalyst can be employed as feed pretreatment step or to hydrotreat recycled unconverted materials. The hydrotreating catalyst can be employed for the specific purpose of hydrotreating polynuclear aromatic (PNA) compounds to promote their conversion in subsequent hydrocracking catalyst bed(s). The subject catalyst can also be employed in combination with a second, different catalyst, such as a catalyst based upon Y zeolite or having primarily amorphous cracking components.

[0053] In some embodiments of the process disclosed herein, the catalyst is employed with a feed or in a configuration that the feed passing through the catalyst is a raw feed or resembles a raw feed. The sulfur content of crude oil, and hence the feed to this process, varies greatly depending on its source. As used herein, a raw feed is intended to refer to a feed which has not been hydrotreated or which still contains organic sulfur compounds which result in a sulfur level above 1000 wt-ppm or which still contains organic nitrogen compounds that result in a nitrogen level above 100 wt-ppm (0.01 wt-%).

[0054] In other embodiments of the process disclosed herein, the catalyst is used with a feed that has been hydrotreated. Persons of ordinary skill in the art of hydrocarbon processing know and can practice hydrotreating of a raw feed to produce a hydrotreated feed to be charged to the process disclosed herein. Although the sulfur level of the hydrotreated feed may be between 500 and 1000 wt-ppm, the sulfur level of the hydrotreated feed is less than

20

500 wt-ppm in one embodiment of the process disclosed herein and from 5 to 500 wt-ppm in another embodiment. The nitrogen level of the hydrotreated feed is less than 100 wt-ppm in one embodiment and from 1 to 100 wt-ppm in another embodiment.

[0055] All references herein to the groups of elements of the periodic table are to the IUPAC "New Notation" on the Periodic Table of the Elements in the inside front cover of the book titled CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 80th Edition, 1999-2000. All references herein to surface area are to single-point surface areas at a nitrogen partial pressure of p/p_0 of 0.03 as determined by the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method using nitrogen adsorption technique as described in ASTM D4365-95, Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst, and in the article by S. Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc., 60(2), 309-319 (1938). All references herein to boiling points are to boiling points as determined by ASTM D2887, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM methods are available from ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, P.O. Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.A.

[0056] The following examples are provided for illustrative purposes and not to limit the process and composition as defined in the claims.

EXAMPLE 1

Sample 1

[0057] A modified Y zeolite was prepared by steaming an ammonium exchanged Y zeolite sold by UOP LLC (Des Plaines, Illinois, USA) and referred to in the literature as Y-84 having a sodium content of less than 0.2 wt-% calculated as Na_2O . The resulting modified Y zeolite is referred to herein as Sample 1 and had an overall silica to alumina (SiO_2 to Al_2O_3) mole ratio of 5.0 to 5.5, a unit cell size of 24.28 angstrom, and a surface area of 540 to 640 m^2/g . Sample 1, which is an example of Y Zeolite I, is referred to in the Table as Y1.

Sample AW 1

[0058] A sample of Sample 1 was acid washed. The resulting acid-washed modified Y zeolite is referred to herein as Sample AW 1 and had an overall silica to alumina (SiO_2 to Al_2O_3) mole ratio of 11.0, a unit cell size of 24.28 angstrom, and a surface area of 570 to 750

m²/g. Sample AW 1, which is an example of Y Zeolite I, is referred to in the Table as AW Y1.

Sample 2

[0059] A modified Y zeolite was prepared in a manner similar to that described for Sample 1, except the steaming conditions were different. The resulting modified Y zeolite is referred to herein as Sample 2 and had an overall silica to alumina (SiO₂ to Al₂O₃) mole ratio of from 5.0 to 5.5, a unit cell size of 24.35 angstrom, and a surface area of 630 to 730 m²/g. Sample 2, which is an example of Y Zeolite II, is referred to in the Table as Y2.

EXAMPLE 2

[0060] Eight catalysts (A-H) were prepared by mixing Sample 1 if present, Sample AW 1 if present, Sample 2 if present, a beta zeolite having an overall silica to alumina (SiO₂ to Al₂O₃) mole ratio of 23.8 and an SF₆ adsorption capacity of 29 wt-% if present, amorphous silica-alumina, and HNO₃-peptized Catapal™ C boehmite alumina in a muller. The beta zeolite, which had an overall silica to alumina (SiO₂ to Al₂O₃) mole ratio of 23.8 and an SF₆ adsorption capacity of 29 wt-%, either contained the template used during its synthesis or had been subsequently calcined at mild conditions to remove the aforementioned template. In the Table, the beta zeolite containing the template is referred to as Beta 1, and the calcined beta zeolite is referred to as Beta 2. The amorphous silica-alumina was either CCIC silica-alumina which had a nominal composition of 75 wt-% silica and 25 wt-% alumina, or Siral 40 silica-alumina, which had a nominal composition of 40 wt-% silica and 60 wt-% alumina. CCIC silica-alumina is available from Catalysts & Chemicals Industries Co. Ltd. (CCIC), and Catapal C alumina and Siral 40 silica-alumina are available from Sasol Germany GmbH. The amounts of these components on a dried basis in each final catalyst are listed in the Table. The resulting mixture was extruded into 1.6 mm (1/16 in) diameter cylindrical particles of between 3.2 mm (1/8 in) and 12.7 mm (1/2 in) in length. The wet extrudates were dried at 104°C (220°F) for a minimum of 4 hr and then calcined at temperatures in excess of 550°C (1022°F) for a minimum of 90 minutes. For catalysts A-F and H, sufficient nickel nitrate to provide 4 wt-% nickel (calculated as Ni) in the final catalyst and sufficient ammonium metatungstate to provide 14 wt-% tungsten (calculated as W) in the final catalyst were then

32 ✓

added to the calcined extrudates to incipient wetness, while for catalysts G and H the corresponding amounts were 5 wt-% nickel and 17.5 wt-% tungsten. The extrudates were then dried to be free-flowing, and then oxidized by calcining at 500°C (932°F) for a minimum of 90 minutes. Catalyst I is a standard hydrocracking catalyst containing on average 5.5 wt-% nickel and 17.5 wt-% tungsten. It is believed that the differences in nickel and tungsten contents do not have a significant effect on the hydrocracking activity and selectivity results described in these examples.

EXAMPLE 3

[0061] Each of the above-described nine catalysts was pre-sulfided by passing a gas stream consisting of 10 vol-% H₂S and the balance H₂ through a bed of the catalyst at a temperature initially of 149°C (300°F) and slowly raised to 413°C (775°F) and held at the temperature for 6 hours.

[0062] The nine catalysts were compared for hydrocracking activity and selectivity (i.e., product yields) in simulated first stage testing. Specifically, the nine catalysts were separately tested for hydrocracking a hydrotreated light Arabian vacuum gas oil (VGO) feed having a specific gravity of 0.877 at 15.6°C (60°F) (API gravity of 30.05°), an initial boiling point of 107°C (224°F), a 5 wt-% boiling point of 195°C (382°F), a final boiling point of 550°C (1021°F), and a 50 wt-% boiling point of 24°C (795°F), with 13 wt-% boiling below 288°C (550°F) and 26 wt-% boiling below 371°C (700°F).

[0063] Each catalyst was tested for simulated first stage operation by passing the feedstock through a laboratory size reactor at a LHSV of 1.5 hr⁻¹, a total pressure of 13786 kPa(g) (2000 psi(g)), and a volumetric hydrogen feed rate per unit volume of feed of 1684 normal ltr/ltr measured at 0°C (32°F) and 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a)) (10000 SCFB measured at 15.6°C (60°F) and 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a))). Sufficient di-tert-butyl disulfide was added to the feed to provide 2.1 wt-% sulfur and thereby to simulate a hydrogen sulfide-containing atmosphere as it exists in commercial first stage hydrocracking reactors. In addition, sufficient cyclohexylamine was added to the feed to provide 780 wt-ppm nitrogen and thereby to simulate an ammonia-containing atmosphere as it exists in commercial first stage hydrocracking reactors.

23

[0064] For hydrocracking tests to produce distillate, the temperature conditions were adjusted as necessary to maintain a 65 wt-% net conversion to materials boiling below 371°C (700°F), over the course of 100 hours. Net conversion is the effluent boiling below 371°C (700°F) as a percentage of the feed minus the percentage of the feed boiling below 371°C (700°F). At the end of the 100 hours, the temperature required to maintain the 65 wt-% net conversion was recorded, and the relative activities and selectivities of each catalyst were calculated. These data are summarized in the Table. The selectivity values for each catalyst were total distillate (i.e., 149°C (300°F) to 371°C (700°F)), light distillate (i.e., 149°C (300°F) to 288°C (550°F)), and heavy distillate (i.e., 288°C (550°F) to 371°C (700°F)). The relative activity value for each catalyst is entered as the difference between the required temperature of the catalyst to maintain the 65 wt-% net conversion and a reference temperature that was the same for all nine catalysts. The lower the value for relative activity, the more active is the catalyst.

94

TABLE

Catalyst Designation	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Composition, wt-% of zeolite and support									
Zeolites	5.4	6.1	7.2	10.0	6.75	8.0	20.0	21.0	10.0
Y zeolite	3.2	3.5	6.0	8.5	6.0	6.5	20.0	21.0	10.0
Y1 Zeolite	--	--	4.5	7.0	--	--	20.0	12.0	10.0
AW Y1 Zeolite	--	--	--	--	5.0	5.0	--	--	--
Y2 Zeolite	3.2	3.5	1.5	1.5	1.0	1.5	--	9.0	--
Beta zeolite	2.2	2.6	1.2	1.5	0.75	1.5	--	--	--
Beta 1 Zeolite	2.2	2.6	1.2	1.5	--	--	--	--	--
Beta 2 Zeolite	--	--	--	--	0.75	1.5	--	--	--
Support	94.6	93.9	92.8	90.0	93.25	92.0	80.0	79.0	90.0
CCIC silica-alumina	--	60.0	60.0	60.0	60.0	60	50.0	50.0	43.5
Siral 40 silica-alumina	70.0	--	--	--	--	--	--	--	--
Alumina	24.6	33.9	32.8	30.0	33.25	32.0	30.0	29.0	46.5
Zeolite ratios, wt/wt									
Y2:Beta	1.5	1.3	1.3	1.0	1.3	1.0	NA	NA	NA
(Y1 + AW Y1 + Y2) : Beta	1.5	1.3	5.0	5.7	8.0	4.3	NA	NA	NA
(Y1 + AW Y1):Y2	NA	NA	3.0	4.7	5.0	3.3	NA	1.3	NA
149°C (300°F) to 371°C (700°F) cut									
Relative activity, °C (°F)	+5.0 (+9.0)	+4.2 (+7.5)	+8.9 (+16)	+5.3 (+9.5)	+11.4 (+20.5)	+6.7 (+12)	+8.3 (+15)	+1.1 (+2.0)	+13.9 (+25)
Yield, wt-%	51.5	50.9	52.2	51.5	52.4	51.8	49.9	49.1	51.2
149°C (300°F) to 288°C (550°F) cut yield, wt-%	34.2	34	34.3	34.4	34.7	34.5	34.1	34.4	34.5
288°C (550°F) to 371°C (700°F) cut yield, wt-%	17.3	16.9	17.9	17.1	17.7	17.3	15.8	14.7	16.7
Yield ratio: (288°C to 371°C cut) : (149°C to 288°C cut)	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51	0.50	0.46	0.43	0.48

NA = Not Applicable

[0065] Fig. 1 is a chart of the 149°C (300°F) to 371°C (700°F) cut distillate selectivity of Catalysts A-I plotted versus the relative catalyst activity expressed in terms of reactor temperature above the reference temperature required to achieve 65 wt-% net conversion of the VGO to the total distillate cut. Catalysts A-F (squares) show more total distillate selectivity at a given relative activity than Catalysts G-I (diamonds).

[0066] Fig. 2 is a chart of the weight ratio of the heavy distillate cut selectivity to the light distillate cut selectivity versus the relative activity. Catalysts A-F (squares) show a significantly higher selectivity of heavy distillate relative to light distillate compared to Catalysts G-I (diamonds).

CLAIMS:

1. A composition of matter comprising a catalyst comprising a hydrogenation component, a beta zeolite having an overall silica to alumina mole ratio of less than 30 and a SF₆ adsorption capacity of at least 28 wt-%, a Y zeolite having a unit cell size from 24.33 to 24.38 angstrom (Y Zeolite II), and a support, wherein the Y Zeolite II has an overall silica to alumina mole ratio of from 5.0 to 11.0, wherein the catalyst contains from 0.5 to 5 wt-% beta zeolite based on the combined weight of the beta zeolite, the Y Zeolite II, and the support on a dried basis, and wherein the catalyst has a weight ratio of the Y Zeolite II to the beta zeolite of from 0.5 to 5 on a dried basis.

2. The composition of claim 1 wherein the Y Zeolite II has a surface area of less than 800 m²/g.

3. The composition of claim 1 wherein the hydrogenation component is selected from the group consisting of molybdenum, tungsten, nickel, cobalt, and the oxides and sulfides thereof.

4. The composition of claim 1 wherein the unit cell size of the Y Zeolite II is a first unit cell size, and the catalyst comprises an additional Y zeolite (Y Zeolite I) having a second unit cell size of from 24.25 to 24.32 angstrom and at least 0.04 angstrom smaller than the first unit cell size.

5. The composition of claim 1 wherein the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) partially ammonium exchanging a sodium Y zeolite;
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor;
- c) ammonium exchanging the zeolite resulting from step (b); and
- d) calcining the zeolite resulting from step (c) in the presence of water vapor.

6. The composition of claim 1 wherein the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) partially ammonium exchanging a sodium Y zeolite;
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor;
- c) contacting the zeolite resulting from step (b) with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution; and
- d) calcining the zeolite resulting from step (c) in the presence of water vapor.

38

7. The composition of claim 1 wherein the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

a) contacting a sodium Y zeolite with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution; and

5 b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor.

8. The composition of claim 1 wherein the Y Zeolite II has a unit cell size of from 24.34 to 24.36 angstrom.

9. The composition of claim 1 wherein the weight ratio of the Y Zeolite II to the beta zeolite is from 0.5 to 2.0 on a dried basis.

10 10. A process for hydrocracking a hydrocarbon feedstock which comprises contacting the feedstock at a temperature from 232°C to 454°C and at a pressure from 5171 kPa(g) to 24132 kPa(g) in the presence of hydrogen with any of the catalyst compositions of the preceding claims.

1/2

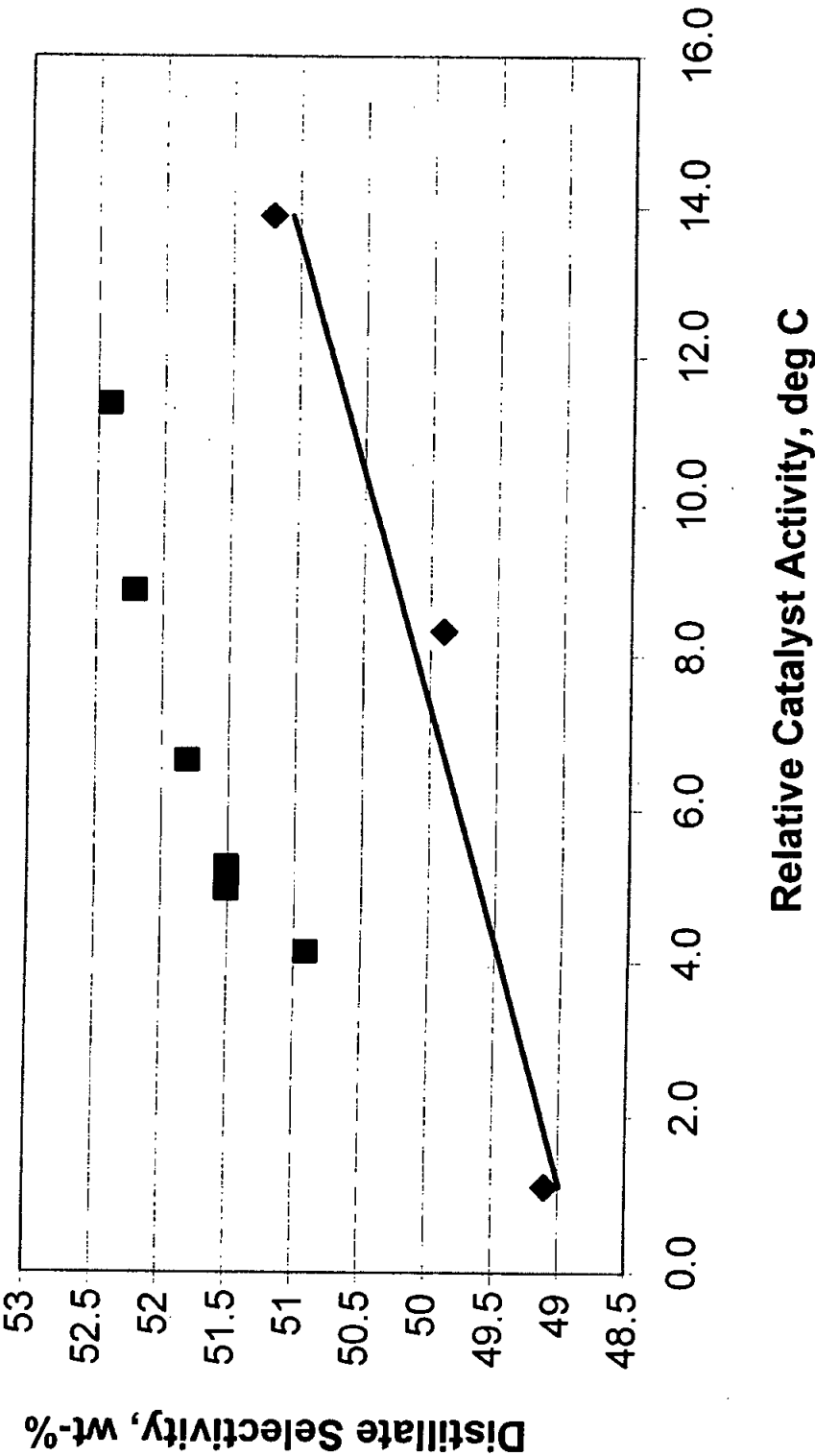


FIG. 1

39

2/2

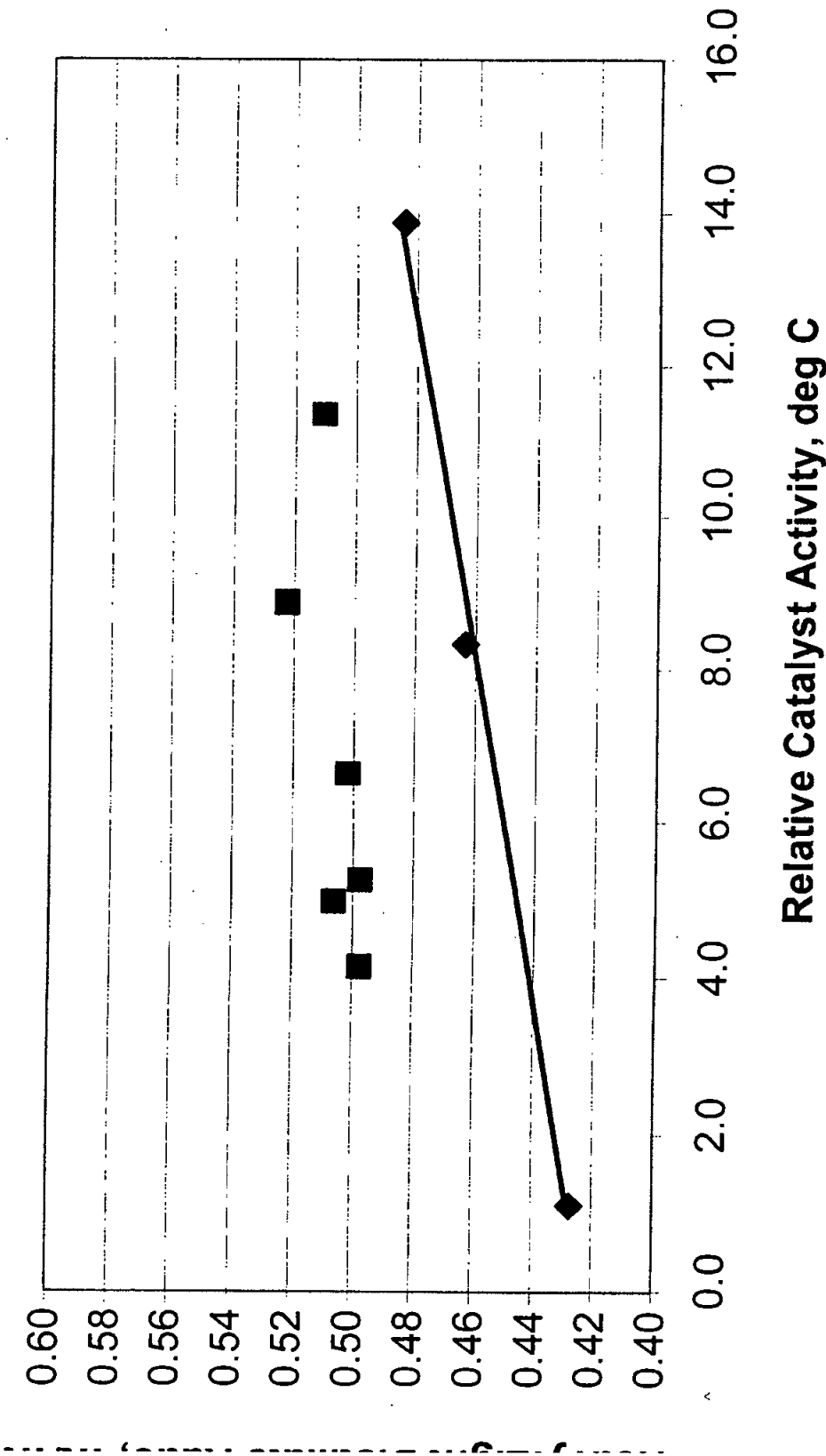


FIG. 2

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA SEGÚN EL TRATADO DE COOPERACIÓN INTERNACIONAL EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de Propiedad Intelectual
Oficina Internacional



(43) Fecha de Publicación Internacional
24 de Enero de 2008 (24.01.2008)

(10) Número de Publicación Internacional
PCT
WO 2008/011289 A3

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C10G 11/02 (2006.01), B01J 29/00 (2006.01)

(21) No. Solicitud Internacional: PCT/US2007/073043

(22) Fecha de Presentación Internacional:
9 de Julio de 2007 (09.07.2007)

(25) Idioma de Presentación: Inglés

(26) Idioma de Publicación: Inglés

(30) Datos relativos a la Prioridad:
11/457,828 17 de julio de 2006 (17.07.2006) US

(71) Solicitante (para todos los países destinatarios con excepción de US): UOP LLC [US/US]; James C. Paschall, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017 (US).

(72) Inventores, e

(75) Inventores/Solicitantes (para US únicamente): WANG, Publicado:
Li [US/US]; Uop Llc, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017 - 5017 (US).

(74) Representante Común: UOP LLC; James C. Paschall, 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, IL 60017-5017 (US).

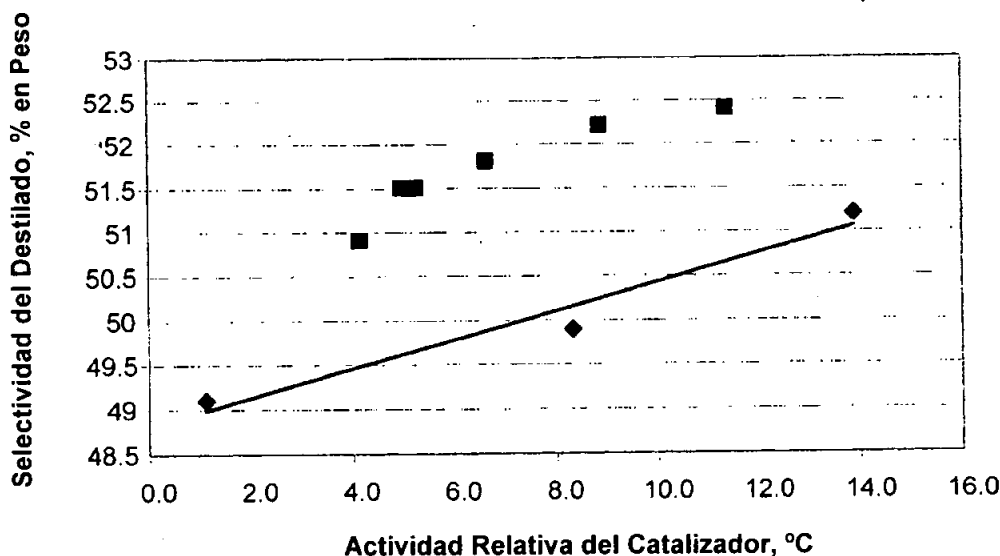
(81) Países designados (a menos que se indique lo contrario para cada clase de protección disponible):
AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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) Países designados (a menos que se indique lo contrario para cada clase de protección disponible):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europea (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).

(88) Fecha de publicación del informe de búsqueda internacional:

20 de marzo de 2008

(54) Título: CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO



(57) Extracto: Selectividad incrementada de un destilado intermedio y/o actividad incrementada de un catalizador se obtienen en un proceso de hidrocrackeo mediante el uso de un catalizador que contiene una zeolita Beta y una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria de 24.33 a 24.38 angstrom. El catalizador puede contener igualmente una zeolita-Y adicional con un tamaño de celda unitaria de desde 24.25 a 24.32 angstrom.

WO 2008/011289 A3

**CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE
CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO
PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO**

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La invención se refiere a composiciones de catalizador y a su uso en procesos de conversión de hidrocarburos, particularmente craqueo con hidrógeno. Más específicamente la invención se refiere a una composición de catalizador que comprende una zeolita-Y y una zeolita Beta como componentes activos de craqueo. La invención se refiere específicamente a un proceso de craqueo con hidrógeno que produce destilado intermedio.

ARTE PREVIO DE LA INVENCION

[0002] Los refinadores de petróleo producen a menudo productos deseables tales como carburante para turbinas, combustible diesel y otros líquidos de hidrocarburos conocidos como destilados intermedios, así como líquidos de ebullición más baja tales como nafta y gasolina, craqueando con hidrógeno una materia prima de hidrocarburos derivados de petróleo crudo. Igualmente el craqueo con hidrógeno tiene otros resultados benéficos tales como eliminar azufre y nitrógeno de la materia prima mediante tratamiento con hidrógeno. Las materias primas más frecuentemente sometidas a craqueo con hidrógeno son gasóleos y gasóleos pesados, recuperados de petróleo crudo por destilación.

[0003] El craqueo con hidrógeno se lleva generalmente a cabo contactando, en un tanque de reactor apropiado, el gasóleo u otra materia prima de hidrocarburos con un catalizador adecuado de craqueo con hidrógeno bajo condiciones apropiadas, incluida una temperatura elevada y una presión elevada y la presencia de hidrógeno, con el fin de obtener un

producto con un punto de ebullición medio total inferior, que contenga una distribución de productos de hidrocarburos deseados por el refinador. Aunque las condiciones de operación en un reactor de craqueo con hidrógeno tienen alguna influencia sobre el rendimiento de los productos, el catalizador de craqueo con hidrógeno es un factor primario en la determinación de tales rendimientos.

[0004] Los catalizadores de craqueo con hidrógeno están sujetos a clasificación inicial sobre la base de la naturaleza del componente de craqueo predominante del catalizador. Esta clasificación divide los catalizadores de craqueo con hidrógeno en los basados en un componente de craqueo amorfo tal como sílice-alúmina y los basados en un componente de craqueo zeolítico, tal como una zeolita Beta o una zeolita-Y. Los catalizadores de craqueo con hidrógeno están igualmente sujetos a clasificación sobre la base de su producto predominante previsto, de los cuales los dos principales productos son nafta y "destilado", un término que en el arte de la refinación por craqueo con hidrógeno se refiere a fracciones derivadas de petróleo destilables con un rango de punto de ebullición superior al de la nafta. Típicamente, el destilado incluye los productos recuperados en una refinería como queroseno y combustible diesel. En la actualidad, el destilado goza de una gran demanda. Por esta razón, los refinadores se han venido centrando en catalizadores de craqueo con hidrógeno que selectivamente produzcan una fracción de destilado.

[0005] Las tres principales propiedades catalíticas por las cuales se evalúa el rendimiento de un catalizador de craqueo con hidrógeno para elaborar destilado son la actividad, la selectividad y la estabilidad. La actividad puede determinarse comparando la temperatura a la cual diferentes catalizadores tienen que utilizarse bajo condiciones de craqueo con hidrógeno, por lo demás constantes, con la misma materia prima con el fin de producir un porcentaje dado, normalmente 65%, de productos que hierven en el rango deseado, por ejemplo, por debajo de 371°C (700°F)

para el destilado. Entre menor sea la temperatura requerida para un catalizador dado, más activo es tal catalizador, en relación con un catalizador que requiere una temperatura más alta. La selectividad de los catalizadores de craqueo con hidrógeno puede determinarse durante la prueba de actividad ya descrita y se mide como un porcentaje de la fracción del producto que hierve en el rango deseado del producto destilado, por ejemplo, desde 149°C (300°F) a 371°C (700°F). La estabilidad es una medida de qué tan bien un catalizador mantiene su actividad durante un período extendido de tiempo, cuando se trata una materia prima dada de hidrocarburos bajo las condiciones de la prueba de actividad. Generalmente la estabilidad se mide en términos del cambio en temperatura requerido por día para mantener una conversión del 65% u otra conversión dada.

[0006] Aunque los catalizadores de craqueo para producir destilado son conocidos y se usan en ambientes comerciales, existe siempre una demanda de nuevos catalizadores de craqueo con hidrógeno con selectividad superior con una actividad dada y/o actividad superior con una selectividad dada para producir destilado.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

[0007] Se ha descubierto que los catalizadores de craqueo con hidrógeno, que contienen una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria o dimensión a_0 de desde 24.33 a 24.38 angstrom (en lo sucesivo, zeolita-Y II) y que contienen una zeolita Beta preferiblemente con una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) menor de 30 y una capacidad de adsorción SF_6 de por lo menos 28 por ciento en peso (en lo sucesivo, % en peso), mejoraron sustancialmente la selectividad con una actividad dada o mejoraron sustancialmente la actividad con una selectividad dada, comparada con otros catalizadores de craqueo con hidrógeno, disponibles actualmente en el comercio para uso en procesos de craqueo con hidrógeno para producir destilado. El catalizador contiene asimismo un componente de

41

hidrogenación metálico tal como níquel, cobalto, tungsteno, molibdeno, o cualquier combinación de los mismos. El catalizador contiene desde 0.5 a 5% en peso de zeolita Beta basado en el peso combinado de la zeolita Beta, la zeolita-Y II y el soporte, sobre una base seca, y el catalizador tiene una relación de peso de la zeolita-Y II a la zeolita Beta de desde 0.5 a 5, sobre una base seca. La zeolita-Y II tiene una relación molar total de sílice a alúmina de desde 5.0 a 11.0. En una incorporación, el catalizador contiene una zeolita-Y adicional y la zeolita-Y II tiene un tamaño de celda unitaria mayor que el de la zeolita adicional.

[0008] Se considera que un catalizador de craqueo con hidrógeno que contiene tal zeolita-Y y tal zeolita Beta es novedoso en el arte.

[0009] Bajo condiciones típicas de craqueo con hidrógeno, incluidas temperatura y presión elevadas y la presencia de hidrógeno, tales catalizadores son altamente efectivos para convertir gasóleo y otras materias primas de hidrocarburos en un producto de punto de ebullición medio inferior y un peso molecular medio menor. En una incorporación, el producto contiene una proporción relativamente grande de componentes que hierven en el rango de destilado que, como se define en esta especificación, es desde 149°C (300°F) a 371°C (700°F).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0010] Fig. 1 es un gráfico de la selectividad del destilado versus la actividad relativa del catalizador para varios catalizadores de craqueo con hidrógeno.

[0011] Fig. 2 es un gráfico de la relación de la selectividad de un destilado pesado a la selectividad de un destilado liviano versus la actividad relativa del catalizador para varios catalizadores de craqueo con hidrógeno.

DIVULGACIÓN DE LA INFORMACIÓN

[0012] Las zeolitas Beta y las zeolitas-Y se han propuesto en combinación como componentes de varios catalizadores diferentes, incluidos catalizadores para craqueo con hidrógeno. Por ejemplo, US-A-5,275,720, US-A-5,279,726 y US-A-5,350,501 describen procesos de craqueo con hidrógeno usando un catalizador que comprende una zeolita Beta y una zeolita-Y. US-A-5,350,501 describe un proceso de craqueo con hidrógeno usando un catalizador que comprende, entre otros componentes, una zeolita Beta y una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria entre 24.25 y 24.35 angstrom y una capacidad de absorción de vapor de agua a una presión parcial de vapor de agua de 4.6 mm y 25°C con menos del 8.0% en peso de la zeolita. US-A1-2004/0152587 describe un catalizador de craqueo con hidrógeno que contiene un portador de arrastre que incluye una zeolita de la estructura de la faujasita con un tamaño de celda unitaria en el rango de desde 24.10 a 24.40 angstrom, una relación volumétrica de sílice a alúmina superior a 12, y un área superficial de por lo menos 850 m²/g, y el catalizador puede contener una segunda zeolita tal como una zeolita Beta, una zeolita ZSM-5, o una zeolita-Y de un tamaño de celda unitaria diferente. Igualmente se han propuesto dos diferentes zeolitas-Y, en combinación, como componentes de varios catalizadores diferentes, incluidos catalizadores para craqueo con hidrógeno, como se describe en US-A-4,661,239 y US-A-4,925,546.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0013] El proceso y la composición divulgados en esta especificación pueden usarse para convertir una materia prima con contenido de compuestos orgánicos en productos, particularmente mediante catálisis ácida, tales como compuestos orgánicos de craqueo con hidrógeno, especialmente hidrocarburos, en un producto de punto de ebullición medio inferior y menor peso molecular medio. La composición, que puede ser un

catalizador y/o un soporte de catalizador, comprende una zeolita Beta y una zeolita-Y II. La composición puede contener asimismo un óxido inorgánico refractario. Cuando se utiliza como un catalizador para craqueo con hidrógeno, la composición contiene una zeolita Beta, una zeolita-Y II, un óxido inorgánico refractario y un componente de hidrogenación.

[0014] El proceso de craqueo con hidrógeno y la composición divulgados en esta especificación se centran en usar un catalizador que contiene una zeolita Beta particular y una zeolita-Y particular. Opcionalmente, la composición puede contener una zeolita-Y adicional. Preferiblemente, la zeolita Beta tiene una relación molar de sílice a alúmina relativamente baja y una capacidad de adsorción de SF₆ relativamente alta. La zeolita-Y II tiene un tamaño de celda unitaria de desde 24.33 a 24.38 angstrom. Cuando la zeolita adicional está presente, la zeolita-Y II tiene un tamaño de celda unitaria mayor que el de la zeolita-Y I. Se ha descubierto que resulta un rendimiento diferente cuando tal zeolita Beta y tales zeolitas-Y se incorporan en catalizadores de craqueo con hidrógeno en esta forma. Comparados con catalizadores que contienen una o dos zeolitas-Y, la selectividad del producto que hierve en el rango del destilado es mayor en una actividad dada, o la actividad es mayor en una selectividad dada del producto que hierve en el rango del destilado.

[0015] La zeolita Beta es bien conocida en el arte como un componente de catalizadores de craqueo con hidrógeno. La zeolita Beta se describe en US-A-3,308,069 y en la Reedición US No. 28341, que se incorporan en esta especificación por referencia en su totalidad. La zeolita Beta que se utiliza en el proceso y la composición divulgados en esta especificación tiene una relación molar de sílice a alúmina de menos de 30 en una incorporación, menos de 25 en otra incorporación, más de 9 y menos de 30 en todavía otra incorporación, más de 9 y menos de 25 en una incorporación adicional, más de 20 y menos de 30 en otra incorporación, o más de 15 y menos de 25 en aún otra incorporación. Tal como se emplea en

esta especificación, a menos que se indique lo contrario, la relación molar de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de una zeolita es la relación molar determinada sobre la base de la cantidad total o conjunta de aluminio y silicio (armazón y no armazón) presente en la zeolita-Y, a veces, se designa en esta especificación como la relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3).

[0016] Usualmente la zeolita Beta se sintetiza a partir de una mezcla de reacción que contiene un agente director de la formación de estructura ("*a templating agent*"). El uso de agentes directores de la formación de estructura para sintetizar una zeolita Beta es bien conocido en el arte. Por ejemplo, US-A-3,308,069 y la Reedición US No. 28341 describen el uso de hidróxido de tetraetilamonio y US-A-5,139,759, que se incorpora en esta especificación por referencia en su totalidad, describe el uso de un ión de tetraetilamonio derivado de la haluro de tetraetilamonio correspondiente. Otro método estándar de preparar zeolita Beta se describe en el libro titulado Verified Synthesis of Zeolitic Materials, by H. Robson (editor) and K. P. Lillerud (XRD Patterns), second revised edition, ISBN 0-444-50703-5, Elsevier, 2001. Se cree que la elección de un agente director de la formación de estructura particular no es crítica para el éxito del proceso divulgado en esta especificación. En una incorporación la zeolita Beta se calcina en aire con una temperatura de desde 500 a 700°C (932 a 1292°F) durante un tiempo suficiente para eliminar el agente director de la formación de estructura de la zeolita Beta. La calcinación para eliminar el agente director de la formación de estructura puede hacerse antes o después que la zeolita Beta se combina con el soporte y/o el componente de hidrogenación. Aunque se cree que el agente director de la formación de estructura podría eliminarse con temperaturas de calcinación superiores a 700°C (1292°F), temperaturas de calcinación muy altas podrían disminuir significativamente la capacidad de adsorción de SF_6 de la zeolita Beta. Por esta razón se cree que deben evitarse las temperaturas de calcinación superiores a 750°C (1382°F) para eliminar el agente director de la

formación de estructura cuando se prepara la zeolita Beta para uso en el proceso divulgado en esta especificación. Es crítico para el proceso divulgado en esta especificación que la capacidad de adsorción de SF₆ de la zeolita Beta sea por lo menos 28% en peso.

[0017] Aunque se sabe que tratar con vapor ("*steaming*") una zeolita tal como una zeolita Beta resulta en cambios a la estructura cristalina actual de la zeolita, las capacidades de la tecnología analítica actual no han hecho posible monitorear exactamente y/o caracterizar estos cambios en términos de detalles estructurales importantes de la zeolita. En su lugar, mediciones de varias propiedades físicas de la zeolita tales como área superficial se emplean como indicadores de los cambios ocurridos y la magnitud de los cambios. Por ejemplo, se cree que una reducción en la capacidad de la zeolita de adsorber hexafluoruro de azufre (SF₆) luego de tratarse con vapor es causada por una reducción en la cristalinidad de la zeolita o en el tamaño o accesibilidad de los microporos de la zeolita. Es, sin embargo, una correlación indirecta de los cambios en la zeolita la que puede ser indeseable, puesto que la capacidad de adsorción de SF₆ en el catalizador usado en el proceso y la composición divulgados en esta especificación es relativamente alta. En incorporaciones del proceso y la composición divulgados en esta especificación, la capacidad de adsorción de SF₆ de la zeolita Beta, si se trata con vapor de agua o no, debe ser por lo menos 28% en peso.

[0018] En consecuencia, la zeolita Beta del proceso y la composición divulgados en esta especificación pueden caracterizarse en términos de adsorción de SF₆. Ésta es una técnica reconocida para la caracterización de materiales microporosos, tales como las zeolitas. Es similar a otras mediciones de la capacidad de adsorción, tales como capacidad hídrica, en que usa diferencias de peso para medir la cantidad de SF₆ adsorbida por una muestra que se ha tratado previamente para estar sustancialmente libre del adsorbato. El SF₆ se emplea en esta prueba ya que, debido a su tamaño y

forma, impide su entrada en poros que tienen un diámetro de menos de 6 angstrom. En consecuencia, puede usarse como una medida del encogimiento de la abertura de poro disponible y el diámetro del poro. Ésta, a su vez, es una medida del efecto del tratamiento con vapor sobre la zeolita. En una descripción simplista de este método de medición, preferiblemente la muestra se seca primero previamente en un vacío a 300°C (572°F) durante una hora, luego se calienta a presión atmosférica en aire a 650°C (1202°F) durante dos horas y, finalmente, se pesa. A continuación se expone al SF₆ durante una hora mientras la muestra se mantiene a una temperatura de 20°C (68°F). La presión de vapor del SF₆ se mantiene a la provista por SF₆ líquido a 400 torr (53.3 kPa (7.7 psi)). La muestra se pesa nuevamente para medir la cantidad de SF₆ adsorbido. La muestra puede suspenderse en una balanza durante estos pasos para facilitarlos.

[0019] En cualquier procedimiento de producción en masa, que implique técnicas tales como tratar con vapor y calentar, existe la posibilidad de que partículas individuales se sometan a diferentes niveles de tratamiento. Por ejemplo, partículas en el fondo de una pila, que se mueven a lo largo de un horno rotatorio, pueden no someterse a la misma atmósfera o temperatura que las partículas que cubren la parte superior de la pila. Este factor tiene que considerarse durante la fabricación e, igualmente, durante el análisis y pruebas del producto terminado. Se recomienda, por lo tanto, que cualquier medida de prueba realizada al material se efectúe en una muestra de compuesto representativa de toda la cantidad del producto terminado para evitar llegar a conclusiones erróneas, debidas a mediciones realizadas en partículas individuales o en una muestra no representativa. Por ejemplo, se toma una medición de la capacidad de adsorción en una muestra de compuesto representativa.

[0020] Aunque el proceso y la composición divulgados en esta especificación pueden utilizar una zeolita Beta que no se ha sometido a un

tratamiento con vapor, el proceso y la composición divulgados en esta especificación pueden emplear igualmente una zeolita Beta que se someta a tratamiento con vapor, siempre que el tratamiento con vapor sea relativamente moderado en comparación con el tratamiento con vapor de una zeolita Beta en la literatura. Bajo las condiciones adecuadas y durante el tiempo apropiado, tratar con vapor una zeolita Beta puede proporcionar un catalizador susceptible de usarse en el proceso y la composición divulgados en esta especificación.

[0021] Tratar zeolitas hidrotérmicamente para uso en catalizadores de craqueo con hidrógeno tiene tanto ventajas como desventajas ("*is a relatively blunt tool*"). Para cualquier zeolita dada, el tratamiento con vapor disminuye la acidez de la zeolita. Cuando la zeolita tratada con vapor se emplea como catalizador de craqueo con hidrógeno, el resultado aparente es que el rendimiento total del destilado aumenta, pero disminuye la actividad del catalizador. Este aparente costo de oportunidad entre rendimiento y actividad ha significado que lograr una actividad elevada implica no tratar la zeolita Beta con vapor, pero a expensas de menores rendimientos de producto. Este aparente costo de oportunidad entre rendimiento y actividad tiene que tomarse en consideración y constituye un límite a la mejora que parece poder obtenerse tratando la zeolita Beta con vapor. Cuando la zeolita Beta tratada con vapor se emplea en los catalizadores divulgados en esta especificación, la mejora en actividad sobre catalizadores que contienen únicamente zeolita-Y quedaría limitada, mientras que la mejora en rendimiento sobre catalizadores de ese tipo se intensificaría aún más.

[0022] Si la zeolita Beta se va a tratar con vapor, tal tratamiento con vapor puede realizarse exitosamente en diferentes modos, estando el método, empleado comercialmente en la actualidad, influenciado con frecuencia en gran medida y, quizá, dictado por el tipo y capacidad del equipo disponible. El tratamiento con vapor puede llevarse a cabo con la zeolita Beta retenida como una masa fija o confinando la zeolita Beta en un

tanque o volteándola mientras se encuentra confinada en un horno rotatorio. Los factores importantes son un tratamiento uniforme de todas las partículas de la zeolita Beta bajo condiciones apropiadas de tiempo, temperatura y concentración de vapor. Por ejemplo, la zeolita Beta no debe ponerse de tal modo que haya una diferencia significativa en la cantidad de vapor que contacta la superficie y el interior de la masa de la zeolita Beta. La zeolita Beta puede tratarse con vapor en una atmósfera con vapor vivo que pase a través del equipo que provea una baja concentración de vapor. Esto puede describirse como ocurriendo con una concentración de vapor de una cantidad positiva menor de 50% molar. Las concentraciones de vapor pueden variar desde 1 a 20% molar o desde 5 a 10% molar, ampliándose las operaciones de laboratorio a pequeña escala a concentraciones más elevada. El tratamiento con vapor puede llevarse a cabo durante un período de tiempo positivo menor o igual a 1 o 2 horas o durante 1 a 2 horas a una temperatura menor o igual a 600°C (1112°F) a presión atmosférica y un contenido positivo de vapor menor o igual a 5% molar. El tratamiento con vapor puede efectuarse durante un período de tiempo positivo menor o igual a 2 horas a una temperatura menor o igual a 650°C (1202°F) a presión atmosférica y un contenido positivo de vapor menor o igual a 10% molar. El contenido de vapor se basa en el peso de los vapores que contactan la zeolita Beta. El tratamiento con vapor a temperaturas superiores a 650°C (1202°F) resulta aparentemente en una zeolita Beta que no es útil en el proceso divulgado en esta especificación, puesto que la capacidad de adsorción de SF₆ de la zeolita Beta resultante es demasiado baja. Pueden emplearse temperaturas inferiores a 650°C (1202°F), y la temperatura de tratamiento con vapor puede ser desde 600°C (1112°F) a 650°C (1202°F), o menos de 600°C (1112°F). Se enseña en el arte que normalmente existe una interacción entre el tiempo y la temperatura del tratamiento con vapor, con un incremento en la temperatura que reduce el tiempo requerido. No obstante, si se hace el tratamiento con vapor, para obtener excelentes resultados parece que puede emplearse un período de tiempo de ½ a 2 horas o de 1 a 1 ½ horas. El método de realizar el tratamiento con vapor a escala

comercial puede ser mediante un horno rotatorio al que se inyecta vapor a un régimen que mantiene una atmósfera de vapor de 10% molar.

[0023] Un procedimiento ejemplar de tratamiento con vapor a escala de laboratorio se realiza con la zeolita mantenida en un tubo de cuarzo de 6.4 cm (2½ pulgadas) en un horno de almejas ("*a clam shell furnace*"). La temperatura del horno se incrementa lentamente por un controlador. Una vez que la temperatura de la zeolita alcanza 150°C (302°F), el vapor generado a partir de agua desionizada, mantenida en un matraz, se deja ingresar al fondo del tubo de cuarzo y ascender. Puede pasarse otro gas al interior del tubo para lograr el contenido deseado de vapor. Si es necesario, el matraz se vuelve a llenar. En el procedimiento ejemplar el tiempo transcurrido entre penetrar el vapor y la zeolita alcanzar 600°C (1112°F) es una hora. Al final del período fijado de vapor, la temperatura en el horno se reduce reiniciando el controlador a 20°C (68°F). Se deja enfriar el horno a 400°C (752°F) (alrededor de 2 horas) y se detiene el flujo de vapor al interior del tubo de cuarzo. Se retira la muestra a 100°C (212°F) se pone en un horno de laboratorio mantenido durante la noche a 110°C (230°F) con una purga de aire.

[0024] La zeolita Beta del proceso y la composición divulgados en esta especificación no se trata con una solución ácida para efectuar la dealuminización. En este aspecto se hace notar que esencialmente toda la zeolita Beta cruda (sintetizada) se expone a un ácido para reducir la concentración de metal alcalino (por ejemplo, sodio), que queda de la síntesis. Este paso en el procedimiento de fabricación de la zeolita Beta no se considera parte del tratamiento de la zeolita Beta fabricada como se describe en esta especificación. En una incorporación, durante los procedimientos de tratamiento y fabricación del catalizador, la zeolita Beta se expone a un ácido únicamente durante actividades incidentales de fabricación tales como peptización durante la formación o durante la impregnación con metales. En otra incorporación, la zeolita Beta no se lava

con ácido después del procedimiento de tratamiento con vapor con el fin de eliminar "desechos" de aluminio de los poros.

[0025] Incluida igualmente en el proceso y la composición divulgados en esta especificación se encuentra una zeolita-Y que tiene un tamaño de celda unitaria de desde 24.33 a 24.38 angstrom. En la presente especificación esta zeolita-Y se denomina a veces zeolita-Y II con el fin de distinguir esta zeolita-Y de una zeolita-Y adicional opcional que tiene un diferente tamaño de celda unitaria y que se describe más adelante. Preferiblemente, la zeolita-Y II tiene un tamaño de celda unitaria de desde 24.34 a 24.36 angstrom. La zeolita-Y II puede tener una relación molar total de sílice a alúmina de desde 5.0 a 12.0 en una incorporación, desde 5.0 a 11.0 en otra incorporación y desde 5.0 a 10.0 en todavía otra incorporación. El proceso y la composición divulgados en esta especificación requieren una zeolita-Y II.

[0026] Opcionalmente y además de la zeolita-Y II, el proceso y la composición divulgados pueden incluir una zeolita-Y adicional, que a veces se designa en esta especificación como zeolita-Y I. La zeolita-Y I tiene un tamaño de celda unitaria diferente del tamaño de celda unitaria de la zeolita-Y II. El tamaño de celda unitaria de zeolita-Y I es preferiblemente por lo menos 0.04 angstrom más pequeño que el tamaño de celda unitaria de zeolita-Y II. El tamaño de celda unitaria de la zeolita-Y I es más preferiblemente desde 24.25 a 24.32 angstrom y, aún más preferiblemente, desde 24.26 a 24.30 angstrom. La zeolita-Y I puede tener una relación molar general de sílice a alúmina de desde 5.0 a 12.0 en una incorporación, desde 5.0 a 11.0 en otra incorporación, y desde 5.0 a 10.0 en todavía otra incorporación.

[0027] La opción de agregar una zeolita-Y I durante el proceso de fabricación les da a los productores de catalizadores la flexibilidad de elaborar productos que satisfacen los requerimientos individuales de los

operadores de unidades de craqueo con hidrógeno. La presencia de la zeolita-Y I en el catalizador cambia las propiedades del catalizador sin la necesidad de cambiar la forma en que se prepara la zeolita-Y II en sí misma o la cantidad de la zeolita-Y II usada en el catalizador. En algunos casos, sin embargo, agregar zeolita-Y I disminuye el requerimiento de la zeolita-Y II, lo cual es una ventaja adicional cuando no se dispone de cantidades suficientes de zeolita-Y II. Los operadores de unidades de craqueo con hidrógeno, especialmente aquellos que producen destilado, pueden emplear catalizadores que contengan las dos, la zeolita-Y I y la zeolita-Y II, como una herramienta para satisfacer sus requerimientos particulares y, a veces, únicos de actividad y selectividad del catalizador de craqueo con hidrógeno.

[0028] El término "zeolita-Y", como se emplea en esta especificación, tiene como finalidad abarcar todas las zeolitas cristalinas que exhiben o bien un patrón esencial de difracción de rayos X en polvo, expuesto en US-A-3,130,007, o bien una zeolita-Y modificada con un patrón de difracción de rayos X en polvo similar a la de US-A-3,130,007 pero con desplazamientos cambiados en cierta forma debido, como observarán los expertos en el arte, a intercambios catiónicos, calcinaciones, etc., que son generalmente necesarios para convertir la zeolita-Y en una forma estable y catalíticamente activa. La zeolita-Y I y la zeolita-Y II son zeolitas-Y modificadas, en comparación con la zeolita-Y enseñada en US-A-3,130,007. Tal como se emplea en esta especificación, tamaño de celda unitaria significa el tamaño de celda unitaria determinado por difracción de rayos X en polvo.

[0029] Las zeolitas-Y empleadas en el proceso y la composición divulgados en esta especificación son zeolitas de poros grandes, con un tamaño de poro efectivo mayor que 7.0 angstrom. Puesto que algunos de los poros de las zeolitas-Y son relativamente grandes, las zeolitas-Y les permiten a las moléculas un acceso relativamente libre a su estructura interna. Los poros de las zeolitas-Y permiten el paso a su interior de

moléculas de benceno y moléculas más grandes, así como el paso desde allí de productos de reacción.

[0030] Un grupo de zeolitas-Y, que pueden usarse en el proceso y la composición divulgados en esta especificación como zeolita-Y I, zeolita-Y II, o ambas, incluye zeolitas que a veces se denominan zeolitas-Y ultra-estables o ultra-hidrofóbicas. La composición y propiedades de este grupo de zeolitas-Y se preparan, en esencia, por un procedimiento de cuatro pasos. Primero, una zeolita-Y en forma de metal alcalino (usualmente sodio) y, típicamente, con un tamaño de celda unitaria de 24.65 angstrom se intercambia catiónicamente con iones de amonio. El paso de intercambio de amonio reduce típicamente el contenido de sodio de la zeolita-Y sódica inicial desde un valor usualmente mayor que 8% en peso, usualmente desde 10 a 13% en peso, calculado como Na_2O , a un valor en el rango desde 0.6 a 5% en peso, calculado como Na_2O . Métodos de llevar a cabo el intercambio iónico son bien conocidos en el arte.

[0031] Segundo, la zeolita-Y del primer paso se calcina en la presencia de vapor de agua. Por ejemplo, la zeolita-Y se calcina en la presencia de por lo menos 1.4 kPa(absoluto) (en lo sucesivo, kPa(a)) (0.2 psi(absoluto) (en lo sucesivo, psi(a))), por lo menos 6.9 kPa(a) (1.0 psi(a)), o a por lo menos 69 kPa(a) (10 psi(a)) de vapor de agua, en tres incorporaciones. En otras dos incorporaciones, la zeolita-Y se calcina en una atmósfera consistente esencialmente de vapor. La zeolita-Y se calcina con el fin de producir un tamaño de celda unitaria en el rango de 24.40 a 24.64 angstrom.

[0032] Tercero, la zeolita-Y del segundo paso se intercambia con amonio una vez más. El segundo intercambio con amonio reduce aún más el contenido de sodio a menos de 0.5% en peso, usualmente menos de 0.3% en peso, calculado como Na_2O .

27

[0033] Cuarto, la zeolita-Y del tercer paso se trata posteriormente con el fin de producir una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria de 24.25 a 24.32 angstrom o, preferiblemente, de 24.26 a 24.30 angstrom, en el caso de una zeolita-Y I. En el caso de una zeolita-Y II, el tratamiento produce una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria de 24.33 a 24.38 angstrom o, preferiblemente, de 24.34 a 24.36 angstrom. La zeolita-Y resultante del cuarto paso tiene una relación molar total de sílice a alúmina de 5.0 a 12.0 en una incorporación, de 5.0 a 11.0 en otra incorporación y, de 5.0 a 10.0, en todavía otra incorporación. El tratamiento del cuarto paso puede comprender cualquiera de las técnicas bien conocidas para desaluminizar zeolitas en general y zeolita-Y ultra-estable en particular, con el fin de obtener el tamaño de celda unitaria deseado y una relación molar total de sílice a alúmina. El cuarto paso de tratamiento puede cambiar el tamaño de celda unitaria y/o la relación molar de estructura de sílice a alúmina, con o sin cambiar la relación molar total de sílice a alúmina. Generalmente, la dealuminización de la zeolita se lleva a cabo por métodos químicos tales como tratamientos con ácidos, por ejemplo, HCl, con haluros volátiles, por ejemplo, SiCl_4 , o con agentes quelantes, tales como ácido etilendiaminatetraacético (EDTA). Otra técnica común es un tratamiento hidrotérmico de la zeolita o bien en vapor puro o bien en mezclas de aire/vapor, preferiblemente tales como calcinar en la presencia de suficiente vapor de agua (por ejemplo, en una atmósfera consistente esencialmente de vapor y, muy preferiblemente, compuesta de vapor) con el fin de producir el tamaño deseado de celda unitaria y relación molar total de sílice a alúmina.

[0034] El procedimiento de preparación ya discutido para zeolitas-Y usadas en el proceso y la composición divulgados en esta especificación difiere del procedimiento para las zeolitas-Y enseñado en US-A-3,929,672 por la adición del cuarto paso de tratamiento. US-A-3,929,672, la cual se incorpora en esta especificación en su totalidad, divulga un método para dealuminizar una zeolita-Y ultra-estable. US-A-3,929,672 enseña un procedimiento de preparación en donde una zeolita-Y sódica se intercambia

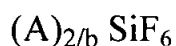
parcialmente con iones de amonio, seguida por calcinación con vapor bajo temperatura controlada y presión parcial de vapor, seguida por todavía otro intercambio de amoníaco ("*yet another ammonia exchange*") y, luego, por un paso de calcinación opcional en una atmósfera seca. Los pasos de intercambio y calcinación con vapor pueden repetirse para lograr el grado deseado de dealuminización y reducción del tamaño de celda unitaria. Las zeolitas de US-A-3,929,672 se conocen bajo la designación Y-84 o LZY-84, disponibles en el comercio de UOP LLC, Des Plaines, Illinois, U.S.A. Las zeolitas Y-84 o LZY-84 pueden producirse por los primeros tres pasos acabados de mencionar pero, opcionalmente, se puede incluir un paso de calcinación posterior en una atmósfera seca, por ejemplo, una calcinación en aire libre de agua y vapor, a 482°C (900°F) o más.

[0035] El procedimiento de preparación discutido anteriormente para las zeolitas-Y usadas en el proceso y la composición divulgados en esta especificación es similar al procedimiento para las zeolitas-Y enseñado en US-A-5,350,501. No obstante, se seleccionan condiciones particulares en el cuarto paso de tratamiento ya discutido, con el fin de producir rangos críticos de tamaño de celda unitaria para la zeolita-Y II y la zeolita-Y I opcional. US-A-5,350,501, la cual se incorpora en esta especificación por referencia en su totalidad, divulga un cuarto paso que implica calcinar la zeolita resultante del tercer paso de tratamiento en la presencia de suficiente vapor de agua (en una atmósfera consistente esencialmente de vapor, o compuesta de vapor), con el fin de proporcionar un tamaño de celda unitaria inferior a 24.40 y, muy preferiblemente, no superior a 24.35 angstrom, y con una capacidad absorbente relativamente baja para el vapor de agua. La zeolita-Y producida por el procedimiento de cuatro pasos enseñado en US-A-5,350,501 es una zeolita UHP-Y, una zeolita-Y ultra-hidrofóbica como se define en US-A-5,350,501. US-A-5,350,501 define zeolitas "UHP-Y" como aluminosilicatos de zeolita que tienen, entre otras propiedades, un tamaño o dimensión de celda unitaria a partir de menos de 24.45 angstrom y una capacidad absorbente para vapor de agua a 25°C y un valor p/p_0 de 0.10 de

58

menos de 10.00% en peso. La zeolita UHP-Y más preferida en US-A-5,350,501 es LZ-10.

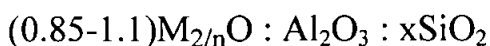
[0036] Otro grupo de zeolitas-Y que pueden usarse en el proceso y la composición divulgados en esta especificación como zeolita-Y I, zeolita-Y II, o ambas, pueden prepararse dealuminizando una zeolita-Y, que tiene una relación molar total de sílice a alúmina inferior a 5 y que se describe en detalle en US-A-4,503,023; US-A-4,597,956 y US-A-4,735,928, las cuales se incorporan en esta especificación por referencia en su totalidad. US-A-4,503,023 divulga otro procedimiento para dealuminizar un zeolita-Y, que implica contactar la zeolita-Y con una solución acuosa de una sal fluorosilicato usando proporciones, temperaturas y condiciones de pH controladas, las cuales impiden la extracción de aluminio sin sustitución de silicio. US-A-4,503,023 expone que la sal fluorosilicato se emplea como el extractor de aluminio y también como la fuente de silicio extraño que se inserta en la estructura de la zeolita Y en lugar del aluminio extraído. Las sales tienen la fórmula general:



en donde A es un catión metálico o no metálico distinto de H^+ con la valencia "b." Los cationes representados por "A" son alquilamonio, NH_4^+ , Mg^{++} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Ba^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} , H^+ , Ca^{++} , Cs^+ , Fe^{++} , Co^{++} , Pb^{++} , Mn^{++} , Rb^+ , Ag^+ , Sr^{++} , Ti^+ y Zn^{++} .

[0037] Un miembro preferido de este grupo es conocido como LZ-210, una malla molecular de aluminosilicato zeolítico, disponible en el comercio de UOP LLC, Des Plaines, Illinois, U.S.A. Las zeolitas LZ-210 y otras zeolitas de este grupo se preparan convenientemente de un material de partida de zeolita-Y. La zeolita LZ-210 tiene una relación molar general de sílice a alúmina desde 5.0 a 12.0 en una incorporación, desde 5.0 a 11.0 en otra incorporación y desde 5.0 a 10.0 en todavía otra incorporación. El tamaño de celda unitaria puede ser preferiblemente desde 24.25 a 24.32

angstrom o, más preferiblemente, desde 24.26 a 24.30 angstrom en el caso de la zeolita-Y I. En el caso de la zeolita-Y II, el tamaño de celda unitaria puede ser desde 24.33 a 24.38 angstrom o, preferiblemente, desde 24.34 a 24.36 angstrom. La clase LZ-210 de zeolitas usadas en el proceso y la composición divulgados en esta especificación tienen una composición expresada en términos de relaciones molares de óxidos como en la siguiente fórmula:



en donde "M" es un catión que tiene la valencia "n" y "x" tiene un valor desde 5.0 a 12.0.

[0038] En general, las zeolitas LZ-210 pueden prepararse dealuminizando zeolitas tipo Y, usando una solución acuosa de una sal fluorosilicato, preferiblemente una solución de hexafluorosilicato de amonio. La dealuminización puede realizarse poniendo una zeolita-Y, normalmente pero no necesariamente una zeolita-Y intercambiada con amonio, en un medio de reacción acuoso tal como una solución acuosa de acetato de amonio, y agregando lentamente una solución acuosa de fluorosilicato de amonio. Una vez se permite avanzar la reacción, se produce una zeolita que tiene una relación molar total incrementada de sílice a alúmina. La magnitud del aumento depende, por lo menos en parte, de la cantidad de solución de fluorosilicato contactada con la zeolita y del tiempo de reacción permitido. Normalmente, un tiempo de reacción de entre 10 y 24 horas es suficiente para que se logre el equilibrio. El producto sólido resultante, el cual puede separarse del medio de reacción acuoso por técnicas de filtración convencionales, es una forma de la zeolita LZ-210. En algunos casos este producto puede someterse a una calcinación con vapor por métodos bien conocidos en el arte. Por ejemplo, el producto puede contactarse con vapor de agua a una presión parcial de por lo menos 1.4 kPa(a) (0.2 psi(a)) durante un período de entre 1/4 a 3 horas a una temperatura entre 482°C (900°F) y 816°C (1500°F), con el fin de

b2

proporcionar una mayor estabilidad cristalina. En algunos casos el producto de la calcinación con vapor puede someterse a un intercambio de amonio por métodos bien conocidos en el arte. Por ejemplo, el producto puede suspenderse con agua, luego de lo cual se agrega una sal de amonio a la suspensión. La mezcla resultante se calienta típicamente por un período de horas, se filtra y se lava con agua. Métodos de tratar con vapor e intercambiar con amonio la zeolita LZ-210 se describen en US-A-4,503,023; US-A-4,735,928 y US-A-5,275,720.

[0039] La zeolita-Y I opcional elaborada por los procedimientos de preparación ya discutidos y usada en el proceso y la composición divulgados en esta especificación tiene el patrón esencial de difracción de rayos X en polvo de la zeolita-Y y un tamaño o dimensión de celda unitaria a_0 preferiblemente de desde 24.25 a 24.32 angstrom, más preferiblemente desde 24.26 a 24.30 angstrom. La zeolita-Y II elaborada por los procedimientos de preparación ya discutidos y usada en el proceso y la composición divulgados en esta especificación tiene el patrón esencial de difracción de rayos X en polvo de la zeolita-Y y un tamaño o dimensión de celda unitaria a_0 de desde 24.33 a 24.38 angstrom, preferiblemente desde 24.34 a 24.36 angstrom. La zeolita-Y I, la zeolita-Y II, o ambas, pueden tener una relación molar total de sílice a alúmina de desde 5.0 a 12.0 en una incorporación, desde 5.0 a 11.0 en otra incorporación y desde 5.0 a 10.0 en todavía otra incorporación. La zeolita-Y I y/o la zeolita-Y II pueden tener un área superficial (BET) de por lo menos 500 m²/g, menor de 800 m²/g, a menudo menor de 700 m²/g y, típicamente, desde 500 a 650 m²/g.

[0040] Otro método de incrementar la estabilidad y/o acidez de las zeolitas-Y es intercambiando la zeolita-Y con cationes de metal polivalente, tales como cationes con contenido de tierras raras, cationes de magnesio o cationes de calcio, o una combinación de iones de amonio y cationes de metal polivalente, disminuyendo en esa forma el contenido de sodio hasta que sea tan bajo como los valores descritos anteriormente, luego de los

pasos primero y segundo de intercambio de amonio. Métodos de llevar a cabo el intercambio iónico son bien conocidos en el arte.

[0041] El catalizador empleado en el proceso divulgado en esta especificación está previsto principalmente para uso como catalizador de reemplazo en unidades comerciales existentes de craqueo con hidrógeno. Por lo tanto, su tamaño y forma son preferiblemente similares a los de los catalizadores comerciales convencionales. Se fabrica preferiblemente en la forma de un extrudado cilíndrico con un diámetro de desde 0.8-3.2 mm (1/32 - 1/8 pulgadas). No obstante, el catalizador puede elaborarse en cualquier otra forma deseada tal como una esfera o bolita. El extrudado puede estar en formas distintas de un cilindro, tal como la forma tri-lobular bien conocida, u otra forma que posea ventajas en términos de distancia de difusión reducida o caída de presión.

[0042] Los catalizadores comerciales de craqueo con hidrógeno contienen un número de materiales no zeolíticos. Esto por varias razones tales como resistencia, costo, porosidad y rendimiento de las partículas. En consecuencia, los demás componentes del catalizador hacen aportes positivos al catalizador total, si bien no como componentes activos de craqueo. Estos otros componentes se designan en esta especificación como el soporte. Algunos componentes tradicionales del soporte tales como sílice-alúmina contribuyen normalmente en cierta medida a la capacidad de craqueo del catalizador. En incorporaciones del proceso y la composición divulgados en esta especificación, el catalizador incluye un contenido relativamente pequeño de zeolita Beta. El catalizador contiene desde 0.5 a 5% en peso, preferiblemente desde 0.7 a 2.6% en peso, de zeolita Beta basado en el peso combinado de la zeolita Beta, la zeolita-Y I (si la hubiere), la zeolita Y II y el soporte, todos sobre una base seca. Tal como se emplea en esta especificación, el peso sobre una base seca se considera como el peso luego de calentar en aire seco a 500°C (932°F) durante 6 horas. El catalizador tiene una relación de peso de la zeolita-Y a la zeolita

Beta de desde 0.5 a 5, preferiblemente desde 0.5 a 2.0, sobre una base seca. Cuando la zeolita-Y I opcional está presente, el catalizador tiene una relación de peso de la zeolita-Y I a la zeolita-Y II de desde 1.5 a 8, preferiblemente desde 2 a 6.5, sobre una base seca. Cuando la zeolita-Y I opcional está presente, el catalizador contiene desde más de 5% en peso hasta máximo 15% en peso, de la zeolita-Y I y la zeolita-Y II, basado en el peso combinado de la zeolita Beta, la zeolita-Y I, la zeolita-Y II y el soporte, todos sobre una base seca.

[0043] El resto de la partícula del catalizador, además del material zeolítico, puede estar compuesto principalmente por materiales convencionales de craqueo con hidrógeno tales como alúmina y/o sílice-alúmina. La presencia de sílice-alúmina ayuda a lograr las características de rendimiento deseadas del catalizador. En una incorporación el catalizador contiene por lo menos 25% en peso de alúmina y por lo menos 25% en peso de sílice-alúmina, ambos basados en el peso combinado de las zeolitas y el soporte, todos sobre una base seca. En otra incorporación, el contenido de sílice-alúmina del catalizador es superior al 40% en peso y el contenido de alúmina del catalizador es superior al 20% en peso, ambos basados en el peso combinado de las zeolitas y el soporte, todos sobre una base seca. Sin embargo, se cree que el contenido de alúmina funciona únicamente como un ligante y que no es un componente activo de craqueo. El soporte del catalizador puede contener más del 50% en peso de sílice-alúmina o más del 50% en peso de alúmina, basado en el peso del soporte sobre una base seca. Cantidades aproximadamente iguales de sílice-alúmina y alúmina se usan en una incorporación. Otros materiales refractarios inorgánicos, que pueden emplearse como soporte además de sílice-alúmina y alúmina, incluyen por ejemplo sílice, dióxido de zirconio (zirconia), dióxido de titanio (titania), óxido de boro (boria), y dióxido de zirconio (zirconia)-alúmina. Estos materiales de soporte ya mencionados pueden usarse solos o en cualquier combinación.

[0044] Además de la zeolita Beta, la zeolita-Y y otros materiales de soporte, el catalizador en cuestión contiene un componente de hidrogenación metálico. El componente de hidrogenación se provee preferiblemente como uno o más metales base, distribuidos de manera uniforme en la partícula del catalizador. El componente de hidrogenación es uno o más componentes de un elemento de los Grupos 6, 9 y 10 de la tabla periódica. Metales nobles tales como platino y paladio podrían aplicarse, pero los mejores resultados se han obtenido con una combinación de dos metales base. Específicamente, níquel o cobalto se acoplan con tungsteno o molibdeno, respectivamente. La composición preferida del componente de hidrogenación metálico es níquel y molibdeno o níquel y tungsteno. La cantidad de níquel o cobalto es preferiblemente entre 2 y 8% en peso del catalizador terminado. La cantidad de tungsteno o molibdeno es preferiblemente entre 8 y 22% en peso del catalizador terminado. La cantidad total de un componente de hidrogenación metálico base es desde 10 a 30% en peso del catalizador terminado.

[0045] El catalizador del proceso en cuestión puede formularse usando técnicas estándar de la industria. En términos muy generales esto puede resumirse como mezclar la zeolita Beta y la zeolita-Y con los otros componentes de óxido inorgánico y un líquido, tal como agua o un ácido suave, para formar una masa extruible, seguido por la extrusión a través de una placa matriz multi-hueco. El extrudado se recoge y, preferiblemente, se calcina a alta temperatura para endurecer el extrudado. Las partículas extruidas se ciernen entonces por tamaño y se agregan los componentes de hidrogenación como mediante impregnación por inmersión, o la técnica bien conocida de humedad incipiente. Si el catalizador contiene dos metales en el componente de hidrogenación, éstos pueden agregarse en forma consecutiva o simultánea. Las partículas del catalizador pueden calcinarse entre pasos de adición de metal y, nuevamente, después de agregados los metales.

64

[0046] En otra incorporación, puede ser conveniente o preferible combinar el óxido refractario orgánico poroso, la zeolita Beta, la zeolita-Y y un compuesto(s) que contenga el metal(es), pulverizar ("*to comull*") los materiales combinados, extruir posteriormente el material pulverizado y, finalmente, calcinar el material extruido. El pulverizado ("*comulling*") se efectúa con una fuente de metal, tal como heptamolibdato de amonio o metatungstato de amonio, u otra fuente de otro metal, tal como nitrato de níquel o nitrato de cobalto, introduciéndose generalmente ambos compuestos fuente en los materiales combinados en la forma de una solución acuosa o como una sal. Análogamente pueden introducirse otros metales en forma acuosa disuelta, o como una sal. Igualmente, pueden introducirse elementos no metálicos, por ejemplo, fósforo, incorporando un componente soluble, tal como ácidos fosfóricos en la solución acuosa, cuando se usa.

[0047] Todavía otros métodos de preparación se describen en US-A-5,279,726 y US-A-5,350,501, las cuales se incorporan en esta especificación por referencia en su totalidad.

[0048] Los catalizadores preparados por los procedimientos discutidos anteriormente contienen metales de hidrogenación en la forma de óxido. La forma de óxido se convierte generalmente en la forma sulfuro para el craqueo con hidrógeno. Esto puede llevarse a cabo mediante cualquiera de las técnicas bien conocidas para sulfurizar, incluida la técnica de pre-sulfurizar *ex situ* antes de cargar el catalizador en el reactor de craqueo con hidrógeno, pre-sulfurizar luego de cargar el catalizador en el reactor de craqueo con hidrógeno y antes de usar a una temperatura elevada, y sulfurizar *in situ*, es decir, utilizando el catalizador en la forma de óxido para craquear con hidrógeno una materia prima de hidrocarburos, que contiene compuestos de azufre, bajo condiciones de craqueo con hidrógeno, incluidas temperatura y presión elevadas y la presencia de hidrógeno.

[0049] El proceso de craqueo con hidrógeno divulgado en esta especificación se operará en el rango general de condiciones actualmente empleadas comercialmente en procesos de craqueo con hidrógeno. En muchos casos, las condiciones de operación son específicas de la refinería o de la unidad de procesamiento. Es decir, están dictadas en gran parte por la construcción y limitaciones de la unidad existente de craqueo con hidrógeno, las cuales normalmente no pueden modificarse sin gastos significativos, la composición de la alimentación y los productos deseados. La temperatura de entrada del lecho de catalizador debe ser desde 232°C (450°F) a 454°C (850°F), y la presión de entrada debe ser desde 5171 kPa(g) (750 psi(g)) a 24132 kPa(g) (3500 psi(g)) y, típicamente, desde 6895 kPa(g) (1000 psi(g)) a 24132 kPa(g) (3500 psi(g)). La corriente de alimentación se mezcla con suficiente hidrógeno para proporcionar un régimen de circulación de hidrógeno volumétrico por volumen unitario de alimentación de 168 a 1684 normal ltr/ltr medido a 0°C (32°F) y 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a)) (1000 a 10000 pies³ estándar/barril (SCFB) medido a 15.6°C (60°F) y 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a))) y se pasa a uno o más reactores que contienen lechos fijos del catalizador. El hidrógeno se derivará principalmente de una corriente de gas reciclado, que puede pasar a través de equipos de purificación para la eliminación de gases ácidos, si bien esto no es necesario. El gas, rico en hidrógeno, mezclado con la alimentación y, en una incorporación, cualesquiera hidrocarburos reciclados contendrán usualmente por lo menos 75% molar de hidrógeno. Para que el craqueo con hidrógeno produzca destilado, el régimen de alimentación en términos de LHSV estará normalmente en el rango amplio de 0.3 a 3.0 hr⁻¹. Tal como se emplea en esta especificación, LHSV significa velocidad espacial horaria del líquido, la cual se define como el caudal de flujo volumétrico de líquido por hora dividido por el volumen de catalizador, donde el volumen de líquido y el volumen de catalizador están en las mismas unidades volumétricas.

[0050] La alimentación típica al proceso divulgado en esta

especificación es una mezcla de muchos hidrocarburos diferentes y compuestos de ebullición conjunta ("*coboiling compounds*") recuperados por destilación fraccionaria de un petróleo crudo. Normalmente tendrá componentes que hierven a mayor temperatura que el extremo superior del rango de ebullición de 149°C (300°F) a 371°C (700°F), con el fin de producir destilado. A menudo tendrá un rango de punto de ebullición inicial superior a 340°C (644°F) y terminará en una incorporación por debajo de 482°C (900°F); en otra incorporación por debajo de 540°C (1004°F) y, en una tercera incorporación, por debajo de 565°C (1049°F). Tal alimentación derivada de petróleo puede ser una mezcla de corrientes producidas en una refinería tal como gasóleo de destilación atmosférica, gasóleo de coque, gasóleo de destilación directa, gasóleo desasfaltado, gasóleo de vacío, aceite cíclico procedente de CCF. Un gasóleo típico comprende componentes que hierven en el rango de desde 166°C (330°F) a 566°C (1050°F). Alternativamente, la alimentación al proceso divulgado en esta especificación puede ser una fracción única, tal como un gasóleo de vacío pesado. Una fracción típica de gasóleo pesado tiene una proporción sustancial de los componentes hidrocarburos, usualmente por lo menos 80% en peso, que hierven desde 371°C (700°F) a 566°C (1050°F). Mezclas de hidrocarburos sintéticos tales como los recuperados de aceite de esquistos bituminosos o carbón pueden procesarse igualmente en el proceso en cuestión. La alimentación puede someterse a tratamiento con hidrógeno o tratarse mediante extracción con disolvente antes de pasarse al proceso en cuestión para retirar grandes cantidades de azufre, nitrógeno u otros contaminantes, tales como asfaltenos.

[0051] Se espera que el proceso en cuestión convierta una gran porción de la alimentación en hidrocarburos más volátiles tales como hidrocarburos de rango de ebullición de destilado. Las tasas de conversión típicas varían desde 50 a 100 por ciento en volumen (en lo sucesivo, % en volumen) dependiendo en gran medida de la composición de la alimentación. La tasa de conversión está entre desde 60 a 90% en volumen

en una incorporación del proceso divulgado en esta especificación, desde 70 a 90% en volumen en otra incorporación, desde 80 y a 90% en volumen en todavía otra incorporación, y desde 65 a 75% en volumen en aún otra incorporación. El efluente del proceso contendrá efectivamente una amplia variedad de hidrocarburos, que varían desde metano a hidrocarburos de alimentación esencialmente no modificados, los cuales hierven por encima del rango de ebullición de cualquier producto deseado. El efluente del proceso pasa típicamente de un reactor que contiene un catalizador y usualmente se separa por métodos conocidos por una persona de habilidad ordinaria en el arte, incluida la separación de fase o destilación, para generar un producto con cualquier punto de ebullición final deseado. Los hidrocarburos que hierven por encima del punto de ebullición final de cualquier producto deseado se denominan productos no convertidos, incluso si su punto de ebullición se ha reducido en alguna medida en el proceso. La mayoría de los hidrocarburos no convertidos se reciclan a la zona de reacción retirándose un pequeño porcentaje, por ejemplo, 5% en peso como corriente de arrastre. Para producir destilado, por lo menos 30% en peso y, preferiblemente, por lo menos 50% en peso, del efluente hierve por debajo de 371°C (700°F).

[0052] El proceso y la composición divulgados en esta especificación pueden emplearse en los que se denomina en el arte como flujos de proceso de una sola etapa y dos etapas, con o sin previo tratamiento con hidrógeno. Estos términos se emplean como se define e ilustra en el libro titulado *Hydrocracking Science and Technology*, by J. Scherzer and A.J. Gruia, ISBN 0-8247-9760-4, Marcel Dekker Inc., New York, 1996. En un proceso de dos etapas el catalizador en cuestión puede emplearse en la primera o la segunda etapa. El catalizador puede estar precedido por un catalizador de tratamiento con hidrógeno en un reactor separado o puede cargarse en el mismo reactor como un catalizador de tratamiento con hidrógeno o un catalizador diferente de craqueo con hidrógeno. Un catalizador de tratamiento con hidrógeno en línea ascendente puede emplearse como paso

de pre-tratamiento de alimentación o para tratar con hidrógeno materiales reciclados no convertidos. El catalizador de tratamiento con hidrógeno puede emplearse para el propósito específico de tratar con hidrógeno compuestos aromáticos polinucleares (PNA - *polynuclear aromatic*) para promover su conversión en un lecho(s) subsiguiente(s) de catalizador de craqueo con hidrógeno. El catalizador en cuestión puede emplearse asimismo en combinación con un segundo catalizador diferente, tal como un catalizador a base de zeolita-Y, o que tenga componentes de craqueo principalmente amorfos.

[0053] En algunas incorporaciones del proceso divulgado en esta especificación, el catalizador se emplea con una alimentación o en una configuración en que la alimentación, que pasa por el catalizador, es una alimentación cruda o semeja una alimentación cruda. El contenido de azufre del petróleo crudo y, en consecuencia, la alimentación a este proceso varía en gran medida dependiendo de su fuente. Tal como se emplea en esta especificación, una alimentación cruda tiene como finalidad referirse a una alimentación que no se ha tratado con hidrógeno o que todavía contiene compuestos de azufre orgánico, los cuales resultan en un nivel de azufre superior a 1000 ppm en peso, o que aún contiene compuestos de nitrógeno orgánico los cuales resultan en un nivel de nitrógeno superior a 100 ppm en peso (0.01% en peso).

[0054] En otras incorporaciones del proceso divulgado en esta especificación, el catalizador se usa con una alimentación que ha sido tratada con hidrógeno. Las personas de habilidad ordinaria en el arte del procesamiento de hidrocarburos conocen y pueden poner en práctica el tratamiento con hidrógeno de una alimentación cruda para producir una alimentación tratada con hidrógeno destinada a cargarse al proceso divulgado en esta especificación. Aunque el nivel de azufre de la alimentación tratada con hidrógeno puede estar entre 500 y 1000 ppm en peso, el nivel de azufre de la alimentación tratada con hidrógeno es menos

de 500 ppm en peso en una incorporación del proceso divulgado en esta especificación y desde 5 a 500 ppm en peso en otra incorporación. El nivel de nitrógeno de la alimentación tratada con hidrógeno es menor de 100 ppm en peso en una incorporación y desde 1 a 100 ppm en peso en otra incorporación.

[0055] Todas las referencias en esta especificación a los grupos de elementos de la tabla periódica se hacen a the IUPAC "New Notation" on the Periodic Table of the Elements, en la tapa interior del libro titulado CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 80th Edition, 1999-2000. Todas las referencias en esta especificación a área superficial son a áreas superficiales de punto único con una presión parcial de nitrógeno de p/p_0 de 0.03 determinada por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) usando una técnica de adsorción de nitrógeno, como se describe en ASTM D4365-95, Standard Test Method for Determining Micropore Volume and Zeolite Area of a Catalyst, y en el artículo de S. Brunauer et al., J. Am. Chem. Soc, 60(2), 309-319 (1938). Todas las referencias en esta especificación a puntos de ebullición se hacen a puntos de ebullición determinados por ASTM D2887, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. Los métodos ASTM se encuentran disponibles en ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, P.O. Box C700, West Conshohocken, Pennsylvania, U.S.A.

[0056] Los siguientes ejemplos se proveen con fines ilustrativos y no para limitar el proceso y la composición, como se definen en las reivindicaciones.

70

EJEMPLO 1

Muestra 1

[0057] Se preparó una zeolita-Y modificada tratando con vapor una zeolita-Y intercambiada con amonio, comercializada por UOP LLC (Des Plaines, Illinois, USA) y denominada en la literatura como Y-84, la cual tiene un contenido de sodio de menos de 0.2% en peso, calculado como Na_2O . La zeolita-Y modificada resultante se designa en esta especificación como Muestra 1 y tenía una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de 5.0 a 5.5, un tamaño de celda unitaria de 24.28 angstrom y un área superficial de 540 a 640 m^2/g . La Muestra 1, que es un ejemplo de la zeolita-Y I, se designa en la Tabla como Y1.

Muestra AW 1

[0058] Una muestra de la Muestra 1 se lavó con ácido. La zeolita-Y modificada resultante, lavada con ácido, se denomina en esta especificación como Muestra AW 1 y tenía una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de 11.0, un tamaño de celda unitario de 24.28 angstrom y un área superficial de 570 a 750 m^2/g . La Muestra AW 1, que es un ejemplo de la zeolita-Y I, se designa en la Tabla como AW Y1.

Muestra 2

[0059] Se preparó una zeolita-Y modificada en una manera similar a la descrita para la Muestra 1, excepto que las condiciones de tratamiento con vapor fueron diferentes. La zeolita-Y modificada resultante se denomina en esta especificación como Muestra 2 y tenía una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de desde 5.0 a 5.5, un tamaño de celda unitaria de 24.35 angstrom y un área superficial de 630 a 730 m^2/g . La Muestra 2, que es un ejemplo de la zeolita-Y II, se designa en la Tabla

como Y2.

EJEMPLO 2

[0060] Se prepararon ocho catalizadores (A-H) mezclando la Muestra 1, si presente, la Muestra AW, 1 si presente, la Muestra 2, si presente, una zeolita Beta con una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de 23.8 y una capacidad de adsorción de SF_6 de 29% en peso, si presente, sílice-alúmina amorfa y alúmina boehmita Catapal™ C peptizada con HNO_3 en un pulverizador ("*a muller*"). La zeolita Beta, con una relación molar total de sílice a alúmina (SiO_2 a Al_2O_3) de 23.8 y una capacidad de adsorción de SF_6 de 29% en peso, contenía la plantilla usada durante su síntesis o se había calcinado posteriormente en condiciones moderadas para retirar la plantilla ya mencionada. En la Tabla, la zeolita Beta que contiene la plantilla se designa como BETA 1, y la zeolita Beta calcinada se designa como BETA 2. La sílice-alúmina amorfa fue sílice-alúmina CCIC con una composición nominal de 75% en peso de sílice y 25% en peso de alúmina, o sílice-alúmina Siral 40, con una composición nominal de 40% en peso de sílice y 60% en peso de alúmina. La sílice-alúmina CCIC se obtiene de Catalysts & Chemicals Industries Co. Ltd. (CCIC), y la alúmina Catapal C y la sílice-alúmina Siral 40 se obtienen de Sasol Germany GmbH. Las cantidades de estos componentes sobre una base seca en cada catalizador final se relacionan en la Tabla. La mezcla resultante se extruyó en partículas cilíndricas de 1.6 mm (1/16 pulgadas) de diámetro y entre 3.2 mm (1/8 pulgadas) y 12.7 mm (1/2 pulgadas) de largo. Los extrudados húmedos se secaron a 104°C (220°F) durante un mínimo de 4 horas y luego se calcinaron a temperaturas superiores a 550°C (1022°F) durante un mínimo de 90 minutos. Para los catalizadores A-F y H, nitrato de níquel suficiente para proporcionar 4% en peso de níquel (calculado como Ni) en el catalizador final y metatungstato de amonio suficiente para proporcionar 14% en peso de tungsteno (calculado como W) en el catalizador final se agregaron entonces a los extrudados calcinados a humedad incipiente, mientras que para los catalizadores G y H las cantidades correspondientes

fueron 5% en peso de níquel y 17.5% en peso de tungsteno. Los extrudados se secaron entonces hasta obtener un deslizamiento libre ("*were then dried to be free-flowing*") y luego se oxidaron calcinándolos a 500°C (932°F) durante un mínimo de 90 minutos. El catalizador I es un catalizador estándar de craqueo con hidrógeno, que contiene un promedio de 5.5% en peso de níquel y 17.5% en peso de tungsteno. Se cree que las diferencias en contenido de níquel y tungsteno no tienen un efecto significativo sobre los resultados de actividad y selectividad de craqueo con hidrógeno, descritos en estos ejemplos.

EJEMPLO 3

[0061] Cada uno de los nueve catalizadores ya descritos se pre-sulfuró pasando una corriente de gas compuesta de 10% en volumen de H₂S y H₂ de balance a través de un lecho del catalizador a una temperatura inicialmente de 149°C (300°F) y que se aumentó lentamente a 413°C (775°F) y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas.

[0062] Los nueve catalizadores se compararon con respecto a la actividad y la selectividad de craqueo con hidrógeno (es decir, rendimientos del producto) en pruebas simuladas de primera etapa. Específicamente, los nueve catalizadores se examinaron separadamente para craquear con hidrógeno una alimentación de gasóleo de vacío (VGO – *vacuum gas oil*) árabe liviano, tratado con hidrógeno, con una gravedad específica de 0.877 a 15.6°C (60°F) (gravedad API de 30.05°), un punto de ebullición inicial de 107°C (224°F), un punto de ebullición con 5% en peso de 195°C (382°F), un punto de ebullición final de 550°C (1021°F), y un punto de ebullición con 50% en peso de 24°C (795°F), con ebullición con 13% en peso por debajo de 288°C (550°F) y ebullición con 26% en peso por debajo de 371°C (700°F).

[0063] Cada catalizador se examinó con respecto a operación

simulada de primera etapa pasando la materia prima a través de un reactor de tamaño de laboratorio con una LHSV de 1.5 hr^{-1} , una presión total de 13786 kPa(g) (2000 psi(g)) y un régimen de alimentación de hidrógeno volumétrico por volumen unitario de alimentación 1684 normal ltr/ltr medido a 0°C (32°F) y 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a)) (10000 SCFB medido a 15.6°C (60°F) y 101.3 kPa(a) (14.7 psi(a))). Se agregó suficiente di-terc-butildisulfuro a la alimentación para proporcionar 2.1% en peso de azufre y, así, simular una atmósfera con contenido de sulfuro de hidrógeno como existe en los reactores comerciales de craqueo con hidrógeno de primera etapa. Adicionalmente, se agregó suficiente ciclohexilamina a la alimentación para proporcionar 780 ppm en peso de nitrógeno y, así, simular una atmósfera con contenido de amoníaco como existe en los reactores comerciales de craqueo con hidrógeno de primera etapa.

[0064] Para las pruebas de craqueo con hidrógeno para producir destilado, las condiciones de temperatura se ajustaron según fuera necesario con el fin de mantener una conversión neta del 65% en peso en materiales que hierven por debajo de 371°C (700°F), durante el transcurso de 100 horas. La conversión neta es el efluente que hierve por debajo de 371°C (700°F) como un porcentaje de la alimentación menos el porcentaje de la alimentación que hierve por debajo de 371°C (700°F). Al final de las 100 horas, se registró la temperatura requerida para mantener la conversión neta del 65% en peso, y se calcularon las actividades y selectividades relativas de cada catalizador. Estos datos se resumen en la Tabla. Los valores de selectividad para cada catalizador fueron destilado total (es decir, 149°C (300°F) a 371°C (700°F)), destilado liviano (es decir, 149°C (300°F) a 288°C (550°F)) y destilado pesado (es decir, 288°C (550°F) a 371°C (700°F)). El valor de actividad relativa para cada catalizador se registra como la diferencia entre la temperatura requerida del catalizador para mantener la conversión neta del 65% en peso y una temperatura de referencia, que fue la misma para todos los nueve catalizadores. Entre más bajo el valor de la actividad relativa, más activo es el catalizador.

Designación del Catalizador	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Composición, % en peso de zeolita y soporte									
Zeolitas	5.4	6.1	7.2	10.0	6.75	8.0	20.0	21.0	10.0
Zeolita-Y	3.2	3.5	6.0	8.5	6.0	6.5	20.0	21.0	10.0
Zeolita Y1	--	--	4.5	7.0	--	--	20.0	12.0	10.0
Zeolita AW Y1	--	--	--	--	5.0	5.0	--	--	--
Zeolita Y2	3.2	3.5	1.5	1.5	1.0	1.5	--	9.0	--
Zeolita BETA	2.2	2.6	1.2	1.5	0.75	1.5	--	--	--
Zeolita BETA 1	2.2	2.6	1.2	1.5	--	--	--	--	--
Zeolita BETA 2	--	--	--	--	0.75	1.5	--	--	--
Soporte	94.6	93.9	92.8	90.0	93.25	92.0	80.0	79.0	90.0
Sílice-alúmina CCIC	--	60.0	60.0	60.0	60.0	60	50.0	50.0	43.5
Sílice-alúmina Siral 40	70.0	--	--	--	--	--	--	--	--
Alúmina	24.6	33.9	32.8	30.0	33.25	32.0	30.0	29.0	46.5
Relaciones de Zeolita									
Y2:BETA	1.5	1.3	1.3	1.0	1.3	1.0	NA	NA	NA
(Y1 + AW Y1 + Y2) : BETA	1.5	1.3	5.0	5.7	8.0	4.3	NA	NA	NA
(Y1 + AW Y1):Y2	NA	NA	3.0	4.7	5.0	3.3	NA	1.3	NA
Fracción 149°C (300°F) a 371°C (700°F)									
Actividad Relativa, °C (°F)	+5.0 (+9.0)	+4.2 (+7.5)	+8.9 (+16)	+5.3 (+9.5)	+11.4 (+20.5)	+6.7 (+12)	+8.3 (+15)	+1.1 (+2.0)	+13.9 (+25)
Rendimiento, % en peso	51.5	50.9	52.2	51.5	52.4	51.8	49.9	49.1	51.2
Rendimiento de la fracción 149°C (300°F) a 288°C (550°F), % en peso	34.2	34	34.3	34.4	34.7	34.5	34.1	34.4	34.5
Rendimiento de la fracción 288°C (550°F) a 371°C (700°F), % en peso	17.3	16.9	17.9	17.1	17.7	17.3	15.8	14.7	16.7
Relación de rendimiento: fracción 288°C a 371°C : (fracción 149°C a 288°C)	0.51	0.50	0.52	0.50	0.51	0.50	0.46	0.43	0.48

NA = No Aplicable

[0065] Fig. 1 es un gráfico de la selectividad del destilado de fracción 149°C (300°F) a 371°C (700°F) de los catalizadores A-I trazada versus la actividad relativa del catalizador, expresada en términos de la temperatura del reactor por encima de la temperatura de referencia requerida para lograr una conversión neta del 65% en peso del VGO en la fracción de destilado total. Los catalizadores A-F (cuadrados) muestran más selectividad de destilado total con una actividad relativa dada que los catalizadores G-I (rombos).

[0066] Fig. 2 es un gráfico de la relación de peso de la selectividad de la fracción de destilado pesado a la selectividad de la fracción de destilado liviano versus la actividad relativa. Los catalizadores A-F (cuadrados) muestran una selectividad significativamente mayor del destilado pesado con respecto al destilado liviano, comparada con los catalizadores G-I (rombos).

REIVINDICACIONES:

1. Una composición de material que contiene un catalizador conformado por un componente de hidrogenación, una zeolita Beta con una relación molar total de sílice a alúmina menor de 30 y una capacidad de adsorción de SF₆ de por lo menos 28% en peso, una zeolita-Y con un tamaño de celda unitaria desde 24.33 a 24.38 angstrom (Zeolita-Y II) y un soporte, en donde la zeolita-Y II tiene una relación molar total de sílice a alúmina de desde 5.0 a 11.0, en donde el catalizador contiene desde 0.5 a 5% en peso de zeolita Beta basado en el peso combinado de la zeolita Beta, la zeolita-Y II y el soporte sobre una base seca, y en donde el catalizador tiene una relación de peso de la zeolita-Y II a la zeolita Beta de desde 0.5 a 5 sobre una base seca.
2. La composición de la reivindicación 1 en donde la zeolita-Y II tiene un área superficial menor de 800 m²/g.
3. La composición de la reivindicación 1 en donde el componente de hidrogenación se selecciona del grupo conformado por molibdeno, tungsteno, níquel, cobalto y los óxidos y sulfuros de los mismos.
4. La composición de la reivindicación 1 en donde el tamaño de celda unitaria de la zeolita-Y II es un primer tamaño de celda unitaria, y el catalizador contiene una zeolita-Y adicional (Zeolita-Y I) con un segundo tamaño de celda unitaria de desde 24.25 a 24.32 angstrom y por lo menos 0.04 angstrom más pequeño que el primer tamaño de celda unitaria.
5. La composición de la reivindicación 1 en donde la zeolita-Y II se prepara por un proceso que comprende los pasos de:
 - a) intercambiar parcialmente con amonio una zeolita-Y sódica;
 - b) calcinar la zeolita resultante del paso (a) en la presencia de vapor de agua;

- c) intercambiar con amonio la zeolita resultante del paso (b); y
- d) calcinar la zeolita resultante del paso (c) en la presencia de vapor de agua.

6. La composición de la reivindicación 1 en donde la zeolita-Y II se prepara por un proceso que comprende los pasos de:

- a) intercambiar parcialmente con amonio una zeolita-Y sódica;
- b) calcinar la zeolita resultante del paso (a) en la presencia de vapor de agua;
- c) contactar la zeolita resultante del paso (b) con una sal fluorosilicato en la forma de una solución acuosa; y
- d) calcinar la zeolita resultante del paso (c) en la presencia de vapor de agua.

7. La composición de la reivindicación 1 en donde la zeolita-Y II se prepara por un proceso que comprende los pasos de:

- a) contactar una zeolita-Y sódica con una sal fluorosilicato en la forma de una solución acuosa; y
- b) calcinar la zeolita resultante del paso (a) en la presencia de vapor de agua.

8. La composición de la reivindicación 1 en donde la zeolita-Y II tiene un tamaño de celda unitaria de desde 24.34 a 24.36 angstrom.

9. La composición de la reivindicación 1 en donde la relación de peso de la zeolita-Y II a la zeolita Beta es desde 0.5 a 2.0 sobre una base seca.

10. Un proceso para craquear con hidrógeno una materia prima de hidrocarburos que comprende contactar la materia prima a una temperatura desde 232°C a 454°C y a una presión desde 5171 kPa(g) a 24132 kPa(g) en la presencia de hidrógeno con la composición de catalizador de cualquiera

72

de las reivindicaciones precedentes.

77

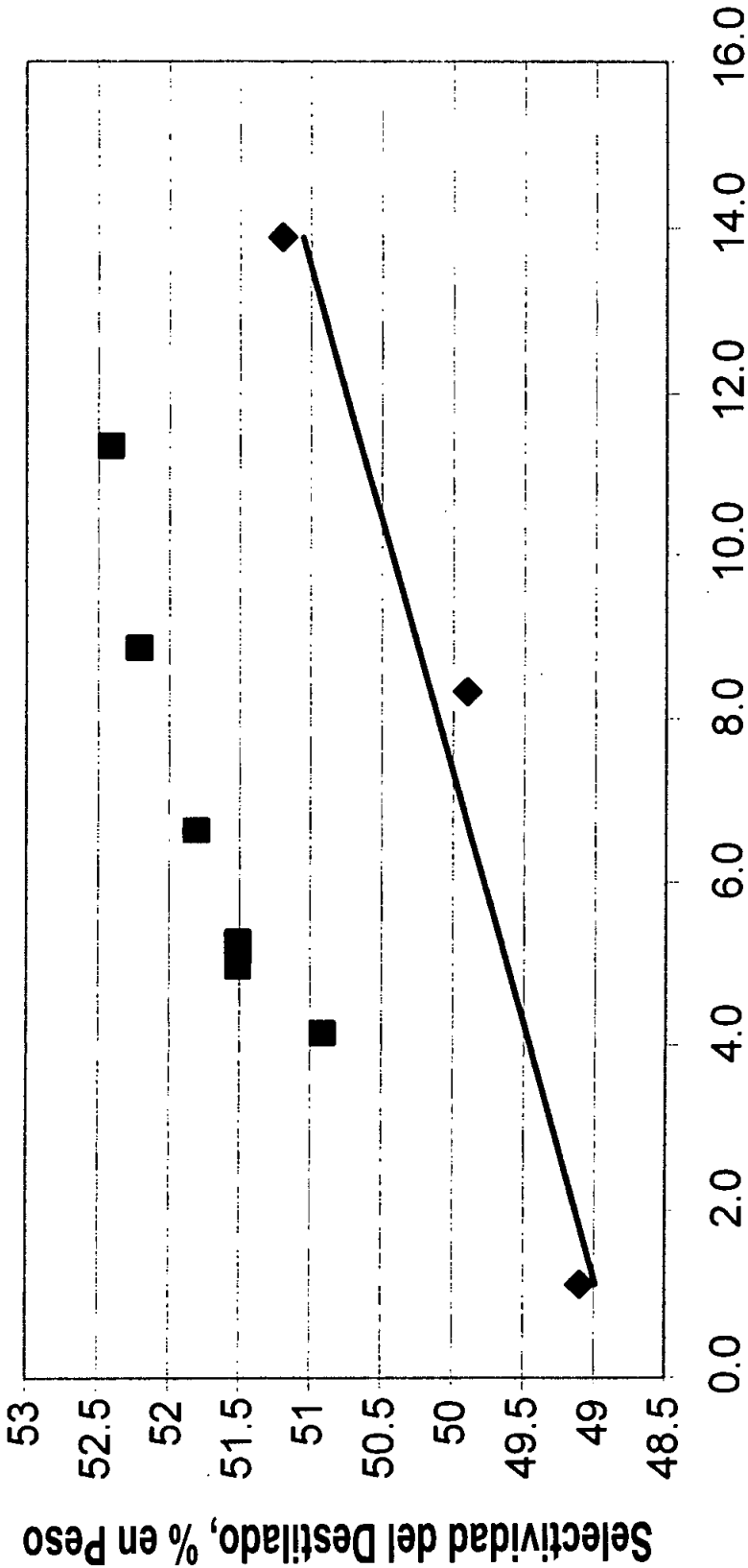


FIG. 1

2

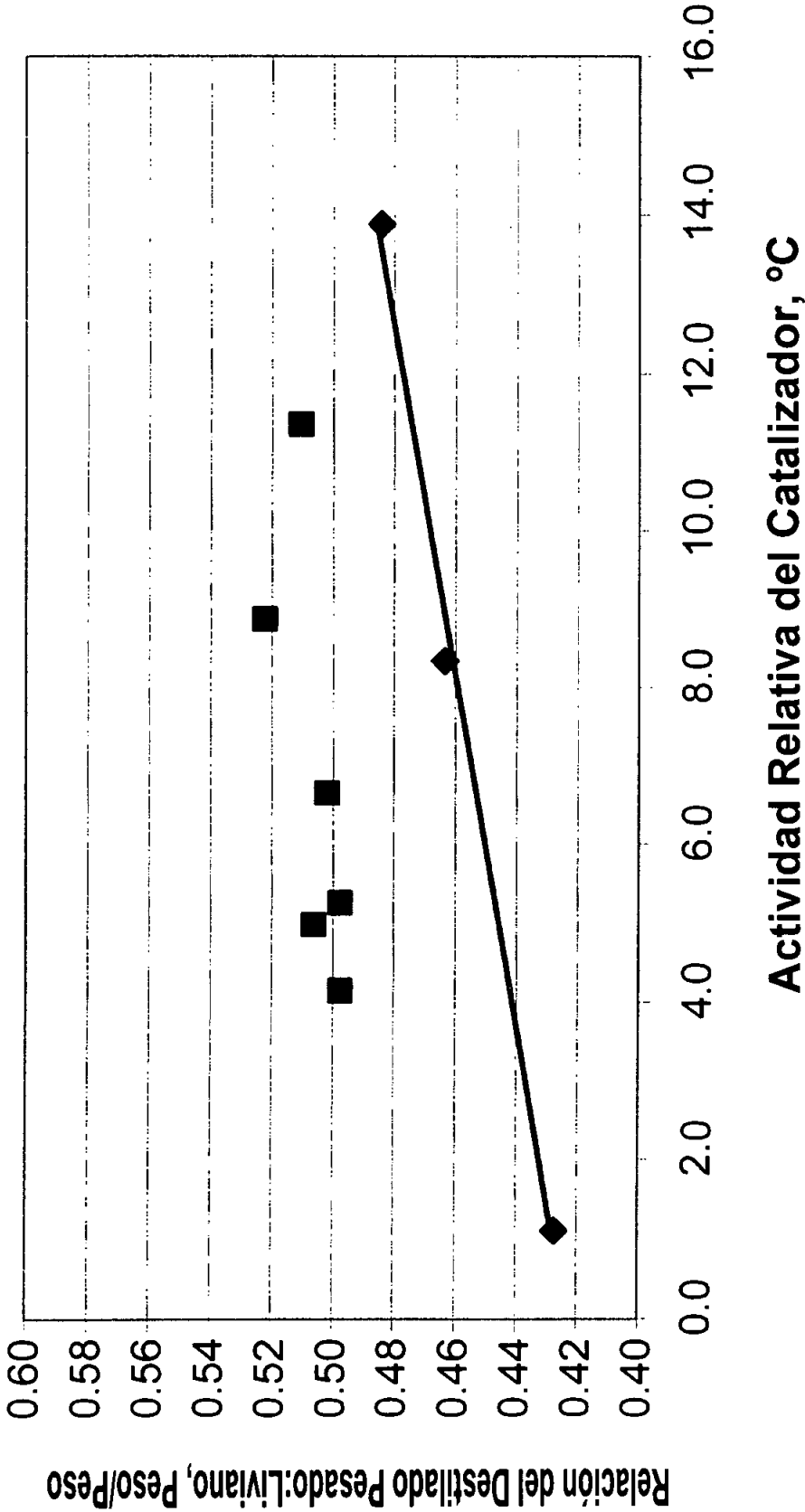


FIG. 2

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 111142	FOR FURTHER ACTION		See item 4 below
International application No. PCT/US2007/073043	International filing date (day/month/year) 09 July 2007 (09.07.2007)	Priority date (day/month/year) 17 July 2006 (17.07.2006)	
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237			
Applicant UOP LLC			

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☐	Box No. VII	Certain defects in the international application
☐	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

	Date of issuance of this report 20 January 2009 (20.01.2009)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Athina Nickitas-Etienne e-mail: pt04.pct@wipo.int

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

To: UOP LLC
James C. Paschall
25 East Algonquin Road
P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017

Date of mailing
(day/month/year)

21 DEC 2007

Applicant's or agent's file reference
111142

FOR FURTHER ACTION

See paragraph 2 below

International application No.

PCT/US 07/73043

International filing date (day/month/year)

09 July 2007 (09.07.2007)

Priority date (day/month/year)

17 July 2006 (17.07.2006)

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

IPC(8) - C10G 11/02; B01J 29/00 (2007.10)

USPC - 208/120.1; 502/60, 502/74, 502/79

Applicant UOP LLC

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US
Mail Stop PCT, Attn: ISA/US
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450
Facsimile No. 571-273-3201

Date of completion of this opinion

20 November 2007 (20.11.2007)

Authorized Officer

Lee W. Young

PCT Helpdesk: 571-272-4300
PCT OSP: 571-272-7774

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No. 27

PCT/US 07/73043

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
- ☒ the international application in the language in which it was filed.
- ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a)).
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:
- a. type of material
- ☐ a sequence listing
- ☐ table(s) related to the sequence listing
- b. format of material
- ☐ on paper
- ☐ in electronic form
- c. time of filing/furnishing
- ☐ contained in the international application as filed
- ☐ filed together with the international application in electronic form
- ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 07/73043

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of:

Box No.V.2 – Citations and Explanations

As per claim 6, see discussion regarding claim 1. In addition, Kasztelan teaches the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) partially ammonium exchanging a sodium Y zeolite (one or more ion exchange operations col 5, in 46-56)
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor (preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48)
- c) contacting the zeolite resulting from step (b) with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution (hydrolyzable compounds such as ammonium fluorosilicate can be used col 5, in 22-35).
- d) calcining the zeolite resulting from step (c) in the presence of water vapor (calcinating final product col 5, in 56-67, preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48).

As per claim 7, see discussion regarding claim 1. In addition, Kasztelan teaches the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) contacting a sodium Y zeolite with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution (hydrolyzable compounds such as ammonium fluorosilicate can be used col 5, in 22-35)
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor (calcinating final product col 5, in 56-67, preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48).

As per claim 10, see discussion regarding claim 1. In addition, Creighton teaches a process for hydrocracking a hydrocarbon feedstock which comprises contacting the feedstock at a temperature from 232 C to 454 C and at a pressure from 5171 kPa(g) to 24132 kPa(g) in the presence of hydrogen (reaction temperature from 250 to 500 C para [0063], process carried out at 4000 kPa to 25000 kPa para [0064]).

Claims 1-10 have industrial applicability as defined by PCT Article 33(4) as the subject matter can be made or used in industry.

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To: UOP LLC
James C. Paschall
25 East Algonquin Road
P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43bis.1)

Applicant's or agent's file reference 111142		Date of mailing (day/month/year) 21 DEC 2007
FOR FURTHER ACTION See paragraph 2 below		
International application No. PCT/US 07/73043	International filing date (day/month/year) 09 July 2007 (09.07.2007)	Priority date (day/month/year) 17 July 2006 (17.07.2006)
International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC IPC(8) - C10G 11/02; B01J 29/00 (2007.10) USPC - 208/120.1; 502/60, 502/74, 502/79		
Applicant UOP LLC		

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☐ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☐ Box No. VIII Certain observations on the international application

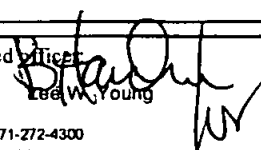
2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Date of completion of this opinion 20 November 2007 (20.11.2007)	Authorized Officer  Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774
---	---	--

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 07/73043

Box No. I Basis of this opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of:
 - ☒ the international application in the language in which it was filed.
 - ☐ a translation of the international application into _____ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the rectification of an obvious mistake authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material
 - ☐ a sequence listing
 - ☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material
 - ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
 - c. time of filing/furnishing
 - ☐ contained in the international application as filed
 - ☐ filed together with the international application in electronic form
 - ☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table(s) relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.

PCT/US 07/73043

Supplemental Box

In case the space in any of the preceding boxes is not sufficient.

Continuation of:

Box No.V.2 -- Citations and Explanations

As per claim 6, see discussion regarding claim 1. In addition, Kasztelan teaches the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) partially ammonium exchanging a sodium Y zeolite (one or more ion exchange operations col 5, in 46-56)
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor (preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48)
- c) contacting the zeolite resulting from step (b) with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution (hydrolyzable compounds such as ammonium fluorosilicate can be used col 5, in 22-35).
- d) calcining the zeolite resulting from step (c) in the presence of water vapor (calcinating final product col 5, in 56-67, preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48).

As per claim 7, see discussion regarding claim 1. In addition, Kasztelan teaches the Y Zeolite II is prepared by a process comprising the steps of:

- a) contacting a sodium Y zeolite with a fluorosilicate salt in the form of an aqueous solution (hydrolyzable compounds such as ammonium fluorosilicate can be used col 5, in 22-35)
- b) calcining the zeolite resulting from step (a) in the presence of water vapor (calcinating final product col 5, in 56-67, preferably calcined, aqueous solution col 6, in 37-48).

As per claim 10, see discussion regarding claim 1. In addition, Creighton teaches a process for hydrocracking a hydrocarbon feedstock which comprises contacting the feedstock at a temperature from 232 C to 454 C and at a pressure from 5171 kPa(g) to 24132 kPa(g) in the presence of hydrogen (reaction temperature from 250 to 500 C para [0063], process carried out at 4000 kPa to 25000 kPa para [0064]).

Claims 1-10 have industrial applicability as defined by PCT Article 33(4) as the subject matter can be made or used in industry.

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

0	For receiving Office use only	
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.018.193 MT/FOP 20070401/0.20.5.9
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	111142
I	Title of Invention	HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	UOP LLC
II-5	Address	James C. Paschall 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	(847) 391-2355
II-9	Facsimile No.	(847) 391-2387
II-10	e-mail	James.Paschall@uop.com
II-11	Applicant's registration No. with the Office	36,887

91

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	WANG, Li
III-1-5	Address	UOP LLC 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence	
	The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	common representative
IV-1-1	Name	UOP LLC
IV-1-2	Address	James C. Paschall 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	(847) 391-2355
IV-1-4	Facsimile No.	(847) 391-2387
IV-1-5	e-mail	James.Paschall@uop.com
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	17 July 2006 (17.07.2006)
VI-1-2	Number	11/457,828
VI-1-3	Country	US
VI-2	Priority document request	
	The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VI-3	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.		
VII-1	International Searching Authority Chosen	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (ISA/US)	
VII-2	Request to use results of earlier search; reference to that search		
VII-2-1	Date	17 July 2006 (17.07.2006)	
VII-2-2	Number	11/457,828	
VII-2-3	Country (or regional Office)	US	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	—	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	—	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	—	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	—	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	—	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	✓
IX-2	Description	25	—
IX-3	Claims	2	—
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	2	—
IX-7	TOTAL	34	

ce9

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	—
IX-11	Copy of general power of attorney	reference no. UOP LLC	—
IX-11	Copy of general power of attorney	reference no. WANG	—
IX-17	PCT-SAFE physical media	—	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
IX-20	Language of filing of the international application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name	UOP LLC	
X-1-2	Name of signatory	James C. Paschall	
X-1-3	Capacity	Agent	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

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

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

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

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

0	For receiving Office use only	PCT/US07/73043
0-1	International Application No.	
0-2	International Filing Date	09 JULY 2007 (09.07.07)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	PCT INTERNATIONAL APPLICATION RO/US
0-4	Form PCT/RO/101 PCT Request	
0-4-1	Prepared Using	PCT-SAFE [EASY mode] Version 3.51.018.193 MT/FOP 20070401/0.20.5.9
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (RO/US)
0-7	Applicant's or agent's file reference	111142
I	Title of Invention	HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE
II	Applicant	
II-1	This person is	applicant only
II-2	Applicant for	all designated States except US
II-4	Name	UOP LLC
II-5	Address	James C. Paschall 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
II-6	State of nationality	US
II-7	State of residence	US
II-8	Telephone No.	(847) 391-2355
II-9	Facsimile No.	(847) 391-2387
II-10	e-mail	James.Paschall@uop.com
II-11	Applicant's registration No. with the Office	36,887

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

III-1	Applicant and/or inventor	
III-1-1	This person is	applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US only
III-1-4	Name (LAST, First)	WANG, Li
III-1-5	Address	UOP LLC 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
III-1-6	State of nationality	US
III-1-7	State of residence	US
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	common representative
IV-1-1	Name	UOP LLC
IV-1-2	Address	James C. Paschall 25 East Algonquin Road P.O. Box 5017 Des Plaines, Illinois 60017-5017 United States of America
IV-1-3	Telephone No.	(847) 391-2355
IV-1-4	Facsimile No.	(847) 391-2387
IV-1-5	e-mail	James.Paschall@uop.com
V	DESIGNATIONS	
V-1	The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the International filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.	
VI-1	Priority claim of earlier national application	
VI-1-1	Filing date	17 July 2006 (17.07.2006)
VI-1-2	Number	11/457,828
VI-1-3	Country	US
VI-2	Priority document request The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1

96

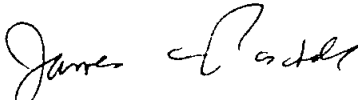
PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

VI-3	Incorporation by reference : where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.		
VII-1	International Searching Authority Chosen	United States Patent and Trademark Office (USPTO) (ISA/US)	
VII-2	Request to use results of earlier search; reference to that search		
VII-2-1	Date	17 July 2006 (17.07.2006)	
VII-2-2	Number	11/457,828	
VII-2-3	Country (or regional Office)	US	
VIII	Declarations	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	-	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	-	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	-	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	-	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	-	
IX	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	4	✓
IX-2	Description	25	-
IX-3	Claims	2	-
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	2	-
IX-7	TOTAL	34	

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION)

	Accompanying Items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	✓	-
IX-11	Copy of general power of attorney	reference no. UOP LLC	-
IX-11	Copy of general power of attorney	reference no. WANG	-
IX-17	PCT-SAFE physical media	-	✓
IX-19	Figure of the drawings which should accompany the abstract	1	
IX-20	Language of filing of the International application	English	
X-1	Signature of applicant, agent or common representative		
X-1-1	Name	UOP LLC	
X-1-2	Name of signatory	James C. Paschall	
X-1-3	Capacity	Agent	

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported International application	09 JULY 2007 (09.07.07)
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/US
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

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



SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by ROSE A. NAGEL
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, MCHENRY COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois
6. JANUARY 6, 2009
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. S09KL10069
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



Jesse White

JESSE WHITE
SECRETARY OF STATE
STATE OF ILLINOIS



UOP LLC
(a Delaware limited liability company)

Certificate of Assistant Secretary

I, Frank S. Molinaro, do hereby certify that I am a duly elected Assistant Secretary – Patent Matters of UOP LLC, a limited liability company of Delaware, United States of America and that:

- 1) the attached is a true copy of the fully executed Assignment dated July 13, 2006, whereby;

Li WANG

inventor of an invention entitled:

**HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES,
AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE**

assigned his/her worldwide interest in said invention, and in an application for Letters Patent of the United States of America for said invention, including all foreign rights to said invention, to UOP LLC, a limited liability company, organized under the laws of the State of Delaware, United States of America, and having its principal office at Des Plaines, Illinois, United States of America;

- 2) that an application for Letters Patent for said invention was filed in the United States of America Patent Office under Application No. 11/457,828 on July 17, 2006;

- 3) that the invention so assigned is the same as the invention in respect of which an application for Letters Patent in **COLOMBIA** has been entitled:

**HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES,
AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE**

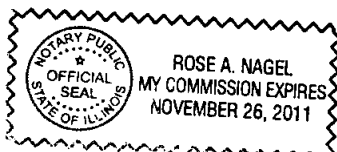
IN WITNESS WHEREOF, I have executed this certificate on behalf of UOP LLC on December 18, 2008.

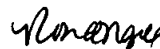


Frank S. Molinaro
Assistant Secretary – Patent Matters

NOTARY ACKNOWLEDGEMENT

This instrument was acknowledged before me in McHenry County, Illinois, U.S.A., on December 18, 2008, by Frank S. Molinaro, Assistant Secretary - Patent Matters of UOP LLC, a limited liability company of Delaware, United States of America.





Notary Public

ASSIGNMENT

☐ U.S. Provisional Application

☒ U.S. Utility Patent Application

Attorney Docket No. 111142

WHEREAS, Li Wang, a citizen of The United States of America, residing in the City of Bloomington, in the County of DuPage, and State of Illinois; and hereinafter referred to as "the inventor" has invented certain new and useful improvements in

HYDROCRACKING CATALYST CONTAINING BETA AND Y ZEOLITES, AND PROCESS FOR ITS USE TO MAKE DISTILLATE

WHEREAS, the inventor(s) hereby authorize and request his/her attorney/agent of record to have inserted on each page (where indicated below) the filing date and application number of said application when known; and

WHEREAS, UOP LLC, a company organized and existing under the laws of the State of Delaware having a principal place of business at Des Plaines, Illinois, is desirous of acquiring an interest in and to said application, the inventions disclosed therein, and the Letters Patent of the United States that may be issued thereon.

NOW, THEREFORE in consideration of the sum of One Dollar (\$1.00) and other good and valuable considerations the receipt of which is hereby acknowledged, said inventor(s) do(does) hereby transfer, set over and assign unto said UOP LLC, its successors and assigns, the entire right, title and interest in, to and under said application; the invention(s) covered thereby; any and all resultant patent or patents thereon; any renewals, reissues, extensions, reexaminations, substitutions, continuations, or divisions thereof, and all foreign rights thereunder including all rights to claim any priority in and to the inventions disclosed therein. Inventor(s) hereby authorize and request the Commissioner of Patents and Trademarks to issue said Letters Patent to said UOP LLC, its successors and assigns.

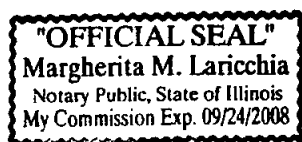
IN WITNESS WHEREOF, the inventor(s) have set his/her signature(s) hereunto on the date specified below.

Li Wang 7-13-06 7-13-06
Li Wang Date Date Executed
Application for Letters Patent

State of Illinois
County of Cook

Before me, on this day, July 13 2006, personally appeared Li Wang, to me personally known, who duly acknowledged the foregoing instrument to be his/her free and voluntary act and deed for the purposes therein expressed.

SEAL



Margherita M. Laricchia
Notary Public

Application No. 457 828 filed 7-17-06

Atty. Docket # 111142

201

TRADUCCION AL ESPAÑOL del Documento de Cesión a **UOP LLC** firmado por los cedentes y el cesionario.

ESTADO DE ILLINOIS

SECRETARIO DE ESTADO

SPRINGFIELD, ILLINOIS

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Julio de 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
ESTE DOCUMENTO PÚBLICO
2. HA SIDO FIRMADO POR ROSE A. NAGEL
3. ACTUANDO EN CAPACIDAD DE NOTARIO PÚBLICO, CONDADO
MCHENRY
4. LLEVA EL SELLO/TIMBRE DEL ESTADO DE ILLINOIS

CERTIFICADO

- | | |
|--|------------------|
| 5. SPRINGFIELD, ILLINOIS | 6. ENERO 6, 2009 |
| 7. POR EL SECRETARIO DE ESTADO, ESTADO DE ILLINOIS | |
| 8. NO. S09KL10069 | |
| 9. SELLO/TIMBRE | 10. FIRMA |

(FIRMA)
JESSE WHITE
SECRETARIO DE ESTADO
ESTADO DE ILLINOIS

Hay un sello que dice:

SELLO DEL ESTADO DE ILLINOIS – AGOSTO 26 DE 1818

102

UOP LLC
(una compañía de responsabilidad limitada de Delaware)

Certificado del Secretario Asistente

Yo, Frank S. Molinaro, certifico que soy un Secretario Asistente debidamente certificado – Asuntos de Patentes de UOP LLC, una compañía de responsabilidad limitada de Delaware, Estados Unidos de América y que:

- 1) El anexo es una copia verdadera de la cesión plenamente perfeccionada fechada el 13 de julio de 2006, donde;

LI WANG

Inventores de la invención titulada:

CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO

cedieron su interés mundial en tal invención, así como el presentar solicitudes de patente en Estados Unidos de América para dicha invención, incluyendo los derechos en el extranjero para tal invención, a UOP LLC, una compañía de responsabilidad limitada, organizada bajo las leyes del Estado de Delaware, Estados Unidos de América, y teniendo su oficina principal en Des Plaines, Illinois, Estados Unidos de América;

- 2) que una solicitud para la patente de dicha invención fue presentada en la Oficina de Patentes de los Estados Unidos de América según expediente N° 11/457,828, el 17 de julio de 2006;
- 3) que la invención así cedida es la misma que la invención respecto de la cual una solicitud para patente en **Colombia** ha sido titulada:

CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO

EN TESTIMONIO DE LO CUAL, yo he ejecutado este certificado en nombre de UOP LLC, el 18 de diciembre de 2008.

Firma _____
Frank S. Molinaro
Secretario Asistente – Asuntos de Patentes

RECONOCIMIENTO NOTARIAL

Este instrumento fue reconocido ante mí en el Condado de Mchenry, Illinois, EE. UU., el 18 de diciembre de 2008, por Frank S. Molinaro, Secretario Asistente – Asuntos de Patentes de UOP LLC, una compañía de responsabilidad limitada de Delaware, Estados Unidos de América.

Firma _____
Notario Público

Hay un sello que dice: NOTARIO PÚBLICO. SELLO OFICIAL. ESTADO DE ILLINOIS.

107

ROSE A. NAGEL. MI COMISIÓN VENCE EL 26 DE NOVIEMBRE DE 2011.

CESIÓN

Solicitud provisional de Patente de EE. UU.
X Patente de Modelo de Utilidad de EE. UU.

Asunto legal N° 111142

CONSIDERANDO QUE Li Wang, ciudadano de los Estados Unidos de América, residente de la Ciudad de Bloomington, en el Condado de DuPage y Estado de Illinois; de aquí en adelante considerado como “el inventor”, ha inventado ciertos mejoramientos útiles y nuevos en

CATALIZADOR DE CRAQUEO CON HIDRÓGENO QUE CONTIENE ZEOLITAS BETA Y ZEOLITAS-Y, Y PROCESO PARA SU USO EN LA ELABORACIÓN DE DESTILADO

CONSIDERANDO QUE el inventor aquí autoriza y requiere que su abogado/agente del expediente el haber insertado en cada página (donde se indica más abajo) la fecha de presentación y el número de la solicitud de dicha presentación cuando se sepa; y

CONSIDERANDO QUE UOP LLC, una compañía organizada y existente según las leyes del Estado de Delaware y cuyo principal lugar de negocios es Des Plaines, Illinois, desea adquirir un interés en y para dicha solicitud, donde se divulgaron las invenciones, y las patentes de los Estados Unidos que pueden ser concedidas.

AHORA, POR TANTO, como contraprestación de la suma de Un Dólar (US \$1,00), y otras buenas y valiosas contraprestaciones, cuyo recibo aquí se reconoce, dichos inventores efectivamente transfieren y ceden a la mencionada UOP LLC, sus sucesores y asignatarios, el derecho total, el título y el interés en, para y bajo tal solicitud; la invención protegida; cualquiera y todas las patentes resultantes a partir de ahí; cualquier renovación, republicación, extensiones, re-exámenes, sustituciones, continuaciones, o divisiones a partir de ahí y todos los derechos extranjeros derivados, incluyendo todos los derechos a reclamar prioridad en y a las invenciones divulgadas a partir de ahí. Los inventores autorizan y solicitan al Comisionado de Patentes y Marcas a expedir dichas patentes a la mencionada UOP LLC, sus sucesores y asignatarios.

COMO TESTIGO DE LO ANTERIOR, el inventor ha puesto su firma abajo en la fecha especificada abajo.

<u>Firma</u>	<u>13-07-06</u>	<u>13-07-06</u>
Li Wang	Fecha	Fecha de ejecución Solicitud de Patente

Estado de Illinois
Condado de Cook

107

Ante mí, este día, 13 de julio de 2006, compareció personalmente **Li Wang**, conocido por mí personalmente, quien debidamente reconoció que el instrumento antecedente fue un acto y escritura libres y voluntarios para los propósitos expresados.

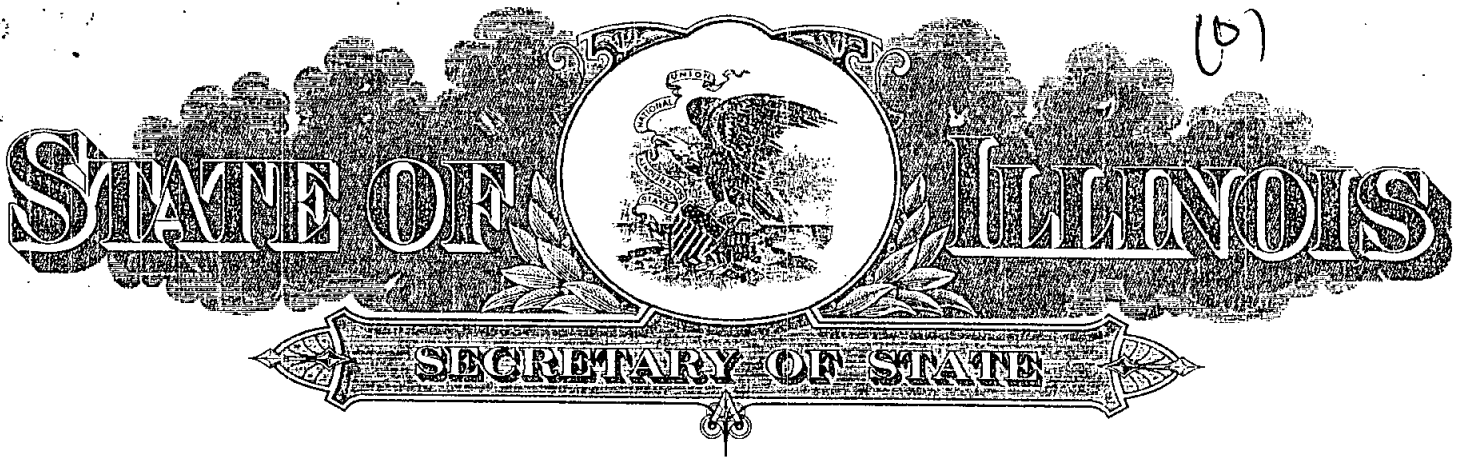
SELLO Hay un sello que dice:

“SELLO OFICIAL”
Margherita M. Laricchia
Notario Público, Estado de Illinois
Mi Comisión vence el 24-09-2008

Firma _____
Notario Público

N° de solicitud: 457028 Presentada 17-07-06

Expediente de abogado #111142



SPRINGFIELD, ILLINOIS

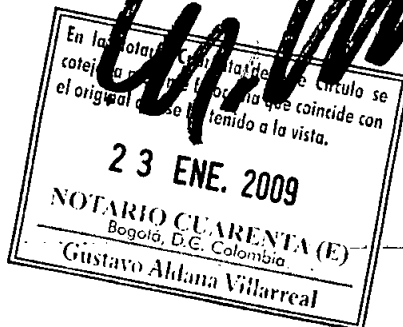
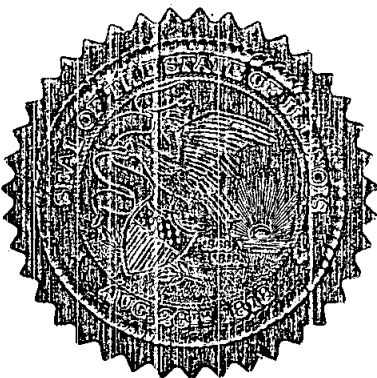
APOSTILLE

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. Country: United States of America
This public document
2. has been signed by LYNNE A. HAYES
3. acting in the capacity of NOTARY PUBLIC, COOK COUNTY
4. bears the seal/stamp of STATE OF ILLINOIS

Certified

5. Springfield, Illinois
6. FEBRUARY 21, 2008
7. by the Secretary of State, State of Illinois
8. No. S08PC10339
9. Seal/Stamp:
10. Signature:



Brigard & Castro
BOGOTA - COLOMBIA

PODER

Yo (nosotros), UOP LLC,

domiciliado(s), 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017,
Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States

Nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **CARLOS H. PALACIO EASTMAN** y/o **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, de Bogotá, Colombia, apoderados verdaderos y legales con poder especial, amplio y suficiente, para recabar de las oficinas y autoridades colombianas administrativas, judiciales y de policía, en cualquier instancia o recurso, la obtención de patentes de invención, registros de marcas, diseños industriales, modelos de utilidad, depósitos de nombres comerciales y enseñanzas, lemas comerciales, nombres comerciales, registros de derechos de autor y contratos sobre los mismos, obtención de certificados de obtentor de variedades vegetales, así como sus prórrogas, renovaciones, anotaciones de traspaso, cambios de nombre y/o domicilio y/o dirección; elaborar, tramitar y registrar contratos de licencia y licencias de cualesquiera clases; intervenir como demandante o como demandado en cualquier instancia y recurso ante cualquier juez, corporación, funcionario público o autoridad en acciones judiciales, administrativas y de policía tales como: oposiciones al registro de marcas; acciones de caducidad, cancelación y nulidad; acciones reivindicatorias, acciones derivadas de la obtención o explotación de licencias; acciones de competencia desleal; demandas penales; acciones de indemnización de perjuicios, reclamos y observaciones a solicitudes de patentes, diseños industriales, modelos de utilidad, en el ejercicio de medidas cautelares y en otras acciones o medidas similares.

A este efecto, lo(s) faculto(amos) para elevar solicitudes, formular descripciones, enmiendas, protestas, declaraciones, oposiciones, cancelaciones, nulidades, apelaciones y reclamos; pagar impuestos, cuotas y gravámenes prescritos por la ley; renunciar o desistir a derechos concedidos o en curso de concesión; recibir toda clase de documentos y valores, dando el descargo respectivo, y, en general, para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al efecto indicado y tomar todas las medidas que creyeran conducentes al resguardo de mis (nuestros intereses), con todas las demás facultades legales necesarias.

Este poder comprende la facultad de ratificar o confirmar en mi (nuestro) nombre lo actuado así como la facultad de desistir, transigir, comprometer, y la de sustituirlo en todo o en parte y revocar sustituciones. Asimismo nombro(amos) a: **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** y/o **CARLOS H. PALACIO EASTMAN** y/o **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciliado(s) en la 7 No. 71-21, Torre B, Piso 4, mis (nuestros) apoderados en Colombia, con facultades para recibir notificaciones y designar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Otorgado y firmado en

hoy de de

Firma

Nombre

Cargo

POWER OF ATTORNEY

I (We), UOP LLC,

domiciled 25 East Algonquin Road, P.O. Box 5017, Des Plaines, Illinois 60017-5017, United States

Hereby appoints **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **CARLOS H. PALACIO EASTMAN** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, of Bogotá, Colombia, my (our) true and lawful attorneys with special, ample and sufficient power to obtain from the Colombian administrative, judicial and police offices and authorities, in any instance, privileges of patents of invention, registration of trademarks, industrial designs and utility models; registration of commercial names, slogans and emblems, registration of copyright and contracts related thereto, certificates of obtainment of vegetables varieties, as well as extensions, renewals and recordal of assignments and changes of name, domicile and address related to the above; to prepare, prosecute and register licenses of any kind; to act as plaintiff or defendant in any instance or recourse, and before any judge, corporation, public official or authority in judicial, administrative and police actions, such as: oppositions to the registration of trademarks; caducity, cancellation and nullity actions; claim actions derived from the obtaining or exploitation of licenses, action of unfair competition; criminal proceedings, actions for payment of damages; claims or observations on patent applications, models, industrial designs and utility models; in the exercise of preventive measures and in other actions or similar proceedings.

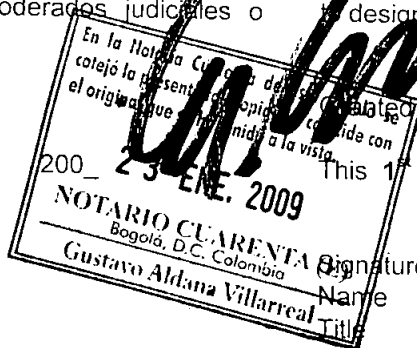
To that effect they hereby empowered to file applications, formulate descriptions, amendments, protests, declarations, oppositions, cancellations, nullities, appeals and claims; to pay taxes, quotas and assessments prescribed by law, renounce or waive the rights granted or in the process of granting; to receive all kinds of documents and valuables, giving the respective release of receipt, and, in general, to take before said authorities the necessary steps to such effect, and any measures that they may deem pertinent to the safeguard of my (our) interest(s) with all the other necessary legal powers.

This power includes the faculty to ratify or confirm desist, settle and compromise on my (our) behalf, and to substitute this power in whole or in part and to revoke substitutions. At the same time I (We) hereby appoint **JUAN PABLO CADENA SARMIENTO** and/or **CARLOS H. PALACIO EASTMAN** and/or **MARTIN E. TORRES CARDOZO**, domiciled in Carrera 7 No. 71-21, Torre B, Piso 4, my (our) attorney(s) in fact with powers to receive notifications and to designate judicial and extrajudicial attorneys.

and signed in Des Plaines, Illinois, U.S.A.

This 1st day February of 2008

Frank S. Molinaro
Assistant Secretary — Patent Matters



CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

Hoy de de personalmente compareció ante mí

a quien conozco, y de quien me consta que firmó el anterior documento, debidamente juramentado declaró y dijo que él (ella) es

de UOP LLC.

Sociedad legalmente constituida para un periodo de duración que aún no ha terminado; que el declarante está autorizado por dicha compañía para conferir este poder; que el sello estampado por él al pie de tal poder, en nombre y representación de la expresada compañía, es el sello oficial de ella; y que el objeto para el cual se confiere este instrumento está comprendido dentro del objeto social de la sociedad.

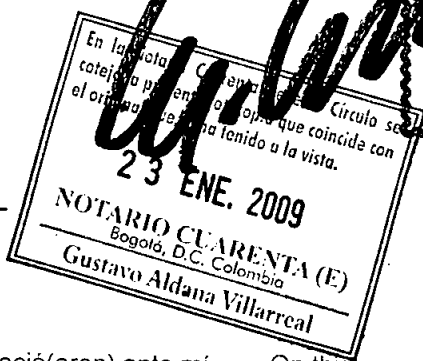
El suscrito Notario hace constar que tuvo a la vista las pruebas de la existencia de la sociedad.

Estado de con fecha

y que quien confiere el presente poder es su representante.

Notario Público (sello)

**CERTIFICADO NOTARIAL
PERSONA NATURAL**



Hoy de de , compareció(eron) ante mí

a quien (es) conozco y me consta que es(son) la(s) persona(s) firmante(s) del documento que precede y quien(es) declara(n) que otorgan el mismo para los fines y propósitos que en él se expresan.

Notario Público (sello)

On this 1st day of February, 2008 personally appeared before me

Frank S. Molinaro

to me known, and known to me to be the person who signed the foregoing instrument who being by me duly sworn did depose and say that he (she) is the

**Assistant Secretary — Patent Matters
of UOP LLC**

Which is legally constituted for a term not yet expired, that deponent is authorized by said Company to confer this Power of Attorney: that the seal affixed hereunto by the deponent in the name and on behalf of said Corporation is the corporate seal thereof; and that the purpose for which this instrument is granted is included within the corporate purpose of company.

The undersigned Notary Public attests that he has seen the documents that prove the existence of the company.

State of Illinois
under date of February 1, 2008

and that he (she) who grants the present power of attorney is its Representative.

Lynne A. Hayes
Public Notary (Seal)



**NOTARIAL CERTIFICATE
NATURAL PERSON**

On this day of of personally appeared before me

who is(are) known to me and who I attest executed the foregoing document and he (they) declared he (they) grant(s) the document for the uses and purposes therein expressed.

Notary Public (Seal)

108

APOSTILLA

(Convención de La Haya del 5 de Julio de 1961)

1. PAÍS: ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA
ESTE DOCUMENTO PÚBLICO
2. HA SIDO FIRMADO POR LYNNE A. HAYES
3. ACTUANDO EN CAPACIDAD DE NOTARIO PÚBLICO, CONDADO COOK
4. LLEVA EL SELLO/TIMBRE DEL ESTADO DE ILLINOIS

CERTIFICADO

5. SPRINGFIELD, ILLINOIS
6. FEBRERO 21, 2008
7. POR EL SECRETARIO DE ESTADO, ESTADO DE ILLINOIS
8. NO. S08PC10339
9. SELLO/TIMBRE
10. FIRMA

(FIRMA)

JESSE WHITE
SECRETARIO DE ESTADO
ESTADO DE ILLINOIS

Hay un sello que dice:

SELLO DEL ESTADO DE ILLINOIS – AGOSTO 26 DE 1848

