



Organización y
Digitalización CSA Ltda

73

Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

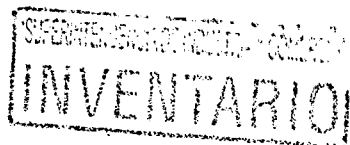


CSA045389

Delegatura de Propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT



SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

07-69604

21. EXPEDIENTE No. _____

54. TÍTULO

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALITICO

QUE TIENEN CONVERSION MEJORADA DE FONDOS

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL _____

71. SOLICITANTE

W.R. GRACE & CO. -CONN.

DOMICILIO

COLUMBIA, MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. APODERADO

EMILIO FERRERO

* C.C. 438.019 de Usaquén

22. BOGOTÁ, D. C., _____



PETITORIO

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-069604- -00000-0000

Fecha: 2009-07-06 16:43:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE IYII Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

FORMULARIO UNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

SOLICITUD DE:

- 1

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

2

SOLICITANTE
(71)

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

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

Domicilio: Columbia,
Maryland,
Estados Unidos de América

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número _____

3

REPRESENTANTE
O APODERADO

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

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐
C.E. ☐ Otro ☐
Cual _____
Número 438.019 T.P 31.929

4

INVENTOR (ES)
(72)

1. **Wu Cheng CHENG**
10308 Paddington Ct.,
Ellicott City,
Maryland 21042,
Estados Unidos de América

3. **Ruizhong HU**
1758 Oakdale Dr.,
Cooksville,
Maryland 21723,
Estados Unidos de América

5. **Xinjin ZHAO**
1731 Cattail Meadows Drive,
Woodbine,
Maryland 21797,
Estados Unidos de América

2. **Kevin John SUTOVICH**
3991 Terrace Drive,
Hampstead,
Maryland 21074,
Estados Unidos de América

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

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2007/024335 Fecha: 21 de noviembre de 2007
Publicación Internacional No. WO 2008/073221 A1 Fecha: 19 de junio de 2008

6

Título (54)

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO QUE TIENEN
CONVERSIÓN MEJORADA DE FONDOS

7

Clasificación Internacional (51) B01J 029/006

8	Prioridad	(33) País de Origen	(32) Fecha	(31) Número de Solicitud
	SI ☒ NO ☐	<u>US</u>	<u>7 de diciembre de 2006</u>	<u>60/873,467</u>

9

Comprobante de pago No.: 09-41,986

Comprobante de pago No.: 09-41,987

Comprobante de pago No.: 09-47,120

Comprobante de pago No.: 09-47,121

Fecha: 8 de Junio de 2009

Fecha: 8 de junio de 2009

Fecha: 26 de junio de 2009

Fecha: 26 de junio de 2009

10

Anexos:

☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por \$ 540.000.oo.

☒ Comprobante de pago por 14 reivindicaciones adicionales después de la decimoquinta reivindicación por \$350.000.oo.

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

☒ Poderes, si fuere el caso.

☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.

☐ Declaraciones.

☒ Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos)

☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐ Traducción del examen preliminar efectuado por la IPEA.

☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso.

☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.

☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.

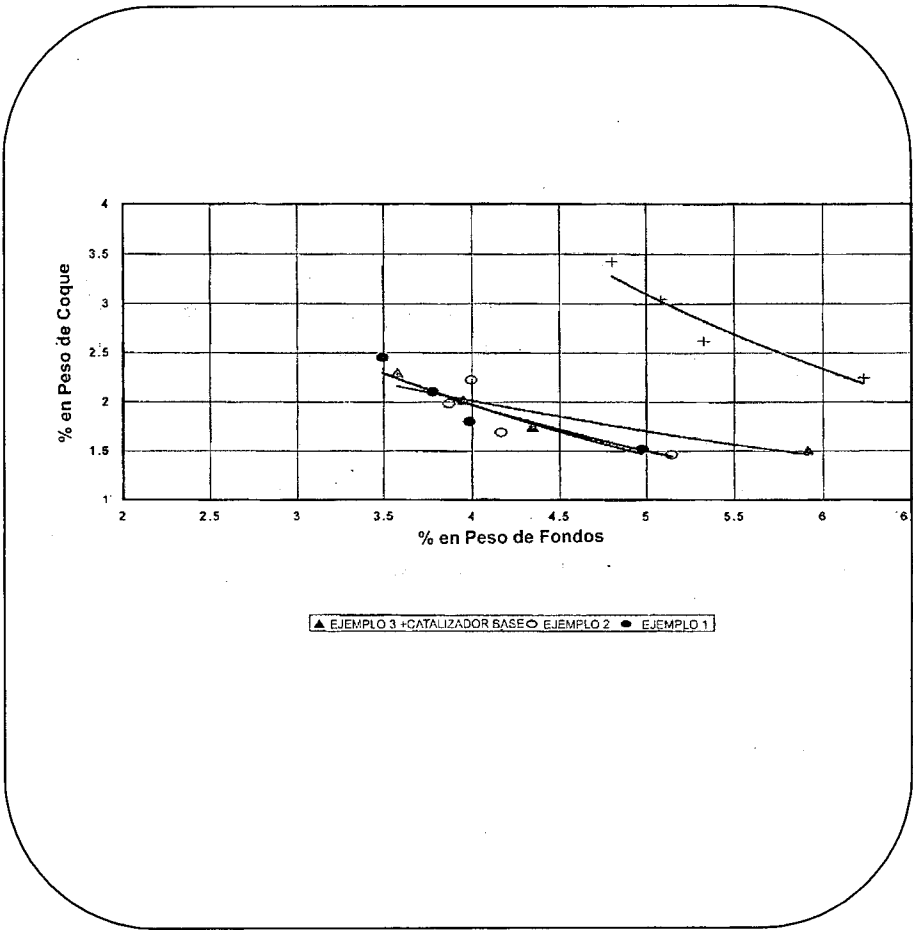
☒ Arte final 12x12

☐ De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.

☒ Otros: VER HOJA DE DOCUMENTOS ANEXOS

11

FIGURA CARACTERÍSTICA



12

Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: EMILIO FERRERO

FIRMA : *Emilio Ferrero*
C.C. 438.019 de Usaquén T.P. 31.929

SCT

**DOCUMENTOS ANEXOS**

1. ☒ Publicación Internacional WO 2008/073221 A1

Descripción:

Páginas 16 en el idioma original

Páginas 24 en español

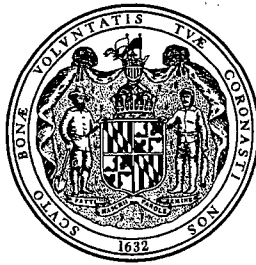
Reivindicaciones: Número (s) 29

Figuras: Número (s) 4

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

3. ☒ Extracto de publicación.

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



The State of Maryland

Office of the Secretary of State

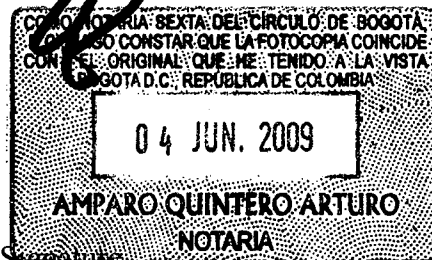
Apostille

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

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

Certified

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



10. Signature

John J. Willis

Secretary of State

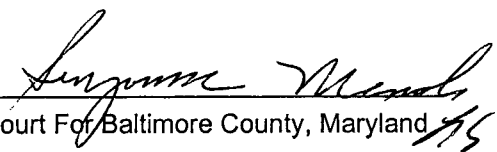
No. 86826

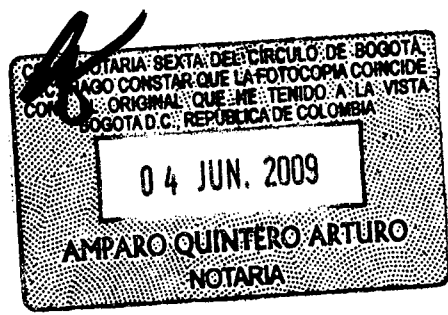


State of Maryland, Baltimore County, to-wit:

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

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


Clerk of the Circuit Court For Baltimore County, Maryland



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

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

REPRESENTACION Y PODER

REPRESENTATION AND POWER-OF-ATTORNEY

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

W. R. GRACE & CO.-CONN.

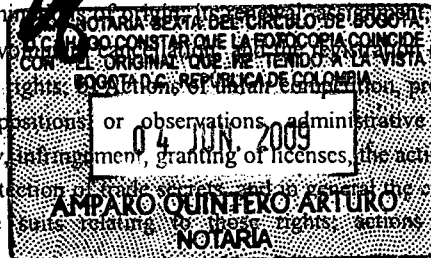
domiciliado (s) en/or 7500 Grace Drive,

Columbia, Maryland 21044, U.S.A.

por el presente nombramos a EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 2355 y GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciliados en la Carrera 4a N° 72-35, Bogotá, Colombia, en obediencia a lo dispuesto en el parágrafo 1o del Artículo 543 del Código de Comercio, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, como mis (nuestros) representantes en todos los asuntos de propiedad industrial con facultad para recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales. El primer representante suplente reemplazará al principal en caso de ausencia o impedimento temporal o definitivo de aquél. La misma regla se aplicará cuando el segundo representante suplente haya de reemplazar al primero, o el tercero al segundo. En tales casos, el representante principal, o el primero, o segundo suplente, en su caso, o ambos, declararán su intención de no ejercer la representación mediante declaración autenticada por Notario Público en Colombia, o por Notario u otro Funcionario Público, o Cónsul de Colombia, en el extranjero; y si se tratare de impedimento, con el certificado respectivo. Si alguno de los nombrados faltare definitivamente, el siguiente tomará su lugar. Cuando cesare la ausencia o impedimento del representante principal, o de su primero o segundo suplentes, en su caso, podrán ejercer la representación, en su orden, uno u otros según el caso, asumiéndola por el solo hecho de ejercerla, cesando en ese momento el ejercicio de la representación por el primero, segundo o tercer suplente en su caso.

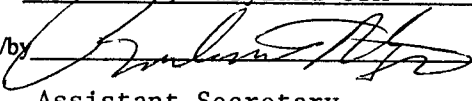
Además, confiero (conferimos) poder a los abogados arriba nombrados, para obtener la protección de mi (nuestra) propiedad industrial y contra la competencia desleal, a cuyo efecto autorizo (amos) a los dichos apoderados para que me (nos) representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no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

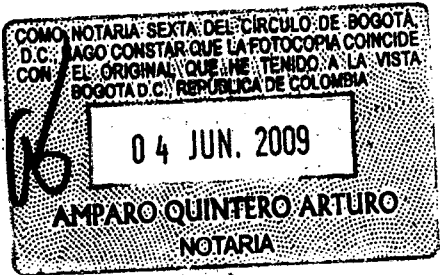
in due compliance with the terms of paragraph 1st. of article 543 of the Commercial Code, do hereby appoint EMILIO FERRERO, tpa. 31929; GONZALO PERDOMO, tpa. 831; LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 2355 and GERMAN CAVELIER, tpa. 832, domiciled at Carrera 4a N° 72 35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, as our representatives for all industrial property matters with faculty to receive notifications and to appoint attorneys in and out of Court. The first alternate shall replace the principal in case of his absence or of temporal or definitive impediment. The same rule will apply when the second alternate representative is to replace the first one, or when the third is to replace the first or second alternates in their turn, or both of them, second. In such cases, the principal representative, or the first or second alternates in their turn, or both of them, shall state their intention not to act as representatives through a declaration given before a Notary Public in Colombia, or before a Notary or another Public Official or a Colombian Consul abroad; and in case of impediment, the appropriate certificate shall suffice. If any of the appointees were to be definitely absent, the following alternate shall take his place. When the absence or impediment of the principal representative, or of the first or second alternate in their turn ceases, the representation can be taken again in their sequence, by the principal, the first or second alternate depending on case, and the mere fact or its exercise will suffice. The exercise of the representation by the first, second or third alternates in their turn shall end at such time. In addition, we grant a Power of Attorney in favor of the above named attorneys at law so that they may obtain the protection of my (our) industrial property and against the unfair competition, for which purpose I (we) authorize the said attorneys to represent me (us) before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, as well as before Arbitration Court, in all matters concerning the following: a) Obtainment of patents, utility models and industrial designs; the registration of trademarks, collective, defensive and service marks, slogans, commercial names, trade emblems, domain names, vegetal varieties and denominations of origin; their renewal, change of name or domicile, voluntary cancellation, and the registration of licenses of use of the above rights; b) Actions of unfair competition, protection to the consumer, oppositions or observations, administrative or Court cancellation, nullity, precautionary measures, granting of licenses, the action for writ mandamus, the protection of industrial secrets, and in general the civil, penal, and administrative suits relating to the above rights; actions and suits



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

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

Dado y firmado hoy/Given and signed this October 3, 2002
en/in Columbia, Maryland USA
por/by 
Assistant Secretary
Firma W. R. Grace & Co.-Conn. Signature



CERTIFICADO NOTARIAL (INDIVIDUO)

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

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

CERTIFICADO NOTARIAL (SOCIEDAD)

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

Certifico:

- Que he visto los siguientes documentos:*

Certificado de Constitución
Connecticut, 18 Nov., 1899

- Que dichos documentos prueban lo siguiente:

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

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

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

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

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

Ciudad Columbia
Estado Maryland
Hoy 3 de Octubre de 2002

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

* Los documentos deben identificarse con fecha y origen

NOTARIAL CERTIFICATE (INDIVIDUAL)

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

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

Kimberly A. Sauter, Notary Public

NOTARIAL CERTIFICATE (CORPORATION)

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

I certify:

- That I have seen the following documents:*

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

- That the above documents duly prove the following:

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

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

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

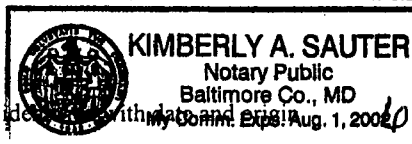
2.3. That the purpose or purposes for which the present Power
of Attorney is granted are comprised within the corporation
purposes set forth in the Charter of the mentioned
Corporation/Company.

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

City Columbia
State Maryland

This 3rd day of October 2002

Kimberly A. Sauter



* Documents must be identified with date and origin

APOSTILLE

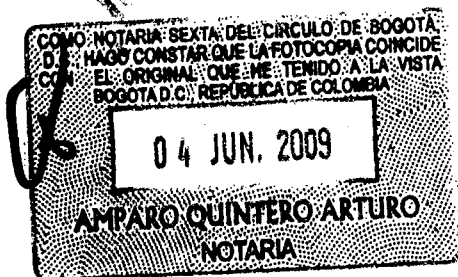
(Convention de La Haye du 5 octobre 1961)

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

Certified

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

.....



9

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

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

Dado y firmado hoy 3 de octubre de 2002

en Columbia, Maryland, Estados Unidos de América

por Firma Ilegible

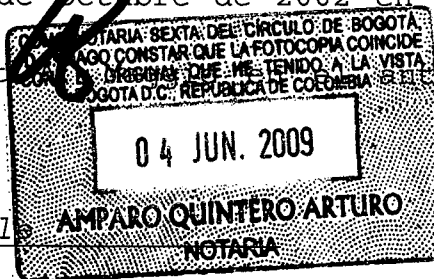
Subsecretario

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

Firma

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

Firma Ilegible



Kimberly A. Sauter, Notario Público

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

Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS

TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL

RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999

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

Notario Público o Funcionario Autorizado Firma Ilegible

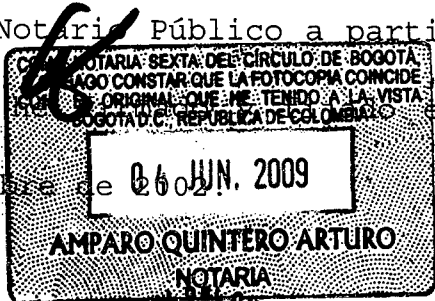
Sello: KIMBERLY A. SAUTER
Notario Público
Condado de Baltimore, MD.
Mí Comisión vence el 1 de Agosto de 2004



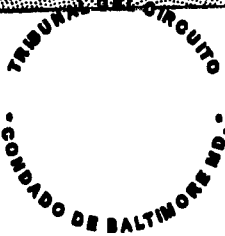
Estado de Maryland, Ciudad de Baltimore, a saber:

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

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



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



SELLO FACSIMILAR

El Estado de Maryland

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

Oficina del Secretario de Estado

Apostilla

(Convention de La Haye du 5 Octobre 1961)

1. País: Estados Unidos de América

Este documento público

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

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

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

Certificado:

5. en Annapolis, Maryland

6. el 9 de Octubre de 2002

7. por el Secretario de Estado de Maryland

8. Sello:

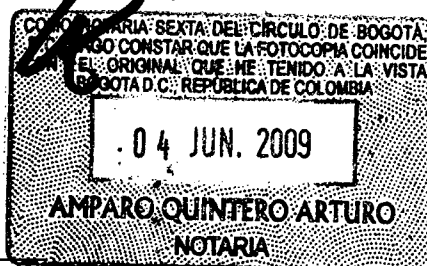


10. Firma:

Firma ilegible

Secretario de Estado

No. 86826



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

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

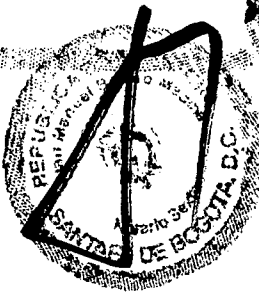
Diego F. Vargas
DIEGO F. VARGAS Z.
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
ESPAÑOL - INGLES - INGLES - ESPAÑOL
RES. 0001 DE ENERO 4 DE 1999
MINISTERIO DE JUSTICIA

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

Diego Vargas

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

 CODEX JURIS CIVILIS



NO SE Asume RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

2003 JUN 11 P 1:08

W. JACQUES

MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

D-214543

D. F. Vargas

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPLEA LAS FUNCIONES INDICADAS

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

04 JUN. 2009

ALVARO QUINTERO ARTURO
NOTARIA

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

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
19 June 2008 (19.06.2008)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2008/073221 A1

(51) International Patent Classification:
B01J 29/06 (2006.01)

(74) Agent: ARTALE, Beverly J.; W. R. Grace & Co. - Conn.,
7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044 (US).

(21) International Application Number:
PCT/US2007/024335

(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.

(22) International Filing Date:
21 November 2007 (21.11.2007)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/873,467 7 December 2006 (07.12.2006) US

(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).

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

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): CHENG, Wu Cheng [US/US]; 10308 Paddington Ct., Ellicott City, Maryland 21042 (US). SUTOVICH, Kevin John [US/US]; 3991 Terrace Drive, Hampstead, Maryland 21074 (US). HU, Ruizhong [US/US]; 1758 Oakdale Dr., Cooksville, Maryland 21723 (US). KUMAR, Ranjit [US/US]; 6412 Tara Place, Clarksville, Maryland 21029 (US). ZHAO, Xinjin [US/US]; 1731 Cattail Meadows Drive, Woodbine, Maryland 21797 (US).

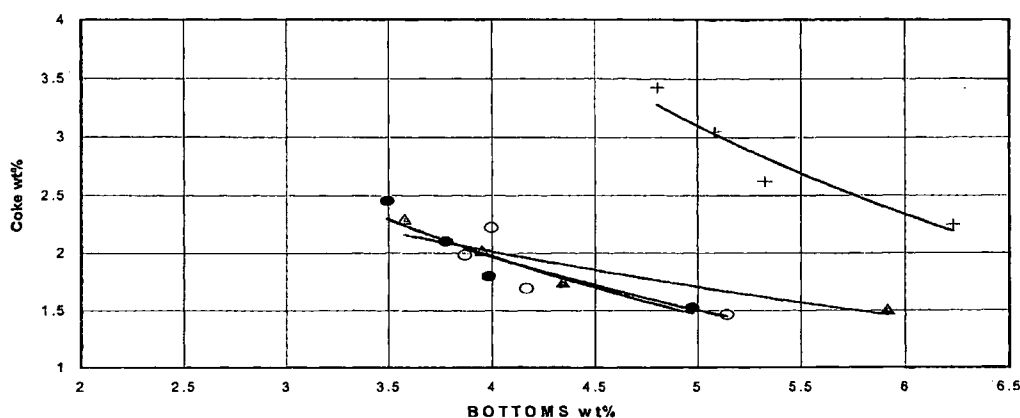
Declaration under Rule 4.17:

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

Published:

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

(54) Title: CATALYTIC CRACKING CATALYST COMPOSITIONS HAVING IMPROVED BOTTOMS CONVERSION



▲ Example 3 + Base Catalyst ○ Example 2 ● Example 1

(57) Abstract: A particulate catalytic cracking catalyst which comprises a zeolite having catalytic cracking ability under catalytic cracking conditions, added silica, precipitated alumina and, optionally clay. The catalytic cracking catalyst has a high matrix surface area and is useful in a catalytic cracking process, in particularly, a fluid catalytic cracking process, to improve bottoms conversion at a constant coke formation.

WO 2008/073221 A1

**CATALYTIC CRACKING CATALYST COMPOSITIONS
HAVING IMPROVED BOTTOMS CONVERSION**

FIELD OF THE INVENTION

[0001] The present invention relates to novel catalytic cracking catalysts having a high matrix surface area, the process of preparing the catalysts, and the process of using the catalysts to improve bottoms conversion during a catalytic cracking process.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Catalytic cracking is a petroleum refining process that is applied commercially on a very large scale. A majority of the refinery petroleum products are produced using the fluid catalytic cracking (FCC) process. An FCC process typically involves the cracking of heavy hydrocarbon feedstocks to lighter products by contacting the feedstock in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a mean particle size ranging from about 50 to about 150 μm , preferably from about 50 to about 100 μm .

[0003] The catalytic cracking occurs when relatively high molecular weight hydrocarbon feedstocks are converted into lighter products by reactions taking place at elevated temperature in the presence of a catalyst, with the majority of the conversion or cracking occurring in the vapor phase. The feedstock is converted into gasoline, distillate and other liquid cracking products as well as lighter gaseous vaporous cracking products of four or less carbon atoms per molecule. The vapor partly consists of olefins and partly of saturated hydrocarbons. The vapor also contains bottoms with coke being deposited on the catalyst. It is desirable to produce the lowest bottoms at a constant coke level.

[0004] FCC catalysts normally consist of a range of extremely small spherical particles. Commercial grades normally have average particle sizes ranging from about 50 to 150 μm , preferably from about 50 to about 100 μm . The cracking catalysts are comprised of a number of components, each of which is designed to enhance the overall performance of the catalyst. Some of the components influence activity and selectivity while others affect the integrity and retention properties of the catalyst particles. FCC catalysts are generally composed of zeolite, active matrix, clay and binder with all of the components incorporated into a single particle or are comprised of blends of individual particles having different functions.

[0005] Bottoms upgrading capability is an important characteristic of an FCC catalyst. Improved bottoms conversion can significantly improve the economics of an FCC process by converting more of the undesired heavy products into more desirable products such as light cycle oil, gasoline and olefins. Conventional wisdom has suggested that as matrix surface area increases in a cracking catalyst, the yield of bottoms decreases.

[0006] One attempt to increase catalytic matrix surface area has been to control alumina distribution within an alumina sol based cracking catalyst. For example, aluminum sol based FCC catalysts typically consist of a zeolite (e.g. faujasite zeolite), one or more matrix aluminas and/or silica-aluminas, clay (e.g. kaolin clay) bound with an aluminum chlorhydrol binder. The catalysts are typically prepared by spray drying an aqueous slurry of the zeolite, clay and alumina chlorhydrol. The sprayed dried catalyst particles are thereafter calcined typically at a temperature of about 595°C and, optionally, ion exchanged to remove undesirable impurities.

[0007] To increase matrix surface area, however, the sprayed catalyst particles have been calcined at a milder calcination temperature, e.g. about 400°C. The calcined catalyst particles were then re-slurried with an aqueous based solution at a pH of about 7 to re-dissolve alumina from the binder system and re-precipitate alumina on the surface of the zeolite containing catalyst particles. While this process can generate an increase in matrix surface area on the surface of the final catalyst, the process has undesirable limitations. A major limitation of this process has been the proportional relationship between the increase in matrix surface area generated and the amount of zeolite in the catalyst system. That is, an increase in the matrix surface area requires a proportional increase in the amount of zeolite in the catalyst system. An increase in zeolite content, however, may not be desirable when attempting to maximize LCO yield and can thereby limit the range of application of the catalyst.

[0008] In addition to increased bottoms conversion, it is also important to avoid or minimize the output of coke during an FCC process. Consequently, there exists a need in the refining industry to provide catalysts that minimize coke formation while simultaneously enhancing bottoms cracking performance during a catalytic cracking process.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0009] The present invention is directed to alumina sol based catalytic cracking catalysts having a high matrix surface area. The catalytic cracking catalyst compositions of the invention are useful to increase bottoms conversion at constant coke formation during a catalytic cracking process as compared to bottoms conversion obtainable using conventional alumina sol based zeolitic catalytic cracking catalysts.

[0010] The present invention also provides a process of preparing the high matrix surface area catalytic cracking catalysts of the invention. Advantageously, the process of the invention allows for the independent control of matrix surface area generation apart from zeolite content and catalytic cracking activity. The invention process decouples these two parameters by introducing a high surface area inorganic oxide component having low cracking activity into the catalysts, in addition to the zeolite and aluminum chlorhydrol binder component typically comprising conventional alumina sol based cracking catalysts. The introduction of the high surface area, low cracking active component permits the generation of a high matrix surface area while minimizing or avoiding an undesirable increase in cracking activity, typically associated with a high zeolite content.

[0011] In accordance with the present invention, the catalyst composition comprises a particulate composition comprising at least one zeolite cracking component having a negative surface charge at a pH of about 7, at least one siliceous metal oxide having a negative surface charge at a pH of about 7 and a binder system comprising precipitated alumina. The catalyst composition has a matrix surface area of greater than 80 m²/g. In a preferred embodiment of the invention, the catalyst composition of the invention has a zeolite to siliceous metal oxide ratio of about 2.

[0012] In accordance with the process of the present invention, the catalyst compositions are prepared by a process comprising spray drying an aqueous slurry comprising a zeolite component having catalytic cracking activity and having a negative surface charge at a pH of about 7, a siliceous metal oxide having a negative surface charge at a pH of about 7 and an amount of aluminum chlorhydrol sufficient to provide catalyst particles having a DI of less than 50. The spray-dried catalyst particles are calcined, preferably at a temperature of about 400°C. The calcined

16

catalyst particles are thereafter re-slurried in an aqueous base at a pH of about 7, to precipitate alumina uniformly throughout the final catalytic composition.

[0013] Accordingly, it is an advantage of the present invention to provide high matrix surface area catalyst compositions that are useful to improve bottoms conversion during a catalytic cracking process.

[0014] It is also an advantage of the present invention to provide high matrix surface area catalyst compositions that improve bottoms conversion during a catalytic cracking process at constant coke formation.

[0015] Another advantage of the present invention is to provide high matrix surface area FCC catalyst compositions having low zeolite content.

[0016] It is further an advantage of the present invention to provide a process for the preparation of a high matrix surface area cracking catalyst, which catalyst is useful to improve bottoms conversion at constant coke formation during a catalytic cracking process.

[0017] Another advantage of the present invention is to provide a process of controlling surface area generation independent of zeolite content and cracking activity during the preparation of a high matrix surface area, alumina sol based FCC catalyst composition.

[0018] It is yet another advantage of the present invention to provide improved FCC processes using compositions and processes in accordance with the present invention.

[0019] These and other aspects of the present invention are described in further details below.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0020] FIG. 1 is a graphical representation of the zeta potential of a substance as a function of pH.

[0021] FIG. 2 is a graphic representation of the catalyst to oil ratio versus the weight percentage of conversion, with conversion defined as 100% minus the wt-% of liquid products that boil over 221°C.

[0022] FIG. 3 is a graphic representation of weight percentage of bottoms yield versus the weight percentage of conversion.

[0023] FIG. 4 is a graphic representation of the weight percentage of coke yield versus the weight percentage of bottoms yield.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

[0024] The present invention encompasses the discovery that the inclusion of an added siliceous component in certain catalytic cracking catalyst compositions, in particularly alumina sol based FCC catalyst compositions, is very effective to prepare catalyst compositions having increased matrix surface area without the need to proportionally increase the zeolite content of the catalyst. The compositions exhibit improved bottoms conversion during a catalytic cracking process at a constant formation of coke when compared to the bottoms conversion typically achieved using conventional catalytic cracking catalyst compositions during a catalytic cracking process.

[0025] Catalyst compositions of the invention typically comprise particulate compositions comprising at least one zeolite component having catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions and having a negative surface charge at a pH of about 7; at least one siliceous inorganic oxide component having a negative surface charge at a pH of about 7 and precipitated alumina. Particulate catalyst compositions of the invention typically have a matrix surface area of greater than 60 m²/g, preferably greater than 80 m²/g. Preferably, the catalyst compositions of the invention have a zeolite to siliceous metal oxide ratio of about 0.5.

[0026] The zeolite component useful in the invention composition may be any zeolite which has catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions, in particular fluid catalytic cracking conditions, and which has a negative surface charge at a pH of about 7. Typically the zeolitic component is a synthetic faujasite zeolite such as USY or REUSY. It is also contemplated that the zeolites may be partially ion exchanged to lower the soda level thereof prior to incorporation in the catalyst. It is also contemplated that the zeolite component may comprise a mixture of zeolites such as synthetic faujasite in combination with mordenite and the ZSM type zeolites. Generally, the zeolite cracking components comprises from about 5 to about 60 wt % of the cracking catalyst. Preferably the zeolitic cracking components comprises from

about 10 to about 50 wt %, most preferably, from about 20 to about 45 wt %, of the catalyst composition.

[0027] The siliceous metal oxide component used in the invention composition may be any siliceous metal oxide having a negative surface charge at a pH of about 7. Preferably, the siliceous metal oxide is a precipitated silica or a silica gel. Other siliceous metal oxide materials useful in the invention include, but are not limited to, colloidal silica, zeolitic silicas such as beta, mordenite, chabasite, ferriette and the like, and mesoporous silica materials such as MCM-41 or MCM-22. Typically, the catalyst compositions of the invention comprise at least about 5 wt % of the siliceous metal oxide component. Preferably, catalysts of the invention comprise from about 5 to about 40 wt %, most preferably from about 10 to about 25 wt %, of the siliceous metal oxide component.

[0028] In one embodiment of the invention, the catalyst compositions comprise a zeolite: siliceous metal oxide ratio of about 0.5. In a preferred embodiment of the invention, the catalyst composition of the invention has a zeolite: siliceous metal oxide ratio ranging from about 0.1 to about 10, and more preferably, from about 0.2 to about 5.0. In an even more preferred embodiment of the invention, the catalyst composition of the invention has a zeolite: siliceous metal oxide ratio ranging from about 0.25 to about 4 and most preferably, from about 0.5 to about 2.

[0029] The precipitated alumina component comprising the catalyst of the invention is formed *in situ* by precipitating alumina from a binder system formed from aluminum chlorhydrol during preparation of the catalyst. Aluminum chlorhydrol used in the practice of the present invention is readily available from commercial sources and typically possesses the formula $Al_2(OH)_5Cl$. The aluminum chlorhydrol is frequently referred to in the art as polymeric cationic hydroxy aluminum complexes or basic aluminum chlorhydroxides which are polymers formed from a monomeric precursor. For the purpose of the present application, the binder component will be referred to as aluminum chlorhydrol. The preparation of the aluminum chlorhydrol solution is typically disclosed in U.S. Pat. No. 2,196,016, Canadian Pat. No. 967,136, and in U.S. Pat. No. 4,176,090. Typically, preparation of aluminum chlorhydrol involves reacting aluminum metal and hydrochloric acid in amounts that will produce a composition having the formula indicated above.

Furthermore, the aluminum chlorhydrol may be obtained using various sources of aluminum such as alumina (Al_2O_3), clay and/or mixtures of alumina and/or clay with aluminum metal.

[0030] Typically, catalyst compositions in accordance with the present invention comprise an amount of precipitated alumina sufficient to bind the catalyst particle and form particles having a Davison Attrition Index (DI) of less than 50. Preferably, the amount of precipitated alumina ranges from about 5% to about 50 % of the catalyst composition. Most preferably, the amount of precipitated alumina ranges from about 15 % to about 25 % of the catalyst composition.

[0031] The invention catalyst may optionally include clay. While kaolin is the preferred clay component, it is also contemplated that other clays, such as modified kaolin (e.g. metakaolin) may be optionally included in the invention catalyst. When used, the clay component will typically comprise from about 0 to about 70 wt %, preferably about 10 to about 50 wt % of the catalyst composition.

[0032] Optionally, catalyst compositions of the invention may also comprise at least one or more matrix material. Suitable matrix materials include alumina, silica-alumina, and the like. The matrix material may be present in the invention catalyst in an amount ranging from about 5 to about 30 wt %, preferably about 10 to about 20 wt %.

[0033] Catalyst compositions of the invention have a high matrix area, that is, the catalyst compositions have a mesoporous surface area of greater than $60 \text{ m}^2/\text{g}$, preferably greater than $80 \text{ m}^2/\text{g}$. For purposes of this invention the term "mesoporous" is used herein to indicate a material having pores with diameters in the approximate range of about 0.003 to about 0.01 μm .

[0034] The particle size and attrition properties of the invention catalyst affect fluidization properties in the catalytic cracking unit and determine how well the catalyst is retained in the commercial unit, especially in an FCC unit. The catalyst composition of the invention typically has a mean particle size of about 45 to about 200 μm , more preferably from about 50 to about 150 μm . Catalyst particles in accordance with the present invention have good attrition properties as indicated by a DI of less than 50, more preferably less than 20 and most preferably less than 15.

[0035] Generally, catalyst compositions of the invention are prepared by forming an aqueous slurry which comprises about 5 to about 50 wt % of aluminum chlorhydrol, preferably about 15 to about 25 wt % of aluminum chlorhydrol, expressed as Al_2O_3 , about 5 to about 60 wt % of zeolite component, about 5 to about 60 wt % of the siliceous inorganic oxide component, and optionally, from about 0 to about 70 wt % of clay. The aqueous slurry is milled to obtain a homogeneous or substantially homogeneous slurry, i.e. a slurry wherein all the solid components of the slurry have an average particle size of less than 10 μm . Alternatively, the components forming the slurry are milled prior to forming the slurry. The aqueous slurry is thereafter mixed to obtain a homogeneous or substantially homogeneous aqueous slurry.

[0036] The aqueous slurry is thereafter subjected to a spraying step wherein the slurry is spray dried using conventional spray drying techniques. During the spray drying step, the slurry is converted into solid catalyst particles that comprise zeolite and the siliceous metal oxide component bound by an aluminum chlorhydrol binder. The spray dried catalyst particles typically have an average particle size on the order of about 60 to about 150 μm .

[0037] Following spray drying, the catalyst particles are calcined at temperatures ranging from about 370°C to about 690°C for a period of about 15 minutes to about 1.5 hours. Preferably, the catalyst particles are calcined at a temperature of about 400°C for about forty-five minutes. During the calcination step, the aluminum chlorhydrol binder is converted to an alumina binder.

[0038] Subsequent to calcination, the catalyst particles are re-slurried in an aqueous base solution to precipitate alumina uniformly throughout the catalyst particles. The aqueous base solution comprises a sufficient amount of a base to maintain a pH of about 7 in the aqueous base slurry during the re-slurry step. Suitable bases include but are not limited to sodium hydroxide, ammonium hydroxide, potassium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide and the like. Preferably, the base is ammonium hydroxide. The temperature during the re-slurry step ranges from about 5 °C to about 90°C (preferably the temperature is maintained at about 75°C) for about 1 minute to about 2 hours.

[0039] Formation of catalyst particles in accordance with the present invention is accomplished by a "heterocoagulation" process. That is, use is made of the attracting force between the precipitated alumina particles and the zeolite and siliceous inorganic oxide particles comprising the catalyst particles. This attraction force is caused by the charge difference resulting from the differences in the isoelectric point of the negatively charged zeolite and siliceous inorganic oxide components of the catalyst particles and the positively charged alumina particles comprising the matrix. The invention process results in a high quality, high surface area, precipitated alumina distributed uniformly or substantially uniformly throughout the catalyst particles.

[0040] The catalyst particles are thereafter optionally ion exchanged and/or washed, preferably with water, to remove excess alkali metal oxide and any other soluble impurities. The washed catalyst particles are separated from the slurry by conventional techniques, e.g. filtration, and dried at about 100 °C to about 200°C to form a free flowing powder.

[0041] The primary components of catalyst compositions of the present invention comprise zeolite, a siliceous metal oxide component, precipitated alumina and optionally, clay and matrix materials, i.e. alumina, silica, and silica-alumina.

[0042] It is further within the scope of the present invention that catalyst compositions of the invention may be used in combination with other additives conventionally used in catalytic cracking process, in particular FCC processes, e.g. SO_x reduction additives, NO_x reduction additives, gasoline sulfur reduction additives, CO combustion promoters, additives for the production of light olefins, and the like.

[0043] For purposes of this invention, the phrase "catalytic cracking conditions" is used herein to indicate the conditions of a typical catalytic cracking process, which is almost invariably an FCC process, wherein a circulating inventory of cracking catalyst is contacted with a heavy hydrocarbon feedstock at elevated temperature to convert the feedstocks into lower molecular weight compounds.

[0044] The term "catalytic cracking activity" is used herein to indicate the ability of a compound to catalyze the conversion of hydrocarbons to lower molecular weight compounds under catalytic cracking conditions.

[0045] Cracking catalyst compositions of the invention are especially useful in conventional FCC processes or other catalytic cracking processes where hydrocarbon

feedstocks are cracked into lower molecular weight compounds. Somewhat briefly, the FCC process involves the cracking of heavy hydrocarbon feedstocks to lighter products by contact of the feedstock in a cyclic catalyst recirculation cracking process with a circulating fluidizable catalytic cracking catalyst inventory consisting of particles having a size ranging from about 50 to about 150 μm , preferably from about 50 to about 100 μm . The catalytic cracking of these relatively high molecular weight hydrocarbon feedstocks result in the production of a hydrocarbon product of lower molecular weight. The significant steps in the cyclic FCC process are:

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

[0046] Typical FCC processes are conducted at reaction temperatures of about 480°C to about 600°C with catalyst regeneration temperatures of about 600°C to about 800°C. As it is well known in the art, the catalyst regeneration zone may consist of a single or multiple reactor vessels. The compositions of the invention may be used in FCC processing of any typical hydrocarbon feedstock. The amount of the composition of the invention used may vary depending on the specific FCC process. Preferably, the amount of the compositions used is an amount sufficient to increase bottoms conversion at constant coke formation during a FCC process. Typically, the

amount of the composition used is at least 0.01 wt %, preferably from about 0.01 to about 50 wt %, most preferably from about 0.1 to about 20 wt % of the cracking catalyst inventory.

[0047] Cracking catalyst compositions of the invention may be added to the circulating FCC catalyst inventory while the cracking process is underway or they may be present in the inventory at the start-up of the FCC operation. Alternatively, the catalyst particles may be added directly to the cracking zone, to the regeneration zone of the FCC cracking apparatus, or at any other suitable point in the FCC process.

[0048] It is also within the scope of the invention to use the cracking catalyst compositions of the invention alone or in combination with other conventional FCC catalysts include, for example, zeolite based catalysts with a faujasite cracking component as described in the seminal review by Venuto and Habib, *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 as well as in numerous other sources such as Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Typically, the FCC catalysts consist of a binder, usually silica, alumina, or silica alumina, a Y type zeolite acid site active component, one or more matrix aluminas and/or silica aluminas, and clays, such as kaolin clay. The Y zeolite may be present in one or more forms and may have been ultra stabilized and/or treated with stabilizing cations such as any of the rare earths.

[0049] The catalyst of the invention may be used to crack any typical hydrocarbon feedstocks, including but not limited to, hydrotreated vacuum gas oils and non-hydrotreated vacuum gas oils. Cracking catalyst compositions of the invention are especially useful for cracking hydrocarbon feedstocks containing heavy resid petroleum feeds with typically higher boiling point distribution and higher Conradson carbon content as compared to typical gas oils.

[0050] Compositions of the invention are useful to increase bottoms conversion at constant coke formation during a catalytic cracking process as compared to bottom conversions obtainable by conventional alumina sol based zeolitic catalytic cracking catalysts. Very significant increase in bottoms conversion during catalytic cracking can be achieved using the catalyst compositions of the invention, in some cases up to about 50% relative to using a conventional alumina sol based cracking catalyst, at

constant coke formation. However, as will be understood by one skilled in the arts, the extent of bottoms reduction may depend on such factors as reactor temperature, catalyst to oil ratio and feedstock type. The current invention allows for control of matrix surface area in the catalyst of the invention independent of zeolite amount. Consequently, lower zeolite levels may be utilized in the catalysts while increasing matrix surface area. Advantageously, the catalytic cracking catalyst compositions of the invention accomplish an increase in bottoms conversion without an increase in catalytic activity due to an undesirable increase in the zeolite content of the catalyst.

[0051] To further illustrate the present invention and the advantages thereof, the following specific examples are given. The examples are given as specific illustrations of the claimed invention. It should be understood, however, that the invention is not limited to the specific details set forth in the examples.

[0052] All parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification that refers to solid compositions or concentrations are by weight unless otherwise specified. However, all parts and percentages in the examples as well as the remainder of the specification referring to gas compositions are molar or by volume unless otherwise specified.

[0053] Further, any range of numbers recited in the specification or claims, such as that representing a particular set of properties, units of measure, conditions, physical states or percentages, is intended to literally incorporate expressly herein by reference or otherwise, any number falling within such range, including any subset of numbers within any range so recited.

EXAMPLES

EXAMPLE 1

[0054] A catalyst composition comprising 20-wt % zeolite, 35-wt % added silica and precipitated alumina was prepared as follows: 3509 g of an ultra-stable Y zeolite were mixed with 6522 g of aluminum chlorhydrol and 1000 g of deionized water. 1412 g of Natka clay and 2234 g of precipitated silica ($SA = 181 \text{ m}^2/\text{g}$) were mixed into this solution. The mixture was then milled and spray dried. The spray-dried material was then calcined for 40 minutes at 400°C.

[0055] 1800-2000 ml of deionized water was stirred at 65°C. 10-15 ml of 28-30% ammonium hydroxide was added to this water to increase the pH to 8.5-9.0. 400-600 g of the calcined material was then added to the mixture. Ammonium hydroxide was added to maintain a pH of about 7. Once the pH was stabilized at a pH of about 7 it was stirred for an additional 10 minutes. The catalyst was then filtered through a Buchner funnel using a vacuum. The catalyst was rinsed three times with 500 ml of 80 to 85°C deionized water at a pH of about 7. The catalyst was then dried at 120°C.

[0056] The resulting catalyst had a matrix surface area of 148 m²/g, a zeolite surface area of 138 m²/g, and a zeolite to silica ratio of 0.57.

EXAMPLE 2

[0057] A catalyst composition comprising 20-wt % zeolite, 35-wt % added silica and precipitated alumina was prepared as follows: 3509 g of an ultra-stable Y zeolite were mixed with 6522 g of aluminum chlorhydrol and 1000 g of deionized water. 1412 g of Natka clay and 2222 g of precipitated silica (SA = 130 m²/g) were mixed into this solution. The mixture was then milled and spray dried. The spray-dried material was then calcined for 40 minutes at 400°C.

[0058] 1800-2000 ml of deionized water was stirred at 65°C. 10-15 ml of 28-30% ammonium hydroxide was added to this water to increase the pH to 8.5-9.0. 400-600 g of the calcined material was then added to the mixture. Ammonium hydroxide was added to maintain a pH of about 7. Once the pH was stabilized at a pH of about 7 it was stirred for an additional 10 minutes. The catalyst was then filtered through a Buchner funnel using vacuum. The catalyst was rinsed 3 times with 500 ml of 80 to 85°C deionized water at a pH of about 7. The catalyst was then dried at 120°C.

[0059] The resulting catalyst had a matrix surface area of 139 m²/g, a zeolite surface area of 138 m²/g, and a zeolite to silica ratio of 0.57.

EXAMPLE 3

[0060] A catalyst composition comprising 20-wt % zeolite, 35-wt % silica and precipitated alumina was prepared as follows. 3509 g of an ultra-stable Y zeolite were mixed with 6522 g of aluminum chlorhydrol and 1000 g of deionized water. 1412 g of Natka clay and 2211 g of colloidal silica gel (Syloid 244 obtained from

Grace Davison) were mixed into this solution. The mixture was then milled and spray dried. The spray-dried material was then calcined for 40 minutes at 400°C.

[0061] 1800-2000 ml of deionized water was stirred at 65°C. 10-15 ml of 28-30% ammonium hydroxide was added to this water to increase the pH to 8.5-9.0. 400-600 g of the calcined material was then added to the mixture. Ammonium hydroxide was added to maintain a pH of about 7. Once the pH was stabilized at a pH of about 7 it was stirred for an additional 10 minutes. The catalyst was then filtered through a Buchner funnel using vacuum. The catalyst was rinsed 3 times with 500 ml of 80 to 85°C deionized water at a pH of about 7. The catalyst was then dried at 120°C.

[0062] The resulting catalyst had a matrix surface area of 182 m²/g, a zeolite surface area of 133 m²/g, and a zeolite to silica ratio of 0.57.

EXAMPLE 4

[0063] The catalytic cracking activity of a catalyst prepared as described in each of Examples 1-3 above were evaluated and compared to a commercially available cracking catalyst, Orion ULC 7698 (base catalyst), currently being sold by Grace Davison, a division of W.R. Grace & Co.-Conn. in Columbia, Maryland. This catalyst has an MSA of 46m²/gm and a ZSA of 219 m²/gm. The catalysts were steamed in a fluidized bed for 4 hours at 816°C with 100% steam and used to crack a hydrotreated gas oil (properties of the feed are displayed in Table 1) in a Davison Circulating Riser ("DCR"), which is designed to simulate the conditions of a conventional FCC unit. The description and operation of the DCR has been published in the following papers: G. W. Young, G. D. Weatherbee, and S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit", National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, J. S. Magee and M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, P. 257, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

[0064] The results are recorded in Figures 2 through 4 below.

[0065] Figure 1 shows that the surface charge on a zeolite and on precipitated silica is negative at a pH of 7, whereas the surface charge on aluminum chlorhydrol is positive at pH of about 7.

[0066] Figure 2 shows that the base catalyst had the most activity or lowest catalyst to oil ratio at a given conversion. Figure 3 shows that catalyst compositions prepared in Examples 1-3 all have much lower bottoms yields at a constant conversion than the base catalyst. Figure 4 shows that the catalysts prepared in accordance with Examples 1-3 have lower bottoms yields at a constant coke level when compared to the base catalyst.

Table 1
Feed Properties

Property	Value
API Gravity @60 °F	23.5
Specific Gravity @60 °F	0.9132
Sulfur, wt.%	0.035
Total Nitrogen, wt.%	0.12
Basic Nitrogen, wt.%	0.0462
Conradson Carbon, wt.%	0.03
Ni, ppm	0.5
V, ppm	0
Fe, ppm	4.6
Na, ppm	0
Cu, ppm	0.1
K Factor	11.5
Refractive Index	1.50245
Average Molecular Weight	332
% Paraffinic Ring Carbons, Cp	47.2
% Naphthenic Ring Carbons, Cn	37.2
% Aromatic Ring Carbons, Ca	15.6

What is claimed is:

1. A catalytic cracking catalyst comprising a zeolite having catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions and having a negative surface charge at a pH of about 7, a siliceous metal oxide having a negative surface charge at a pH of about 7 and precipitated alumina, wherein the catalyst composition comprises a mesoporous surface area of greater than $60 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. The catalyst of claim 1 wherein the zeolite is a faujasite zeolite.
3. The catalyst of claim 1 wherein the siliceous metal oxide is selected from the group consisting of a precipitated silica, a silica gel, a zeolitic silica, a mesoporous silica and mixtures thereof.
4. The catalyst of claim 3 wherein the siliceous metal oxide is a precipitated silica or a silica gel.
5. The catalyst of claim 1 wherein the mesopore surface area is greater than $80 \text{ m}^2/\text{g}$.
6. The catalyst of claim 1 wherein the amount of zeolite present in the catalyst ranges from about 5 to about 60 wt % of the cracking catalyst.
7. The catalyst of claim 6 wherein the amount of zeolite present in the catalyst ranges from about 10 to about 50 wt % of the catalyst composition.
8. The catalyst of claim 1 wherein the amount of the siliceous metal oxide present in the catalyst is at least about 5 wt % of the catalyst composition.
9. The catalyst of claim 8 wherein the amount of the siliceous metal oxide present in the catalyst ranges from about 5 to about 40 wt % of the catalyst composition.

10. The catalyst of claim 1 wherein the amount of precipitated alumina present in the catalyst ranges from about 5 to about 50 wt % of the catalyst composition.
11. The catalyst of claim 1 wherein the zeolite: siliceous metal oxide ratio in the catalyst composition is about 0.5.
12. The catalyst of claim 11 wherein the zeolite: siliceous metal oxide ratio in the catalyst composition ranges from about 0.1 to about 10.
13. The catalyst of claim 12 wherein the zeolite: siliceous metal oxide ratio in the catalyst composition ranges from about 0.2 to about 5.0.
14. The catalyst of claim 13 wherein the zeolite to siliceous metal oxide ratio in the catalyst composition ranges from about 0.25 to about 4.
15. The catalyst of claim 14 wherein the zeolite to siliceous metal oxide ratio in the catalyst composition ranges from about 0.5 to about 2.0.
16. The catalyst of claim 1 the catalyst further comprises clay.
17. A method of forming a catalytic cracking catalyst having a high matrix surface area, said method comprising
 - a. forming an aqueous slurry comprising at least one zeolite particle having catalytic cracking activity under catalytic cracking conditions and a negative surface charge at a pH of about 7, at least one siliceous metal oxide having a negative surface charge at a pH of about 7 and aluminum chlorhydrol;
 - b. milling the slurry;
 - c. spraying the milled slurry to formed catalyst particles;
 - d. calcining the spray-dried catalyst particles at a temperature and for a time sufficient to remove volatiles;

- e. re-slurrying the calcined catalyst particles in an aqueous base solution at a pH of about 7 for a time and at a temperature sufficient to precipitate alumina throughout the catalyst particles; and
- f. removing the catalyst particles.

18. The method of claim 17 wherein the aqueous slurry comprises zeolite particles in an amount sufficient to provide from about 5 to about 60 wt % zeolite in the final catalyst composition.

19. The method of claim 17 wherein the zeolite particle is a faujasite zeolite.

20. The method of claim 17 wherein the aqueous slurry comprises the siliceous metal oxide in an amount sufficient to provide at least 5 wt % of siliceous metal oxide in the final catalyst composition.

21. The method of claim 17 wherein the siliceous metal oxide is selected from the group consisting of a precipitated silica, a silica gel, a zeolitic silica, a mesoporous silica and mixtures thereof.

22. The method of claim 17 wherein the siliceous metal oxide is precipitated silica or a silica gel.

23. The method of claim 17 wherein aluminum chlorhydrol is present in the slurry in an amount sufficient to provide at about 5 to about 50 wt % precipitated alumina in the final catalyst composition.

24. The method of claim 17 wherein the calcined catalyst particles are re-slurried at a temperature ranging from about 5 °C to 90 °C for about 1 minute to about 2 hours.

25. The method of claim 17 wherein the base used to prepare the aqueous base solution of the re-slurry step is selected from the group consisting of sodium

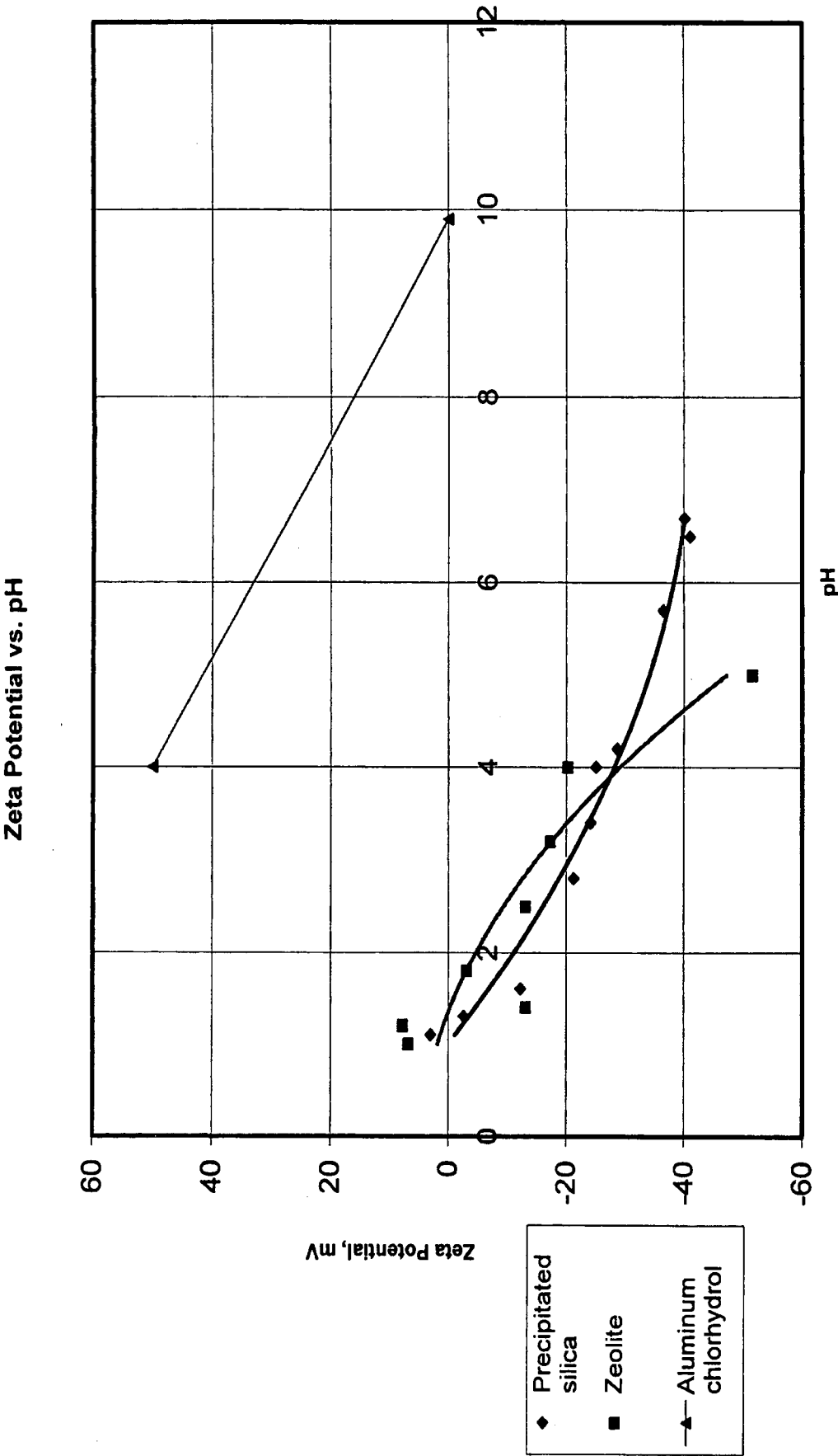
hydroxide, ammonium hydroxide, potassium hydroxide, tetramethylammonium hydroxide and mixtures thereof.

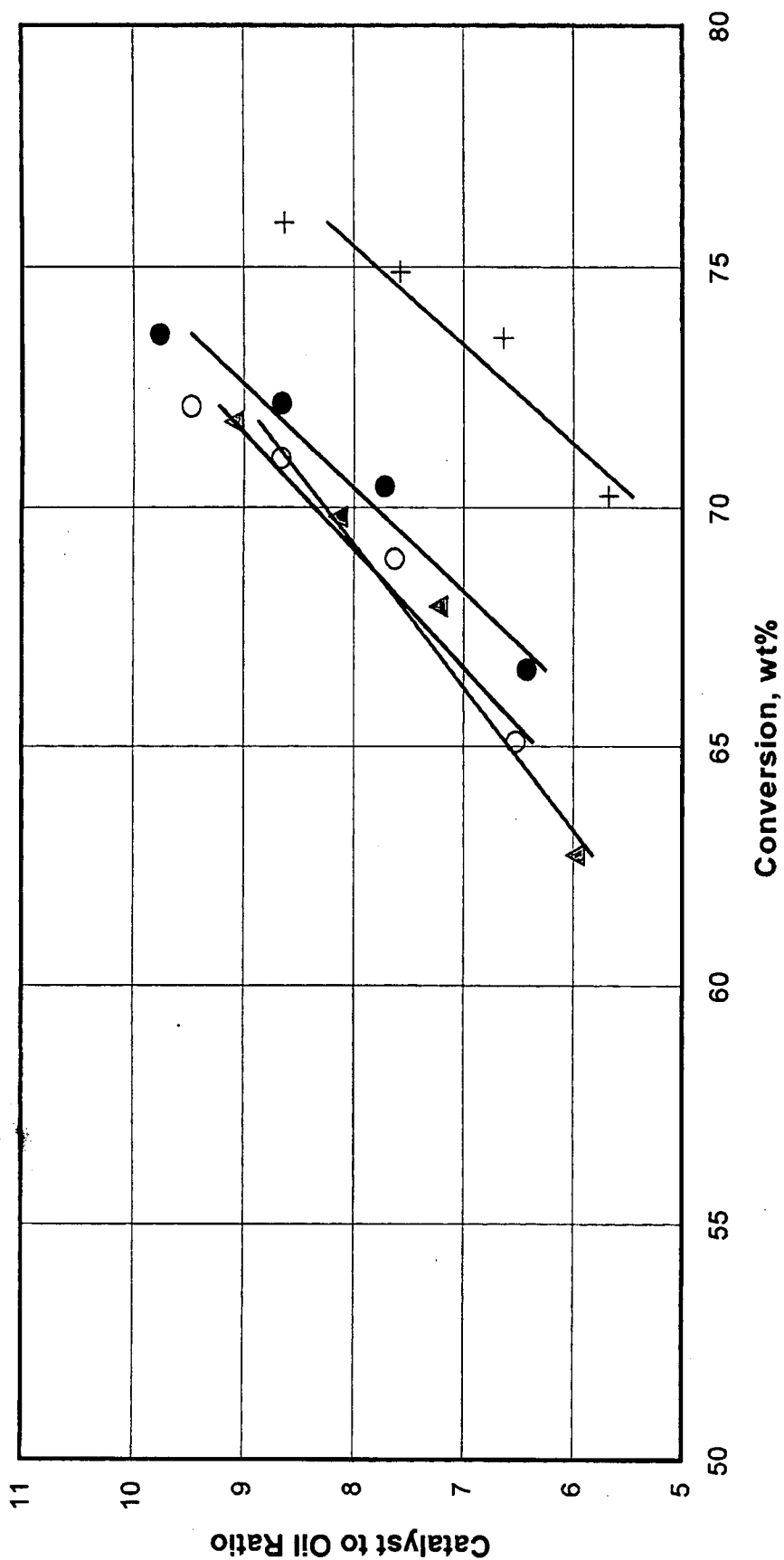
26. A method of catalytic cracking a hydrocarbon feedstock into lower molecular weight components, said method comprising contacting a hydrocarbon feedstock with a cracking catalyst at elevated temperature whereby lower molecular weight hydrocarbon components are formed, said cracking catalyst comprising (a) the composition of claim 1, 3, 11 or 16.

27. The process of claim 26 wherein the cracking catalyst further comprises faujasite zeolite.

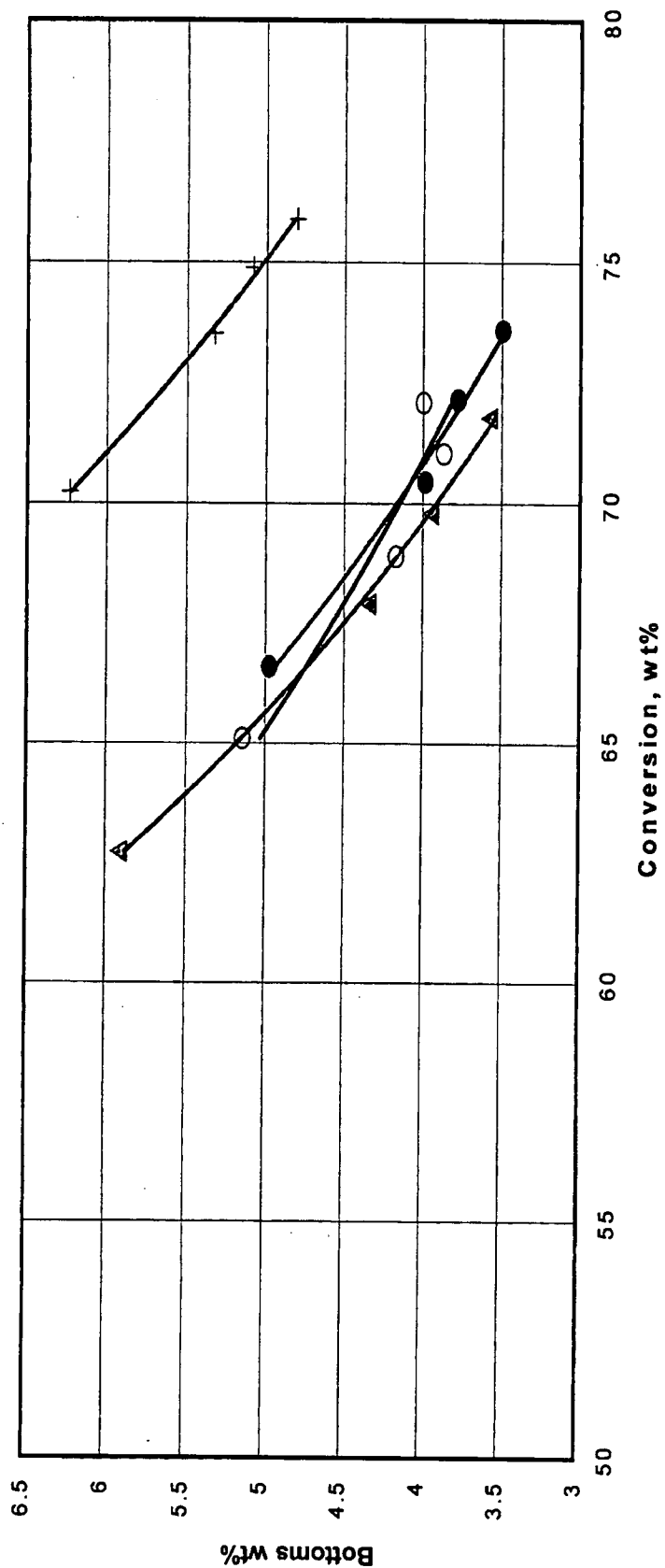
28. The process of claim 27 wherein the zeolite is a Y type zeolite.

29. The method of Claim 26 further comprising recovering the cracking catalyst from said contacting step and treating the used catalyst in a regeneration zone to regenerate said catalyst.

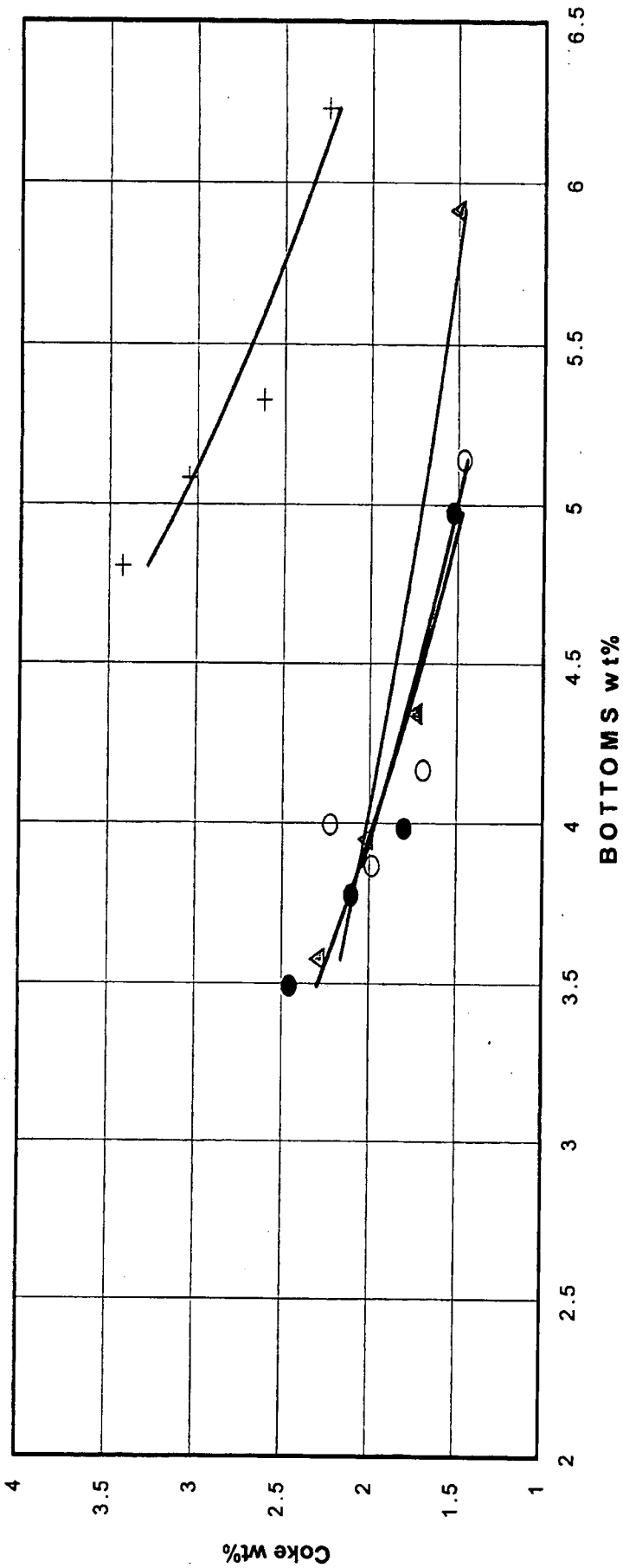




▲ Example 3 + Base Catalyst ○ Example 2 ● Example 1



▲ Example 3 + Base Catalyst ○ Example 2 ● Example 1



▲ Example 3 + Base Catalyst ○ Example 1 ● Example 2

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO QUE
TIENEN CONVERSIÓN MEJORADA DE FONDOS

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se relaciona con un catalizador de craqueo catalítico novedoso que tiene una alta área de superficie de matriz, el proceso para preparar el catalizador, y el proceso para utilizar el catalizador para mejorar la conversión de fondos durante un proceso de craqueo catalítico.

10

ANTECEDENTE DE LA INVENCION

15

20

El craqueo catalítico es un proceso de refinamiento de petróleo que se aplica comercialmente a una escala muy grande. La mayoría de productos de petróleo de las refinerías se producen utilizando el proceso de craqueo catalítico fluido (FCC). Un proceso FCC involucra típicamente el craqueo de materias primas de hidrocarburo pesadas en productos más livianos al poner en contacto la materia prima en un proceso de craqueo de recirculación catalítico cíclico con un catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante de la invención que consiste de partículas que tienen un tamaño de partícula medio de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 μm , preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 μm .

25

El craqueo catalítico ocurre cuando la materia prima de hidrocarburo de relativamente alto peso molecular se convierte en productos más livianos mediante reacciones que tienen lugar a temperatura elevada en la presencia de un catalizador, con la mayoría de la conversión o craqueo que ocurre en la fase de

vapor. La materia prima se convierte en gasolina, destilado y otros productos de craqueo líquidos así como también productos de craqueo vaporosos gaseosos más livianos de cuatro o menos átomos de carbono por molécula. El vapor consiste parcialmente de olefinas y parcialmente de hidrocarburos saturados. El vapor también contiene fondos con coque que se depositan sobre el catalizador. Es deseable producir los fondos más bajos en un nivel de coque constante.

Los catalizadores FCC consisten normalmente de un rango de partículas esféricas extremadamente pequeños. Los grados comerciales normalmente tienen tamaños de partículas promedio de varían de aproximadamente 50 a 150 μm , preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 μm . el catalizador de craqueo está comprendido de un número de componentes, cada uno de los cuales se diseña para mejorar el desempeño general del catalizado. Algunos de los componentes influyen la actividad y selectividad mientras que otros afectan las propiedades de retención e integridad de las partículas de catalizador. Los catalizadores FCC están compuestos generalmente de zeolita, matriz activa, arcilla y aglutinante con todos los componentes incorporados en una única partícula o están comprendidos de mezclas de partículas individuales que tienen diferentes funciones.

La capacidad de repotencialización de los fondos es una característica importante de un catalizador FCC. La conversión de fondos mejorada puede mejorar significativamente la economía de un proceso FCC al convertir más de los productos pesados indeseados en más productos deseables tal como petróleo de ciclo liviano, gasolina y olefinas. La sabiduría convencional ha sugerido que el área de superficie de matriz se incrementa en un catalizador de craqueo, el rendimiento de los fondos se reduce.

Ha habido un intento por incrementar el área de superficie de matriz catalítica para controlar la distribución de alúmina dentro de un catalizador de craqueo basado en sol alúmina. Por ejemplo, los catalizadores FCC basados en sol alúmina consisten típicamente de una zeolita (por ejemplo zeolita faujasita), una o más alúmina de matriz y/o sílice-alúminas, arcilla (por ejemplo arcilla de caolín) unida con un aglomerante clorohidrolaluminio. Los catalizadores se preparan típicamente al secar por rociado una suspensión acuosa de zeolita, arcilla, y clorohidrol alúmina. Las partículas de catalizador secadas por rociado se calcinan posteriormente típicamente a una temperatura de aproximadamente 595° C y, opcionalmente, se intercambian iones para remover las impurezas indeseables.

Sin embargo, Para incrementar el área de superficie de matriz, las partículas de catalizador rociadas se han calcinado a una temperatura de calcinación más suave, por ejemplo aproximadamente 400° C. Las partículas de catalizador calcinadas se resuspenden luego con una solución basada en acuosos a un pH de aproximadamente 7 para redissolver la alúmina del sistema aglutinante y reprecipitar la alúmina sobre la superficie de la zeolita que contiene partículas de catalizador. Aunque este proceso puede generar un incremento en el área de superficie de matriz sobre la superficie del catalizador final, el proceso tiene limitaciones indeseables. Una limitación principal de este proceso ha sido la relación proporcional entre el incremento en el área de superficie de matriz generado y la cantidad de zeolita en el sistema catalizador. Esto es, un incremento en el área de superficie de matriz que requiere un incremento proporcional en la cantidad de zeolita en el sistema de catalizador. Sin embargo, un incremento en el

contenido de zeolita, puede no ser deseable cuando se intente maximizar el rendimiento LCO y por lo tanto puede limitar el rango de aplicación del catalizador.

En adición a la conversión de fondos incrementada, también es importante evitar o minimizar la salida de coque durante el proceso FCC. Por consiguiente, subsiste la necesidad en la industria de la refinación de proporcionar catalizadores que minimice la formación de coque aunque mejoren simultáneamente el desempeño del craqueo de fondos durante un proceso de craqueo catalítico.

10 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a catalizadores de craqueo catalíticos basados en sol alúmina que tienen una alta área de superficie de matriz. Las composiciones de catalizador de craqueo catalítico de la invención son útiles para incrementar la conversión de fondos en la formación de coque constante durante un proceso de craqueo catalítico según se compara con la conversión de fondos que se puede obtener utilizando catalizadores de craqueo catalítico zeolíticos basados en sol alúmina convencionales.

20 La presente invención también proporciona un proceso para preparar catalizadores de craqueo catalítico de alta área de superficie de matriz de la invención. Ventajosamente, el proceso de la invención permite el control independiente de la generación de área de superficie de matriz a parte de la actividad de craqueo catalítico y de contenido de zeolita. El proceso de la invención desacopla estos dos parámetros al introducir un componente de óxido inorgánico de alta área de superficie que tiene baja actividad catalítica dentro de
25 los catalizadores, en adición al componente aglutinante clorohidrol aluminio y

zeolita que comprende típicamente catalizadores de craqueo basados en solo alúmina convencionales. La introducción del componente activo de craqueo bajo, de alta área de superficie permite la generación de una alta área de superficie de matriz aunque minimiza o evita un incremento indeseado en la actividad de craqueo, asociada típicamente con un alto contenido de zeolita.

De acuerdo con la presente invención, la composición de catalizador comprende un a composición particulada que comprende por lo menos un componente de craqueo de zeolita que tiene una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7, por lo menos un óxido de metal silíceo que tiene una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7 y un sistema aglutinante que comprende alúmina precipitada. La composición de catalizador tiene un área de superficie de matriz de más de 80 m²/g. en una modalidad preferida de la invención, la composición de la invención tiene una proporción de zeolita a óxido de metal de silicio de aproximadamente 2.

De acuerdo con el proceso de la presente invención, las composiciones de catalizador se preparan mediante un proceso que comprende secar por rociado una suspensión que comprende un componente de zeolita que tiene actividad de craqueo catalítico y que tiene una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7, un óxido de metal silíceo que tiene una carga de superficie negativa en un pH aproximadamente 7 y una cantidad de clorohidrol aluminio suficiente para proporcionar partículas de catalizador que tiene un DI de menos de 50. Las partículas de catalizador secadas por rociado se calcinan, preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 400° C. Las partículas de catalizador calcinadas se colocan en resuspensión después en una base acuosa en un pH de

aproximadamente 7, para precipitar uniformemente la alúmina a través de la composición catalítica final.

De acuerdo con lo anterior, es una ventaja de la presente invención proporcionar composiciones de catalizador de alta área de superficie de matriz que sean útiles para mejorar la conversión de fondos durante un proceso de craqueo catalítico. También es una ventaja de la presente invención proporcionar composiciones de catalizador de alta área de superficie de matriz que mejoren la conversión de fondos durante un proceso de craqueo catalítico en formación de coque constante.

Otra ventaja de la presente invención es proporcionar composiciones de catalizador FCC de alta área de superficie de matriz que tienen bajo contenido de zeolita.

Es una ventaja adicional de la presente invención proporcionar un proceso para la preparación de catalizadores de craqueo de alta área de superficie de matriz, cuyo catalizador sea útil en mejorar la conversión de fondos en formación de coque constante durante un proceso de craqueo catalítico.

Otra ventaja de la presente invención es proporcionar un proceso para controlar la generación de área de superficie independiente de contenido de zeolita y de actividad de craqueo durante la preparación de una composición de catalizador FCC basado en solo alúmina, de alta área de superficie de matriz.

Es aún otra ventaja de la presente invención proporcionar procesos FCC mejorados utilizando composiciones y procesos de acuerdo con la presente invención.

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

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

10 La Fig. 1 es una representación grafica del potencial zeta de una sustancia como una función del pH.

La Fig. 2 es una representación grafica de la relación catalizadora a petróleo versus el porcentaje en peso de conversión, con la conversión definida
15 como 100% menos % en peso de los productos líquidos que hierve por encima de 221° C.

La Fig. 3 es una representación grafica del porcentaje en peso del producto de fondo versus el porcentaje en peso de conversión.

20

La Fig. 4 es una representación grafica del porcentaje en peso del producto de coque versus el porcentaje en peso de los productos de fondo.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

25

La presente invención abarca el descubrimiento de que la inclusión de un componente silíceo agregado en ciertas composiciones catalizadoras de craqueo

catalítico, particularmente composiciones catalizadoras FCC basadas en solo alúmina, son muy efectivas en prepara composiciones catalizadoras que tienen área de superficie de matriz incrementada sin la necesidad de incrementar proporcionalmente el contenido de zeolita del catalizador. Las composiciones exhiben conversión de fondos mejorada durante un proceso de craqueo catalítico en una formación constante de coque cuando se compara con la conversión de fondos alcanzada típicamente utilizando las composiciones de catalizador de craqueo catalítico convencionales durante un proceso de craqueo catalítico.

Las composiciones catalizadoras de la invención comprende típicamente composiciones particuladas que comprenden por lo menos un componente de zeolita que tiene actividad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico y que tiene una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7; por lo menos un componente de óxido inorgánico silíceo que tiene una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7 y alúmina precipitada. Las composiciones de catalizador particulado de la invención tienen típicamente un área de superficie de matriz de más de 60 m²/g, preferiblemente más de 80 m²/g. preferiblemente, las composiciones de catalizador de la invención tienen una relación zeolita a óxido de metal silíceo de aproximadamente 0.5.

El componente de zeolita útil en la composición de la invención puede ser cualquier zeolita que tenga una actividad de craqueo catalítica bajo condiciones de craqueo catalítico, en particular condiciones de craqueo catalítico fluido, y que tengan una carga de superficie negativa en un pH aproximadamente 7. Típicamente el componente zeolítico es una zeolita faujasita sintética tal como USY o REUSY. También se contempla que las zeolitas puedan ser intercambiadas con iones parcialmente para reducir su nivel de soda antes de la incorporación en

el catalizador. También se contempla que el componente de zeolita pueda comprender una mezcla de zeolitas tal como faujasita sintéticas en combinación con mordenita y las zeolitas tipo ZSM. Generalmente, los componentes de craqueo de zeolita comprenden de aproximadamente 5 a aproximadamente 60% en peso de catalizador de craqueo. Preferiblemente los componentes de craqueo zeolíticos comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente, de aproximadamente 20 a aproximadamente 45% en peso, de la composición de catalizador.

El componente de óxido de metal silíceo utilizado en la composición de la invención puede ser cualquier óxido de metal silíceo que tenga una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7. Preferiblemente, el óxido de metal silíceo es un silíceo precipitado o un gel sílice. Otros materiales de óxido de metal silíceo útiles en la invención incluyen, pero no se limitan a, sílice coloidal, sílice zeolíticos tal como beta, mordenita, chabasita, ferrierita y similares, y materiales de sílice mesoporosos tal como MCM-41 o MCM-22. Típicamente, las composiciones de catalizador de la invención comprenden por lo menos aproximadamente 5% en peso del componente de óxido de metal silíceo. Preferiblemente, el catalizador de la invención comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25% en peso, del componente de óxido de metal silíceo.

En una modalidad de la invención las composiciones de catalizador comprenden una relación de zeolita: óxido de metal silíceo de aproximadamente 0.5. En una modalidad preferida de la invención, la composición de catalizador de la invención tiene una relación de zeolita: óxido de metal silíceo que varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10, y más preferiblemente, de

aproximadamente 0.2 a aproximadamente 5.0. En aún una modalidad más preferida de la invención, la composición de catalizador de la invención tiene una relación de zeolita: óxido de metal silíceo que varía de aproximadamente 0.25 a aproximadamente 4 y más preferiblemente, de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 2.

El componente de alúmina precipitado que comprende el catalizador de la invención se forma *in situ* al precipitar alúmina de un sistema aglutinante formado de clorohidrol aluminio durante la preparación del catalizador. El clorohidrol aluminio utilizado en la práctica de la presente invención ya está disponible de fuentes comerciales y posee típicamente la fórmula $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$. El clorohidrol aluminio se denomina frecuentemente en la técnica como complejos de hidroxilo aluminio catiónicos poliméricos o clorohidróxidos de aluminio básicos que son polímeros formados de un precursor monomérico. Para el propósito de la presente solicitud, el componente aglutinante se denominará como clorohidrol aluminio. La preparación de la solución de clorohidrol aluminio se describe típicamente en la Patente Estadounidense No. 2,196,016, Patente Canadiense No. 967,136 y Patente Estadounidenses No. 4,176,090. Típicamente, la preparación del clorohidrol aluminio involucra hacer reaccionar un ácido clorhídrico y metal de aluminio en cantidades que producirán una composición que tiene la fórmula indicada anteriormente. Adicionalmente, el clorohidrol aluminio se puede obtener utilizando varias fuentes de aluminio tal como alúmina (Al_2O_3), arcilla y/o mezclas de alúmina y/o arcilla con metal aluminio.

Típicamente, las composiciones de catalizador de acuerdo con la presente invención comprende una cantidad de alúmina precipitada suficiente para aglutinar la partícula catalizadora y formar partículas que tienen un Índice de Desgaste

Davison (DI) de menos de 50. Preferiblemente, la cantidad de alúmina precipitada varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 50% de la composición catalizador. Más preferiblemente, la cantidad de alúmina precipitada varía de aproximadamente 15% a aproximadamente 25% de la composición de catalizador.

5

El catalizador de la invención puede incluir opcionalmente arcilla. Aunque el caolín es el componente de arcilla preferido, también se contempla que otras arcillas, tal como caolín modificado (por ejemplo metacaolín) se puedan incluir opcionalmente en el catalizador de la invención. Cuando se utiliza, el componente de arcilla comprenderá típicamente de aproximadamente 0 a aproximadamente 70% en peso preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 50% en peso de la composición de catalizador.

10

Opcionalmente, las composiciones de catalizador de la invención también pueden comprender por lo menos un o más materiales de matriz. Los materiales de matriz adecuados incluyen alúmina, sílice-alúmina y similares. El material de matriz puede estar presente en el catalizador de la invención en una cantidad que varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 % en peso, preferiblemente aproximadamente 10 a aproximadamente 20% en peso.

15
20

La composición de catalizador de la invención tiene una alta área de matriz, esto es la composición de catalizador tiene un área de superficie mesoporosa de más de 60 m²/g, preferiblemente más de 80 m²/g. para propósitos de esta invención el termino "mesoporoso" se utiliza aquí para indicar un material que tiene poros con diámetros en un rango aproximado de 0.003 a aproximadamente 0.01 µm.

25

El tamaño de partícula y las propiedades de desgaste del catalizador de la invención afectan las propiedades de fluidización en la unidad de craqueo catalítico y determinan qué también el catalizador se retiene en la unidad comercial, especialmente en una unidad FCC. La composición de catalizador de la invención tiene típicamente un tamaño de partícula medio de aproximadamente 45 a aproximadamente 200 μm ., más preferiblemente aproximadamente 50 a aproximadamente 150 μm . las partículas de catalizador de acuerdo con la presente invención tienen buenas propiedades de desgaste como se indica por un DI de menos de 50, más preferiblemente menos de 20 y más preferiblemente menos de 15.

Generalmente, las composiciones de catalizador de la invención se preparan al formar una suspensión acuosa que comprende aproximadamente 5 a aproximadamente 50% de clorhidrol de aluminio, preferiblemente aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso de clorhidrol aluminio, expresado como Al_2O_3 , aproximadamente 5 a aproximadamente 60% en peso del componente de zeolita, aproximadamente 5 a aproximadamente 60% en peso de componente de óxido de silicio inorgánico, y opcionalmente, de aproximadamente 0 a aproximadamente 70% en peso de arcilla. La suspensión acuosa se muele para obtener una suspensión homogénea o sustancialmente homogénea, es decir una suspensión en donde todos los componentes sólidos de la suspensión tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 10 μm . alternativamente, los componentes que forman la suspensión se muelen antes de formar la suspensión. La suspensión acuosa se mezcla después para obtener una suspensión acuosa homogénea o sustancialmente homogénea.

La suspensión acuosa se somete después a una etapa de rociado en donde la suspensión se seca por rociado utilizando técnicas de secado por rociado convencionales. Durante la etapa de secado por rociado, la suspensión se convierte en partículas de catalizador sólidas que comprenden zeolita y el componente de óxido de metal silíceo unido por un aglutinante de clorohidrol aluminio. Las partículas de catalizador secadas por rociado tienen típicamente un tamaño de partícula promedio del orden de aproximadamente 60 a aproximadamente 150 μm .

Luego de secar por rociado, las partículas de catalizador se calcinan a temperaturas que varían de aproximadamente 370° C a aproximadamente 690° C durante un periodo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 1.5 horas. Preferiblemente, las partículas de catalizador se calcinan a una temperatura de aproximadamente 400° C durante aproximadamente 45 minutos. Durante la etapa de calcinación, el aglutinante de clorohidrol aluminio se convierte a un aglutinante de alúmina.

Luego de la calcinación, las partículas de catalizador se resuspenden en una solución base acuosa para precipitar uniformemente alúmina a través de las partículas de catalizador. La solución de base acuosa comprende una cantidad suficiente de una base para mantener un pH aproximadamente 7 en una suspensión de base acuosa durante la etapa de resuspensión. Las bases adecuadas incluyen pero no se limitan a hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetrametilamonio y similares. Preferiblemente, la base es hidróxido de amonio. La temperatura durante la etapa de resuspensión varía de aproximadamente 5° C a aproximadamente 90° C (preferiblemente la

50

temperatura se mantiene en aproximadamente 75° C) durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas.

La formación de partículas de catalizador de acuerdo con la presente invención se logra mediante un proceso de "heterocoagulación". Esto es, se hace uso de fuerza de atracción entre las partículas de aluminio precipitadas y las partículas de óxido inorgánico de zeolita y síliceas que comprenden las partículas de catalizador. Esta fuerza de atracción se origina por la diferencia de carga que resulta de las diferencias en el punto isoelectrico de la zeolita cargada negativamente y los componentes de óxido inorgánico síliceos de las partículas de catalizador y las partículas de aluminio cargadas positivamente que comprende la matriz. El proceso de la invención resulta en una alúmina precipitada de alta superficie de área, y alta calidad, distribuida uniformemente o sustancialmente uniformemente a través de las partículas de catalizador.

Las partículas de catalizador intercambian iones opcionalmente después y/o se lavan, preferiblemente con agua, para remover el exceso de óxido de metal álcali y cualquier otra impureza soluble. Las partículas de catalizador lavadas se separan de la suspensión mediante técnicas convencionales, por ejemplo filtración, y se secan a aproximadamente 100° C a aproximadamente 200° C para formar un polvo que fluye libremente.

Los componentes principales de las composiciones de catalizador de la presente invención comprenden zeolita, un componente de óxido de metal síliceo, alúmina precipitada y opcionalmente, arcilla y materiales de matriz, es decir alúmina, sílice y sílice-alúmina.

51

Esta adicionalmente dentro del alcance de la presente invención que las composiciones de catalizador de la presente invención se pueden utilizar en combinación con otros aditivos utilizados convencionalmente en los procesos de craqueo catalítico, particularmente procesos FCC, por ejemplo aditivos para reducción de SO_x , aditivos para reducción de NO_x , aditivos para reducción de azufre en gasolina, promotores de la combustión de CO, aditivos para la producción de olefinas livianas, y similares.

Para los propósitos de esta invención, la frase "condiciones de craqueo catalítico" se utiliza aquí para indicar las condiciones de un proceso de craqueo catalítico típico, que es casi invariablemente un proceso FCC, en donde una composición de la invención circulante del catalizador de craqueo se conecta con una materia prima de hidrocarburo pesado a temperatura elevada para convertir las materias primas en compuestos de bajo peso molecular.

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

Las composiciones catalizadoras de craqueo de la invención son especialmente útiles en proceso FCC convencionales u otros procesos de craqueo catalítico en donde la materia prima del hidrocarburo se craquea en compuestos de menor peso molecular. En resumen, el proceso FCC involucra el craqueo de materias primas de hidrocarburo pesado a productos mas livianos por contacto en la materia prima en un proceso cíclico de craqueo de recirculación de catalizador en un catalizador de craqueo catalítico fluidizable circulante de la invención que consiste de partículas que tienen un tamaño que varia de aproximadamente 50 a

aproximadamente 150 μm , preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 100 μm . El craqueo catalítico de estas materias primas de hidrocarburo de relativamente alto peso molecular resulta en la producción de un producto de hidrocarburo de menor peso molecular. Las etapas significativas en los procesos FCC cíclicos son:

(i) La carga se craquea catalíticamente en una zona de craqueo catalítico, normalmente una zona de craqueo ascendentes, que opera en condiciones de craqueo catalítico al poner en contacto la carga con una fuente caliente de catalizador de craqueo regenerada para producir un efluente que comprende productos craqueados y gasta coque que contiene catalizador e hidrocarburos sin fracciones livianas.

(ii) El efluente se descarga y se para, normalmente en uno o más ciclones, en una fase de vapor rica en producto craqueado y una fase rica en sólidos que comprenden el catalizador gastado;

(iii) La fase de vapor se remueve como producto y se fracciona en la columna principal FCC y se asocia en columnas laterales para formar productos de craqueo líquido y gaseoso que incluyen gasolina;

(iv) El catalizador gastado se fracciona, usualmente con vapor, para remover hidrocarburos ocluidos del catalizador, después de lo cual el catalizador sin fracciones livianas se regenera de manera oxidativa en una zona de regeneración de catalizador para producir catalizador regenerado caliente, que luego se recicla a la zona de craqueo para craquear cantidades adicionales de carga.

S3

Los procesos FCC típicos se conducen a temperaturas de reacción de aproximadamente 480° C a aproximadamente 600° C con temperaturas de regeneración de catalizador de aproximadamente 600° C a aproximadamente 800°

- 5 C. Como se conoce bien en la técnica, la zona de regeneración de catalizador puede consistir de un único recipiente o múltiples recipientes de reactor. Las composiciones de la invención se pueden utilizar en procesamiento FCC. De cualquier materia prima de hidrocarburo típica. La cantidad de la composición de la invención utilizada puede variar dependiendo del proceso FCC específico.
- 10 Preferiblemente, la cantidad de la composición utilizada es una cantidad suficiente para incrementar la conversión de fondos en formación de coque constante durante un proceso FCC. Típicamente, la cantidad de la composición utilizada es por lo menos 0.01 % en peso, preferiblemente de aproximadamente 0.01 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente aproximadamente 0.1 a
- 15 aproximadamente 20% en peso del inventario de catalizador de craqueo.

- Las composiciones de catalizador de craqueo de la invención se pueden agregar al catalizador FCC circulante de la invención aunque el proceso de craqueo está en marcha o ellos pueden estar presentes en el inventario al
- 20 comienzo de la operación FCC. Alternativamente, las partículas de catalizador se pueden agregar directamente a la zona de craqueo, a la zona de regeneración del aparato de craqueo FCC, o en cualquier otro punto adecuado en el proceso FCC.

- También está dentro del alcance de la invención utilizar las composiciones
- 25 de catalizador de craqueo de la invención solo o en combinación con uno u otros catalizadores FCC convencionales que incluyen, por ejemplo, catalizadores basados en zeolita con un componente de craqueo faujasita como se describe en

la revista semanal por Venuto and Habib, *Fluid Catalytic cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1 así como también en numerosas otras fuentes tal como Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISB 0-88415-290-1. Los catalizadores FCC consisten de un aglutinante, usualmente sílice, alúmina, o alúmina de sílice, un componente activo de sitio ácido de zeolita tipo Y, una o más alúminas de matriz y/o alúminas de sílice, y arcillas, tal como arcilla de caolín. La zeolita Y puede estar presente en una o más formas y puede haber sido ultra estabilizada y/o tratada con cationes estabilizantes tal como cualquiera de las tierras raras.

10

El catalizador de la invención se puede utilizar para craquear cualquier materia prima de hidrocarburo típico, que incluye pero no se limita a, gasóleo de vacío hidrotratado y petróleo de gas de vacío no hidrotratado. Las composiciones de catalizador de craqueo de la invención son especialmente útiles para craquear materias primas de hidrocarburo que contienen cargas de petróleo pesado con típicamente mayor distribución de punto de ebullición y mayor contenido de carbón Conradson según se compara con gasóleo típico.

15

Las composiciones de la invención son útiles para incrementar la conversión de fondos en la formación de coque constante durante un proceso de craqueo catalítico según se compara con las conversiones de fondo que se pueden obtener mediante catalizadores de craqueo catalítico zeolíticos basados en sol alúmina convencional. Se puede logra incremento muy significativo en la conversión de fondos durante el craqueo catalítico utilizando las composiciones catalizadoras de la invención, en algunos casos hasta el 50% con relación al uso de un catalizador de craqueo basado en solo alúmina convencional, en formación de coque constante. Sin embargo, como se entenderá por el experto en la técnica,

20

25

el grado de la reducción de fondos puede depender de tales factores como temperatura de reactor, relación catalizador a petróleo y tipo de materia prima. La invención actual permite el control del área de superficie de matriz en el catalizador de la invención independiente de la cantidad de zeolita. Por consiguiente, se pueden utilizar menores niveles de zeolita en los catalizadores aunque se incremente el área de superficie de matriz. Ventajosamente, la composición de catalizador de craqueo catalítico de la invención logra un incremento en la conversión de fondos sin un incremento en la actividad catalítica debido a un incremento indeseable en el contenido de zeolita del catalizador.

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

Todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también lo restante de la especificación que se refiere a composiciones sólidas o concentraciones son por peso a menos que se especifique otra cosa. Sin embargo, todas las partes y porcentajes en los ejemplos así como también lo restante de la especificación que se refiere a composiciones de gas son molares o por volumen a menos que se especifique otra cosa.

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

incluye cualquier subconjunto de números dentro de cualquier rango así mencionado.

EJEMPLOS

5

EJEMPLO 1

Una composición de catalizador que comprende 20% de zeolita, 35% en peso de sílice agregado y alúmina precipitada se preparan como sigue: 3509 g de zeolita Y ultra-estable se mezclan con 6522 g de clorohidrol aluminio y 1000 g de agua desionizada. 1412 g de arcilla Natka y 2234 g de sílice precipitada (SA=181 m²/g) se mezclan en esta solución. Luego la mezcla se muele y se seca por rociado. El material secado por rociado se calcina luego durante 40 minutos a 400° C.

15

1800-2000 ml de agua desionizada se agita a 65° C. Se agrega 10-15 ml de 28-30% de hidróxido de amonio a esta agua para incrementar el pH a 8.5 -9.0. 400-600 g del material calcinado se agrega luego a la mezcla. Se agrega hidróxido de aluminio para mantener un pH de aproximadamente 7. Una vez se estabiliza el pH en un pH aproximadamente 7 se agita durante 10 minutos adicionales. El catalizador luego se filtra a través de un embudo Buchner utilizando un vacío. El catalizador se enjuaga tres veces con 500 ml de agua desionizada de 80 a 85° C en un pH de aproximadamente 7. El catalizador se seca luego a 120° C.

20

25

El catalizador resultante tiene un área de superficie de matriz de 148 m²/g, un área de superficie de zeolita de 137 m²/g, y una proporción de zeolita a sílice de 0.57.

EJEMPLO 2

Una composición de catalizador que comprende 20% en peso de zeolita, 35% en peso de sílice agregado y alúmina precipitada se preparan como sigue:

5 3509 g de una zeolita Y ultra-estable se mezclan con 6522 g de clorohidrol aluminio y 1000 g de agua desionizada. 1412 g de arcilla Natka y 2222 g de sílice precipitada ($SA=130 \text{ m}^2/\text{g}$) se mezclan en esta solución. Luego la mezcla se muele y se seca por rociado. El material secado por rociado se calcina luego durante 40 minutos a 400°C .

10 1800-2000 ml de agua desionizada se agita a 65°C . Se agrega 10-15 ml de 28-30% de hidróxido de amonio a esta agua para incrementar el pH a 8.5 -9.0. 400-600 g del material calcinado se agrega luego a la mezcla. El hidróxido de aluminio se agrega para mantener un pH de aproximadamente 7. Una vez se

15 estabiliza el pH en un pH aproximadamente 7 se agita durante 10 minutos adicionales. El catalizador se filtra luego a través de un embudo Buchner utilizando un vacío. El catalizador se enjuaga tres veces con 500 ml de agua desionizada de 80 a 85°C en un pH de aproximadamente 7. El catalizador se seca luego a 120°C .

20 El catalizador resultante tiene un área de superficie de matriz de $139 \text{ m}^2/\text{g}$, un área de superficie de zeolita de $138 \text{ m}^2/\text{g}$, y una proporción de zeolita a sílice de 0.57.

25 **EJEMPLO 3**

Una composición de catalizador que comprende 20% en peso de zeolita, 35% en peso de sílice agregado y alúmina precipitada se preparan como sigue:

3509 g de una zeolita Y ultra-estable se mezclan con 6522 g de clorohidrol aluminio y 1000 g de agua desionizada. 1412 g de arcilla Natka y 2211 g de gel de sílice coloidal (Syloid 244 obtenido de Grace Davison) se mezclan en esta solución. La mezcla se muele luego y se seca por rociado. El material secado por rociado se calcina luego durante 40 minutos a 400° C.

1800-2000 ml de agua desionizada se agita a 65° C. Se agrega 10-15 ml de 28-30% de hidróxido de amonio a esta agua para incrementar el pH a 8.5 -9.0. 400-600 g del material calcinado se agrega luego a la mezcla. Se agrega hidróxido de aluminio para mantener un pH de aproximadamente 7. Una vez se estabiliza el pH en un pH aproximadamente 7 este se agita durante 10 minutos adicionales. El catalizador se filtra luego a través de un embudo Buchner utilizando un vacío. El catalizador se enjuaga tres veces con 500 ml de agua desionizada de 80 a 85° C en un pH de aproximadamente 7. El catalizador se seca luego a 120° C.

El catalizador resultante tiene un área de superficie de matriz de 182 m²/g, un área de superficie de zeolita de 133 m²/g, y una proporción de zeolita a sílice de 0.57.

EJEMPLO 4

La actividad de craqueo catalítico de un catalizador preparado como se describe en cada uno de los ejemplos 1-3 anteriores se evalúa y compara con un catalizador de craqueo disponible comercialmente, Orion ULC 7698 (catalizador base), actualmente vendido por Grace Davison, una división de W.R. Grace & Co.-Conn. En Columbia, Maryland,. Este catalizador tiene un MSA de 46 m²/g y un ZSA de 219 m²/g. el catalizador se vaporiza en un lecho fluidizado durante 4 horas a 816°C con 100% de vapor y se utiliza para craquear un gasóleo hidrotratado (las

propiedades de la carga se exhiben en la tabla 1) en un Davison Circulating Riser ("DCR"), que se diseña para simular las condiciones de una unidad FCC convencional. La descripción y operación del DCR se ha publicado en los siguientes documentos: G. W. Young, G. D. Weatherbee, y S.W. Davey, "Simulating Comercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit", Asociación de Refinería de Petróleos Nacionales (NPRA) Documento AM 88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory" en *Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology*, J.S Magee and M.M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-890367-8.

Los resultados se registran en las Figuras 2 a 4 en adelante.

La Figura 1 muestra que la carga de superficie sobre una zeolita y sobre sílice precipitado es negativa en un pH de 7, mientras que la carga de superficie sobre clorohidrol aluminio es positiva en pH de aproximadamente 7.

La Figura 2 muestra que el catalizador base tiene la relación catalizador a petróleo más baja o de más actividad en un conversión dada. La Figura 3 muestra que las composiciones de catalizador preparado en los ejemplos 1-3 todas tienen productos de fondo mucho menores en una conversión constante que el catalizador base. La Figura 4 muestra que el catalizador preparado de acuerdo con los ejemplo 1-3 tienen menores productos de fondo en un nivel de coque constante cuando se compara con el catalizador base.

60

Tabla 1
Propiedades de Carga

Propiedades	Valor
Actividad API @ 60°F	23.5
Gravedad Especifica @ 60°F	0.9132
Azufre, % en peso	0.035
Nitrógeno Total, % en peso	0.12
Nitrógeno Básico, % en peso	0.0462
Carbón Conradson, % en peso	0.03
Ni, ppm	0.5
V, ppm	0
Fe, ppm	4.6
Na, ppm	0
Cu, ppm	0.1
Factor K	11.5
Índice de Refracción	1.50245
Peso molecular promedio	332
% de Carbonos de anillo Parafínico, Cp	47.2
% de Carbono de anillo Nafténico, Cn	37.2
% de Carbono de anillo Aromático, Ca	15.6

61

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un catalizador de craqueo catalítico que comprende una zeolita que
5 tiene actividad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo
catalítico y que tiene una carga de superficie negativa en un pH de
aproximadamente 7, un óxido de metal silícico que tiene una carga de
superficie negativa en un pH de aproximadamente 7 y alúmina
precipitada, en donde la composición de catalizador comprende un área
10 de superficie mesoporosa de más de 60 m²/g.
2. El catalizador de la reivindicación 1 en donde la zeolita es zeolita
faujasita.
- 15 3. El catalizador de la reivindicación 1 en donde el óxido de metal silícico
se selecciona del grupo que consiste de un sílice precipitado, un gel de
sílice, una sílice zeolítica, un sílice mesoporoso y mezclas de estos.
4. El catalizador de la reivindicación 3 en donde el óxido de metal silícico
20 es sílice precipitada o un gel de sílice.
5. El catalizador de la reivindicación 1 en donde el área de superficie de
mesoporo es mayor de 80 m²/g.
- 25 6. El catalizador de la reivindicación 1 en donde la cantidad de zeolita
presente en el catalizador varía de aproximadamente 5 a
aproximadamente 60 % en peso del catalizador de craqueo.

7. El catalizador de la reivindicación 6 en donde la cantidad de zeolita presente en el catalizador varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 50 % en peso de la composición de catalizador.

5 8. El catalizador de la reivindicación 1 en donde la cantidad de óxido de metal silícico presente en el catalizador es por lo menos aproximadamente 5% en peso de la composición de catalizador.

10 9. El catalizador de la reivindicación 8 en donde la cantidad del óxido de metal silícico presente en el catalizador varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 40% en peso de la composición de catalizador.

15 10. El catalizador de la reivindicación 1 en donde la cantidad de alúmina precipitada presente en el catalizador varía de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 % en peso de la composición de catalizador.

20 11. El catalizador de la reivindicación 1 en donde la relación zeolita: óxido de metal silícico en la composición de catalizadores es de aproximadamente 0.5.

12. El catalizador de la reivindicación 11 en donde la relación zeolita: óxido de metal silícico en la composición de catalizador varía de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10.0.

25 13. El catalizador de la reivindicación 11 en donde la proporción óxido de metal silícico en la composición de catalizador varía de aproximadamente 2.2 a aproximadamente 5.0.

14. El catalizador de la reivindicación 13 en donde la proporción de zeolita a óxido de metal silícico en la composición de catalizador varía de aproximadamente 0.25 a aproximadamente 4.

5 15. El catalizador de la reivindicación 14 en donde la proporción de zeolita a óxido de metal silícico en la composición de catalizador varía de aproximadamente 0.5 a aproximadamente 2.0.

10 16. El catalizador de la reivindicación 1 en donde el catalizador comprende adicionalmente arcilla.

17. Un método para formar un catalizador de craqueo catalítico que tiene una alta área de superficie de matriz, dicho método comprende

15 a. Formar una suspensión acuosa que comprende por lo menos una partícula de zeolita que tiene actividad de craqueo catalítica bajo condiciones de craqueo catalítico y una carga de superficie negativa en un pH de aproximadamente 7, por lo menos un óxido de metal silícico que tiene un cambio de superficie negativo en un pH de
20 aproximadamente 7 y clorohidrol aluminio;

b. Moler la suspensión;

c. Rociar la suspensión molida para formar partículas catalizadas;

d. Calcinar las partículas de catalizador secadas por rociado a una temperatura y durante un tiempo suficiente para remover los volátiles;

5 e. Resuspender las partículas fatalizadas calcinadas en una solución de base acuosa en un pH de aproximadamente 7 durante un tiempo y a una temperatura suficiente para precipitar la alúmina a través de las partículas de catalizador; y

10 f. Remover las partículas de catalizador.

18. El método de la reivindicación 17 en donde la suspensión acuosa comprende partículas de zeolita en una cantidad suficiente para proporcionar de aproximadamente 5 a aproximadamente 60% en peso de zeolita en la composición de catalizador final.

19. El método de la reivindicación 17 en donde la partícula de zeolita es una zeolita faujasita.

20 20. El método de la reivindicación 17 en donde la suspensión acuosa comprende óxido de metal silícico en una cantidad suficiente para proporcionar por lo menos 5% en peso de óxido de metal silícico en la composición de catalizador final.

25 21. El método de la reivindicación 17 en donde el óxido de metal silícico se selecciona del grupo que consiste de un sílice precipitado, un gel de sílice, un sílice zeolítico, un sílice mesoporoso y mezclas de los mismos.

22. El método de la reivindicación 17 en donde el óxido de metal silícico es sílice precipita o un gel de sílice.

5 23. El método de la reivindicación 17 en donde el clorohidrógeno de aluminio está presente en la suspensión en una cantidad suficiente para proporcionar aproximadamente 5 a aproximadamente 50% en peso de alúmina precipitada en la composición de catalizador final.

10 24. El método de la reivindicación 17 en donde las partículas de catalizador calcinadas se resuspenden a una temperatura que varía de aproximadamente 5° C a 90° C durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 2 horas.

15 25. El método de la reivindicación 17 en donde la base utilizada para preparar la solución de base acuosa de la etapa de resuspensión se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, hidróxido de potasio, hidróxido de tetrametilamonio y mezclas de los mismos.

20

26. Un método para craqueo catalítico de una materia prima de hidrocarburo en componentes de menor peso molecular, dicho método comprende poner en contacto una materia prima de hidrocarburo con un catalizador de craqueo a temperatura elevada con lo cual se forma componentes de hidrocarburo de menor peso molecular, dicho catalizador de craqueo
25 comprende (a) la composición de la reivindicación 1, 3, 11 o 6.

27. El proceso de la reivindicación 26 en donde el catalizador de craqueo comprende adicionalmente zeolita faujasita.

28. El proceso de la reivindicación 27 en donde la zeolita es una zeolita tipo Y

29. El método de la reivindicación 26 que comprende adicionalmente recuperar el catalizador de craqueo de dicha etapa de poner en contacto y tratar el catalizador utilizado en una zona de regeneración para regenerar dicho catalizador.

5

10

COMPOSICIONES DE CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALÍTICO QUE
TIENEN CONVERSIÓN MEJORADA DE FONDOS

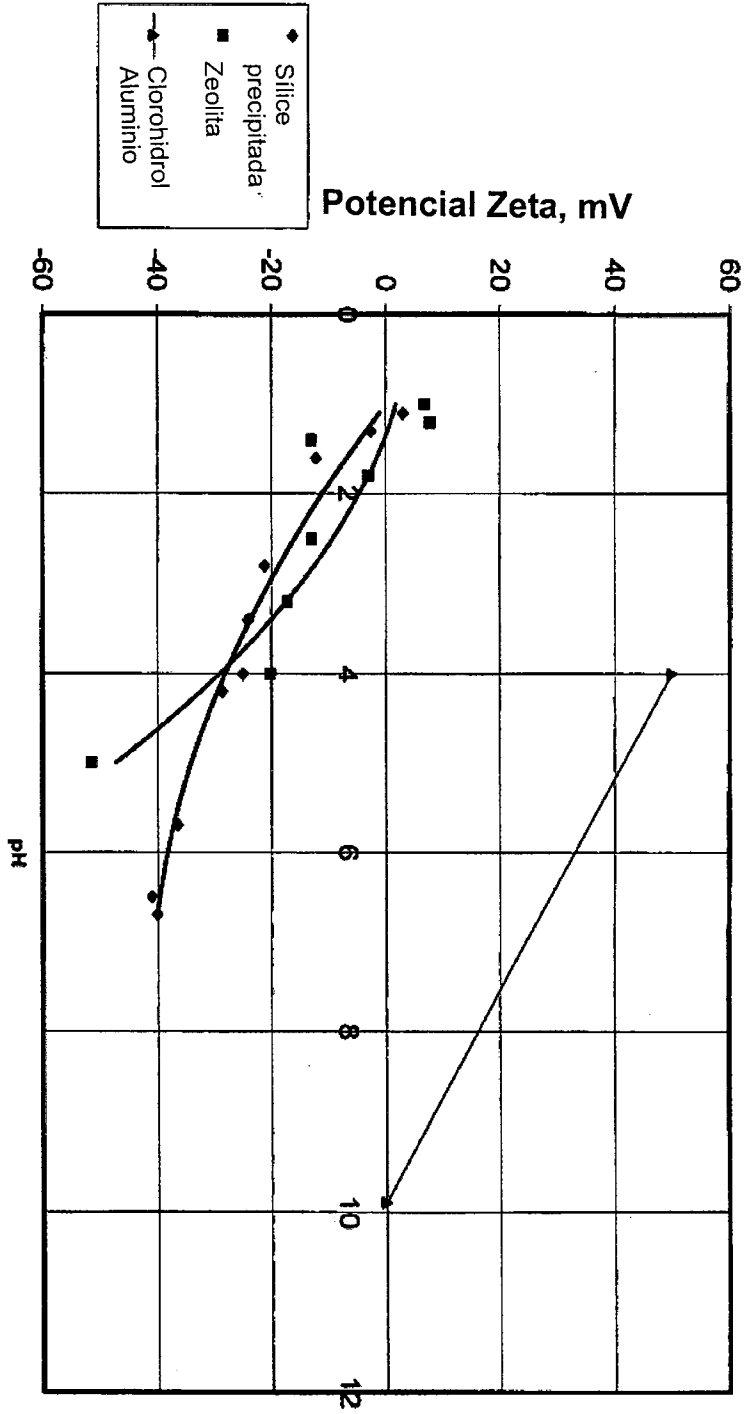
Resumen

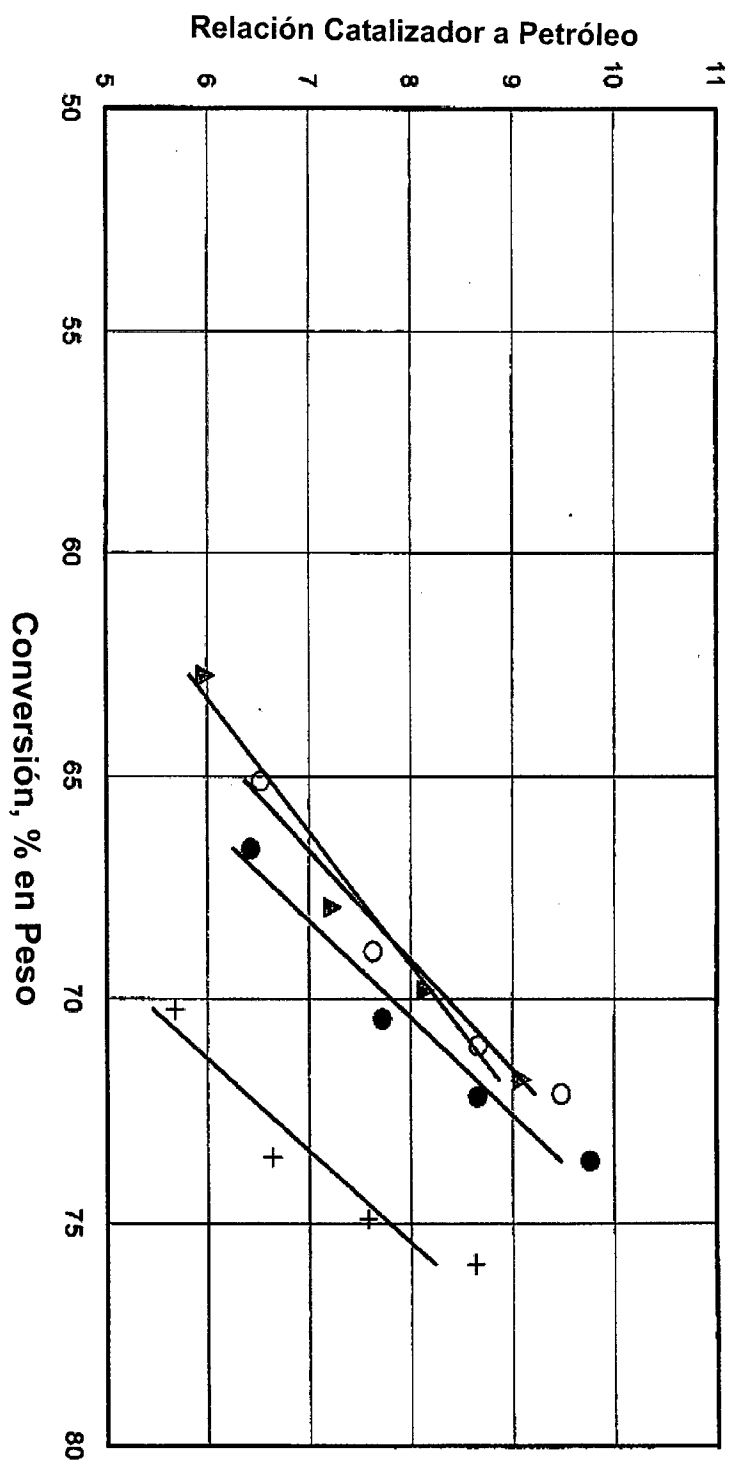
5

Un catalizador de craqueo catalítico particulado que comprende una zeolita que tiene capacidad de craqueo catalítico bajo condiciones de craqueo catalítico, se agrega sílice, se precipita la alúmina y, opcionalmente arcilla. El catalizador de craqueo catalítico tiene una alta área de superficie de matriz y es útil en procesos de craqueo catalítico, en particular, un proceso de craqueo catalítico fluido, para mejorar la conversión de fondos en una formación de torta constante.

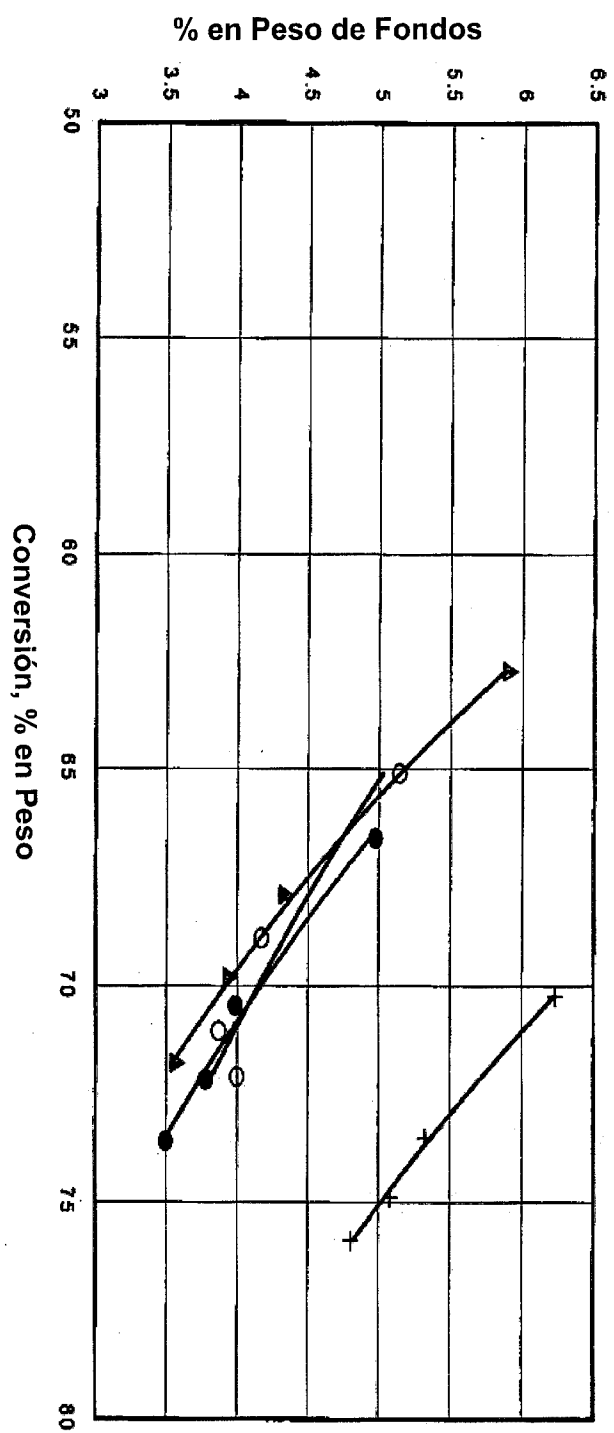
10

Potencial Zeta vs pH

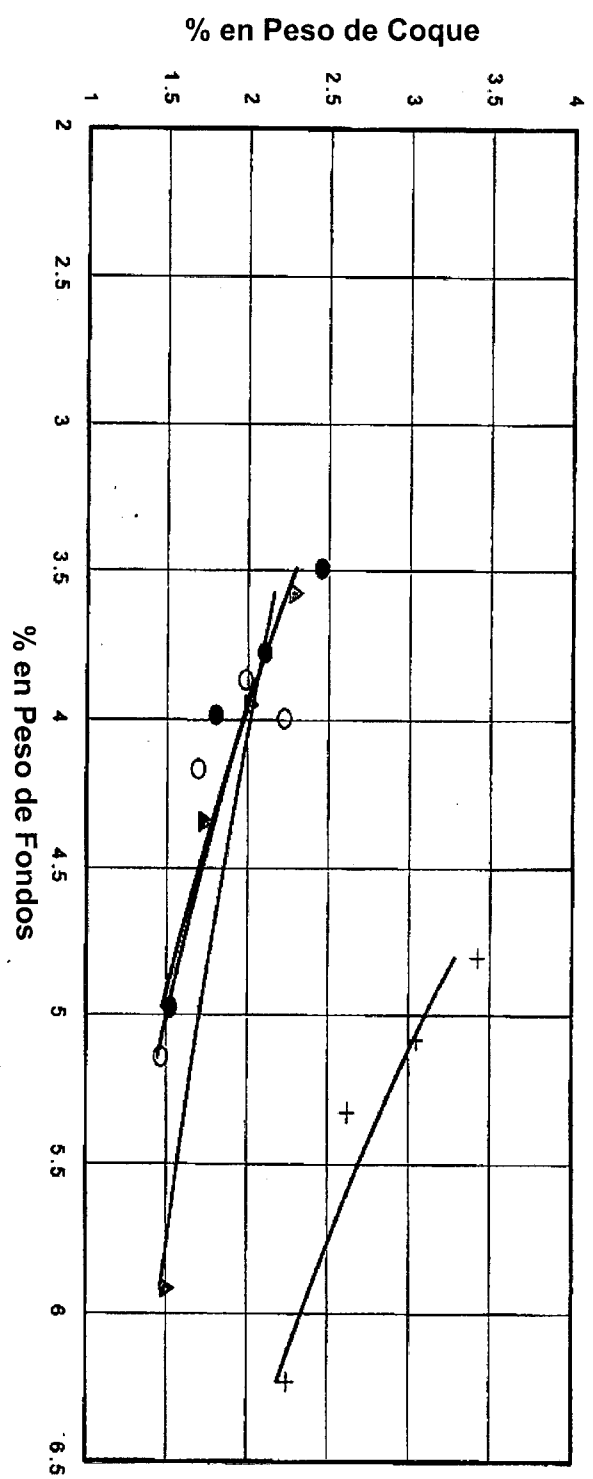




▲ EJEMPLO 3 + CATALIZADOR BASEO EJEMPLO 2 ● EJEMPLO 1



▲ EJEMPLO 3 + CATALIZADOR BASEO EJEMPLO 2 ● EJEMPLO 1

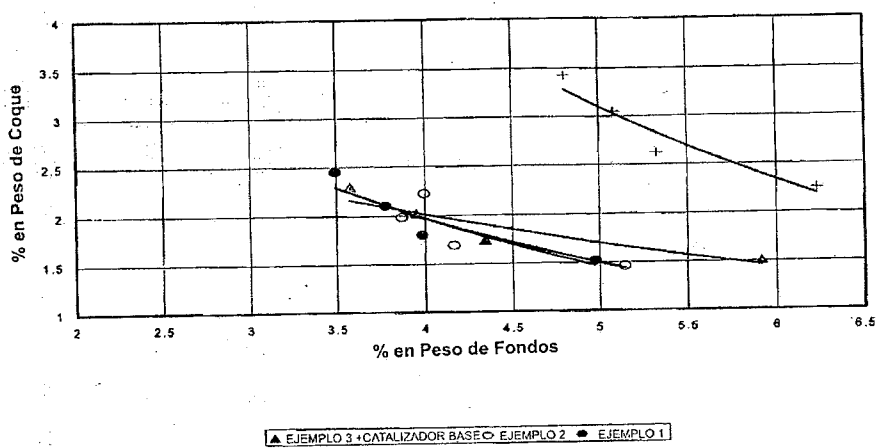
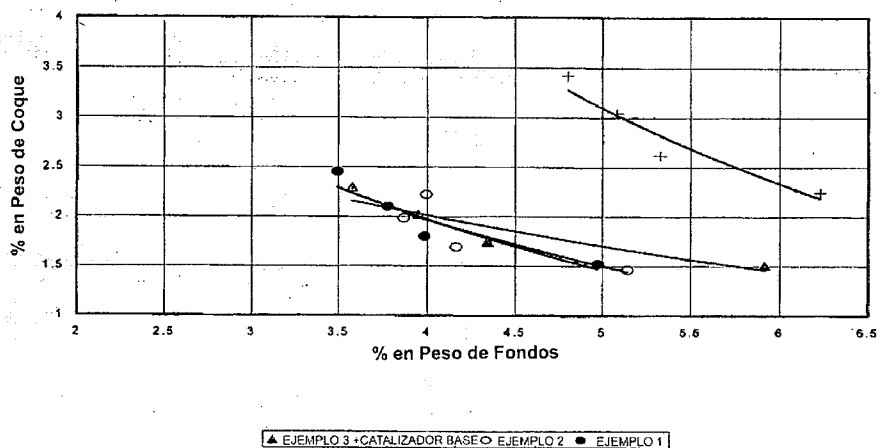


▲ EJEMPLO 3 + CATALIZADOR BASE ○ EJEMPLO 2 ● EJEMPLO 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US 07/24335

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - B01J 29/06 (2008.01) USPC - 502/64 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: 502/64 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Google: Scholar/Patents: zeolite faujasite neutral surface charge pH Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WEST: DB=PGPB,USPT,USOC,EPAB,JPAB; Google: Scholar/Patents search terms: zeolite faujasite neutral surface charge pH														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005/0269246 A1 (WACHTER et al.) 08 December 2005 (08.12.2005) para [0002]; [0004]; [0007]-[0008]; [0011]; [0020]-[0021]; [0046];[0049]; [0059]; [0061]; [0062]; [0068]; [0071]; [0079]; [0082]; [0086]; [0094]; [0125]; [0135]; Table 6</td> <td>1-29</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6,177,373 B1 (STERTE et al.) 23 January 2001 (23.01.2001) Col 6, ln 55-64; Col 7, ln 56-60; Col 27, ln 29-31</td> <td>1-29</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 3,503,874 A (MICHALKO et al.) 31 March 1970 (31.03.1970)Col 2, ln 30-44; Col 2, ln 50-55; Col 2, ln 69-70</td> <td>17-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2005/0269246 A1 (WACHTER et al.) 08 December 2005 (08.12.2005) para [0002]; [0004]; [0007]-[0008]; [0011]; [0020]-[0021]; [0046];[0049]; [0059]; [0061]; [0062]; [0068]; [0071]; [0079]; [0082]; [0086]; [0094]; [0125]; [0135]; Table 6	1-29	Y	US 6,177,373 B1 (STERTE et al.) 23 January 2001 (23.01.2001) Col 6, ln 55-64; Col 7, ln 56-60; Col 27, ln 29-31	1-29	Y	US 3,503,874 A (MICHALKO et al.) 31 March 1970 (31.03.1970)Col 2, ln 30-44; Col 2, ln 50-55; Col 2, ln 69-70	17-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
Y	US 2005/0269246 A1 (WACHTER et al.) 08 December 2005 (08.12.2005) para [0002]; [0004]; [0007]-[0008]; [0011]; [0020]-[0021]; [0046];[0049]; [0059]; [0061]; [0062]; [0068]; [0071]; [0079]; [0082]; [0086]; [0094]; [0125]; [0135]; Table 6	1-29												
Y	US 6,177,373 B1 (STERTE et al.) 23 January 2001 (23.01.2001) Col 6, ln 55-64; Col 7, ln 56-60; Col 27, ln 29-31	1-29												
Y	US 3,503,874 A (MICHALKO et al.) 31 March 1970 (31.03.1970)Col 2, ln 30-44; Col 2, ln 50-55; Col 2, ln 69-70	17-25												
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐														
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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										
"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 16 March 2008 (16.03.2008)		Date of mailing of the international search report 05 MAY 2008												
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: Lee W. Young PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774												



respecto de los cuales el uso de la marca pueda causar un riesgo de confusión o de asociación".

1.2. Concepto.

En palabras del Honorable Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina de Naciones, el objetivo de la causal de irregistrabilidad enunciada "es evitar que se vulnere el derecho de un tercero al registrar signos idénticos o semejantes a los suyos; y de esta manera garantizar la función principal de la marca, cual es la de distinguir los productos o servicios de un comerciante de los de similares características del competidor con el propósito de que no se genere confusión o riesgo de asociación entre ellos.

*La confusión en materia marcaria puede obedecer a la incapacidad de un signo para distinguir los productos o servicios que ampara, de otros que puedan inducir al consumidor a error*¹.

El Tribunal ha indicado los supuestos que pueden dar lugar al riesgo de confusión de los signos entre sí y entre los productos o servicios que cada una de ellas ampara, identificando los siguientes: "...que exista identidad entre los signos en disputa y también entre los productos o servicios distinguidos por ellos; o identidad entre los signos y semejanza entre los productos o servicios; o semejanza entre los signos e identidad entre los productos y servicios; o semejanza entre aquellos y también semejanza entre éstos"².

Así, para determinar el riesgo de confusión, hay que realizar el estudio de los signos y de los productos o servicios a distinguir. Para establecer si existe o no semejanza entre los signos en conflicto, es necesario realizar una comparación del conjunto, sin fraccionar sus elementos, desde una perspectiva fonética, gráfica y conceptual. Por su parte, el análisis de la protección estará encaminado a determinar si existe una conexión competitiva.

2. Caso concreto.

Así, en el caso sub-exámene, compete a esta Delegatura analizar el riesgo de confusión que pudiese presentarse entre el signo solicitado a registro PRODUCTOS EL SOL EL PLACER DE LA LIMPIEZA (mixta) y la marca previamente registrada SOL SOLEI, de certificado de registro N° 325320, clase 3, vigente hasta el 27 de noviembre de 2016, cuyo titular es la sociedad opositora, GENESIS MEDICINES S.A. MEDIGENESIS S.A.

2.1. Análisis comparativo de los signos.

Los signos confrontados son los siguientes:

¹ Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina de Naciones. Interpretación Prejudicial, Proceso N° 154-IP-2005.

² Tribunal de Justicia de la Comunidad Andina de Naciones. Interpretación Prejudicial, Proceso N° 68-IP-2002.

75

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 09-069604-00000-0000
Fecha: 2009-07-06 16:43:17 Dep. 2020 NUECREACION
Tra. 11 PATENTE Y II Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 41,986
FECHA : JUNIO 8 DE 2009

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111846674	08/06/2009	55,819,000.00

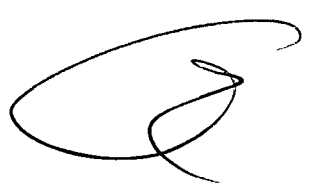
***** CONCEPTO *****

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

1 50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I *** TASA ANUAL AÑOS 9 a 12 CUATRENIO 420,000.00

TOTAL : \$ 420,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS



RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____

Cdo 06032-891.0208

NIJ : 800176089-2

++++ CONSIGNATION ++++

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111846674	08/06/2009	55,819,000.00

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

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I *** TASA ANUAL A#OS 9 a 12 CUATRENIO	420,000.00

[illegible]

TOTAL : \$ 420,000.00

SON: CUATROCIENTOS VEINTE MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Qdo 00032-841.020-8.

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 47,120
FECHA : JUNIO 26 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-069604- -00000-0000

Fecha: 2009-07-06 16:43:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE Y II Eva: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 78

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111852801	26/06/2009	1,107,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SON: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Cdo 06032- 841-020-8

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 09 - 47,121
FECHA : JUNIO 26 DE 2009

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-069604- -00000-0000

Fecha: 2009-07-08 16:43:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTE Y II Eve: 378 FASE NACIONAL I
Act. 411 PRESENTACION Folios: 75

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	Vr. PAGO
CAVELIER ABOGADOS	CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	111852801	26/06/2009	1,107,000.00

***** CONCEPTO *****

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

SÓN: VEINTICINCO MIL PESOS

RESPONSABLE :

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No.

Cdo 06032 841-020-8



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

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

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

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

COMPLETA ☐

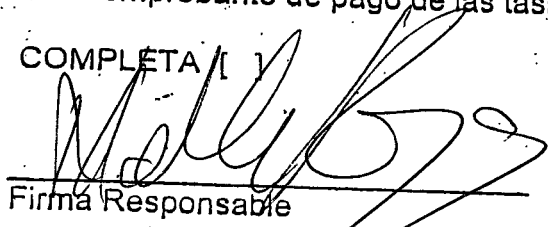
INCOMPLETA ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

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

COMPLETA ☐

INCOMPLETA ☐


Firma Responsable

Fecha

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 09-652604-00000-0000

Fecha: 2009-07-06 18:43:17 Dep. 2020 NUECREACIONE
Tra. 11 PATENTENY Ene 379 FAGINACIONALI
Act. 411 PRESENTACION

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

Conmutador: 3 82 08 40

Fax: 350 52 20

E-mail: info@sic.gov.co

www.sic.gov.co

Bogotá, D.C., Colombia

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

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

REFERENCIA	Radicación No.	9 69604
	Solicitud internacional	PCT/US2007/024335
	Fecha inicio fase nacional	07/07/2009
	Trámite	11
	Evento	378
	Actuación	180
	Oficio No.	108151

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

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

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

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

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

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 17 JUL. 2009
jfernand