



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 894.216

Classif. Internat.:

C10 G/B01 J

Mis en lecture le:

16 -12- 1982

Le Ministre des Affaires Economiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;**Vu le procès-verbal dressé le 26 août 1982 à 15 h. 40*

au Service de la Propriété industrielle;

## ARRÊTE :

**Article 1.** — Il est délivré à la Sté dite : CHEVRON RESEARCH COMPANY  
525 Market Street, San Francisco, California 94105  
(Etats-Unis d'Amérique)

repr. par l'Office Kirkpatrick-G.C. Plucker à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Promoteur amélioré pour l'oxydation du SO<sub>2</sub>  
dans un procédé de craquage catalytique fluide,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet  
déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 27 août 1981,  
n° 296.619 et le 2 février 1982 (CIP), n° 344.915 au nom  
de A.W. Klaassen et R.D. Bezman dont elle est l'ayant cause.

**Article 2.** — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et  
périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit  
de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention  
(mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui  
de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 15 septembre 1982

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

  
L. SALPETEUR

# MÉMOIRE DESCRIPTIF

DÉPOSÉ A L'APPUI D'UNE DEMANDE

DE

## BREVET D'INVENTION

FORMÉE PAR

CHEVRON RESEARCH COMPANY

p o u r

Promoteur amélioré pour l'oxydation du  $\text{SO}_2$  dans un procédé de craquage catalytique fluide.

---

Demandes de brevets aux Etats-Unis d'Amérique n° 296.619 du 27 août 1981 et n° 344.915 du 2 février 1982 (CIP) en faveur de A.W. Klaassen et R.D. Bezman

---

Le craquage catalytique fluide met en jeu la décomposition catalytique des hydrocarbures lourds en combustibles et alimentations pétrochimiques de poids moléculaire plus faible. Une installation de craquage catalytique fluide (CCF) typique comprend une zone de craquage des hydrocarbures et une zone de régénération

du catalyseur. Un catalyseur particulaire, contenant généralement une zéolite, circule en boucle entre la zone de craquage où l'alimentation hydrocarbonée est craquée et une zone de régénération où le coke formé sur le catalyseur dans la zone de craquage est brûlé. Les gaz de combustion formés dans la zone de régénération contiennent d'habitude différents gaz nocifs qui sont considérés comme étant des agents de pollution atmosphérique. Par exemple, il se forme généralement du monoxyde de carbone au cours de l'oxydation du coke. On peut se référer à ce propos au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.909.392. En outre, lorsque les alimentations hydrocarbonées contiennent du soufre et/ou de l'azote, les gaz de combustion contiennent habituellement les oxydes de ces éléments en différentes quantités.

La teneur en monoxyde de carbone du gaz de combustion peut être maîtrisée par addition de petites quantités d'un promoteur de l'oxydation du monoxyde de carbone, par exemple le platine. On peut se référer à ce propos au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.072.600. La teneur en oxydes de soufre peut être maîtrisée par incorporation d'un agent de sorption du soufre, par exemple l'alumine, à la masse catalytique en circulation, c'est-à-dire en mélange avec le catalyseur de craquage. On peut se référer à ce propos au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.071.436. On a observé aussi que l'incorporation d'un promoteur de l'oxydation du dioxyde de soufre favorise l'élimination du soufre hors du gaz de combustion par l'agent de sorption du soufre. On peut se référer à ce propos au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.115.250. L'un des promoteurs d'oxydation du dioxyde de soufre parmi les plus efficaces connus jusqu'à présent est le platine. Malgré son

efficacité, ce promoteur expose à l'inconvénient d'augmenter la quantité des oxydes d'azote dans le gaz usé. Comme déjà indiqué, le platine peut servir de promoteur de l'oxydation du monoxyde de carbone. Il serait intéressant d'utiliser pour la régénération un promoteur d'oxydation qui conserve l'aptitude du platine à favoriser l'oxydation du monoxyde de carbone et celle du dioxyde de soufre sans contribuer à la formation des oxydes d'azote.

La Demanderesse a découvert que certains mélanges de métaux contenant du palladium et au moins un autre métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhodium et le rhénium peuvent constituer d'efficaces promoteurs de l'oxydation du monoxyde de carbone et du dioxyde de soufre, tout en réduisant au minimum la formation des oxydes d'azote. Plus surprenant encore est la découverte que l'efficacité que ces mélanges manifestent comme promoteurs de l'oxydation du dioxyde de soufre est habituellement supérieure à l'efficacité des différents métaux constitutifs du mélange. Tout aussi remarquable est la découverte que cette augmentation d'aptitude à promouvoir l'oxydation du dioxyde de soufre s'accompagne habituellement d'une diminution sensible de la quantité des oxydes d'azote en comparaison de la quantité des oxydes d'azote formés par le platine seul.

La présente invention a donc pour objet un procédé perfectionné de craquage catalytique fluide, suivant lequel une masse catalytique en circulation comprenant un catalyseur de craquage particulaire circule en boucle entre une zone de craquage des hydrocarbures et une zone de régénération du catalyseur et la teneur en soufre des gaz quittant la zone de régénération est maîtrisée par addition d'un agent de sorption des oxydes de soufre à la masse catalytique en cir-

culatation, caractérisé en ce que dans la zone de régénération, un promoteur de l'oxydation du dioxyde de soufre, formé par l'association intime du palladium ou d'un composé du palladium avec au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhénium et le rhodium, est associé à un support d'oxyde inorganique.

L'invention a en outre pour objet une composition utile pour le craquage d'un hydrocarbure contenant du soufre en l'absence d'hydrogène ajouté qui comprend:

- (a) un catalyseur de craquage particulaire pour le craquage des hydrocarbures en l'absence d'hydrogène;
- (b) un premier solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un agent de sorption du soufre capable de sorber le trioxyde de soufre et
- (c) un second solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un support d'oxyde inorganique associé à un mélange de métaux comprenant du palladium ou un composé du palladium et au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhénium et le rhodium.

L'invention concerne de plus une composition utile pour le craquage d'un hydrocarbure contenant du soufre en l'absence d'hydrogène ajouté, qui comprend:

- (a) un catalyseur de craquage particulaire consistant essentiellement en un catalyseur de craquage contenant de la silice imprégné d'un composé de l'aluminium capable de sorber les oxydes de soufre et
- (b) un second solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un support d'oxyde inorganique auquel est associé un mélange de métaux contenant du palladium ou un composé

du palladium et au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhénium et le rhodium.

L'expression "masse catalytique en circulation" désigne les solides particuliers circulant en boucle entre la zone de craquage et la zone de régénération. Par conséquent, cette expression désigne, sans s'y limiter nécessairement, le catalyseur de craquage, l'agent particulaire de sorption du soufre et les particules de promoteur.

L'expression "agent de sorption du soufre" désigne une matière capable de former une association stable avec le trioxyde de soufre dans le régénérateur d'une installation de craquage catalytique fluide et capable de dissociation dans la zone de craquage des hydrocarbures. Cette association peut être formée par absorption, adsorption ou réaction chimique. De tels agents de sorption du soufre sont notamment l'alumine et la magnésie. Une préférence particulière comme agent de sorption du soufre est donnée à "l'alumine réactive" qui peut être décrite comme étant une alumine présentant une surface spécifique d'au moins  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , par exemple l'alumine gamma ou eta. Une alumine réactive appropriée n'est pas en combinaison intime avec plus d'environ 40% de silice et est de préférence sensiblement non mélangée à de la silice. Une description détaillée de l'alumine réactive est donnée dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.071.436.

Dans les dessins,

Fig. 1 portant en ordonnées l'adsorption du  $\text{SO}_2$  et en abscisses la production des oxydes d'azote pendant la régénération du catalyseur donne la comparaison entre l'aptitude de différents métaux et différentes combinaisons de métaux à promouvoir l'oxydation du dioxyde de soufre, d'une part, et la for-

mation des oxydes d'azote, d'autre part.

Fig. 2 portant en ordonnées l'adsorption du  $\text{SO}_2$  et en abscisses la composition du catalyseur illustre graphiquement l'effet synergique de différents mélanges de palladium et de platine sur l'oxydation du dioxyde de soufre.

La présente invention a pour objet une classe améliorée de promoteurs d'oxydation qui sont hautement efficaces pour convertir le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre. Dans la plupart des cas, le promoteur d'oxydation sert également de promoteur de la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone. Les promoteurs de cette espèce sont particulièrement avantageux parce que ceux faisant l'objet de l'invention peuvent être rendus sélectifs pour promouvoir la conversion du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre, tout en réduisant jusqu'au minimum la formation des oxydes d'azote. Le rapport du palladium aux autres métaux dépend de la nature des autres métaux utilisés et des conditions de travail choisies. En règle générale, lorsqu'un seul autre métal est associé au palladium, les rapports pondéraux des deux métaux tombent dans l'intervalle d'environ 100:1 à 1:100, la préférence étant donnée aux rapports pondéraux de l'intervalle d'environ 10:1 à 1:10. Les promoteurs contenant du palladium et de l'iridium (10:1) et ceux contenant du palladium et du platine (10:1) sont particulièrement préférés pour promouvoir l'oxydation du dioxyde de soufre. Il est important que les métaux soient déposés à l'état de mélange entre eux sur le support. La Demanderesse a découvert que lorsque les différents métaux sont déposés sous forme de particules isolées les unes des autres, l'aptitude des métaux à promouvoir l'oxydation du dioxyde de soufre est sensiblement affaiblie.

Le support utilisé en association avec le promoteur peut être tout oxyde inorganique exempt d'effet défavorable sur l'activité du promoteur et sur le fonctionnement de l'installation de craquage catalytique fluide. De préférence, le support est un solide particulaire qui peut être mélangé physiquement et mis en circulation avec le catalyseur de craquage et l'agent de sorption du soufre. De telles substances sont notamment les oxydes inorganiques poreux, comme l'alumine et la silice, ou les mélanges de deux ou plusieurs oxydes inorganiques, comme la silice-alumine, les argiles naturelles et synthétiques entre autres, les aluminosilicates zéolitiques cristallins etc. Un support préféré est un catalyseur de craquage poreux manifestant une bonne résistance à l'attrition dans l'installation de craquage catalytique fluide afin d'empêcher les pertes de promoteur hors du système. La base de catalyseur HEZ-55 commercialisée par la Société Engelhard convient comme support pour le promoteur.

Les métaux peuvent être ajoutés au support de toute manière appropriée, par exemple par imprégnation ou échange d'ions, ou bien peuvent être ajoutés à un précurseur d'un support solide présélectionné par exemple par coprécipitation à partir d'une solution aqueuse avec un précurseur de l'oxyde inorganique. Dans le cas d'un support-promoteur particulaire, le solide particulaire peut être façonné en particules d'une dimension convenant pour une installation de craquage catalytique fluide suivant les techniques habituelles, par exemple le séchage par pulvérisation, le broyage de particules plus grosses jusqu'au calibre désiré et ainsi de suite.

Lors de l'incorporation du promoteur à la masse catalytique en circulation dans l'installation

004215

de craquage catalitique fluide, il faut que la quantité de promoteur soit suffisante pour favoriser l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre. De plus, lorsque l'intention est que le promoteur d'oxydation serve aussi de promoteur de la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone, la quantité de promoteur doit être suffisante pour favoriser cette dernière réaction. En règle générale, la quantité de promoteur requise pour oxyder le monoxyde de carbone est inférieure à celle requise pour oxyder le dioxyde de soufre, de sorte que ce paramètre n'est normalement pas à considérer. En règle générale, la teneur totale en métaux du promoteur est d'environ 0,01 à 2% en poids de l'association promoteur-support et d'environ 0,01 à 100 parties par million en poids de la masse catalytique totale en circulation.

L'agent de sorption du soufre contenu dans la masse catalytique en circulation est de préférence de l'alumine réactive. Toutefois, d'autres agents de sorption du soufre ont été décrits et pourraient être utilisés aux fins de l'invention. En règle générale, un agent de sorption du soufre approprié doit être capable de sorber au moins environ 50% en poids des oxydes de soufre contenus dans la zone de régénération. Dans le cas de l'alumine réactive, les particules de l'agent de sorption du soufre contiennent habituellement au moins 60% en poids d'alumine. L'alumine doit avoir une surface spécifique d'au moins  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  et doit contenir environ 0,1 à 100% en poids d'alumine réactive. L'agent de sorption du soufre doit habituellement être présent en quantité suffisante avec le catalyseur pour apporter environ 0,1 à 25% en poids d'alumine, sur la base du poids total de la masse catalytique en circulation. En règle générale, l'agent de sorption du soufre est incorporé à l'état de solide particulaire

mélangé physiquement aux particules du catalyseur et aux particules du promoteur. Toutefois, l'agent de sorption du soufre peut être présent également sur les particules catalytiques, comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4.115.249.

Le catalyseur utilisé pour le craquage de l'alimentation hydrocarbonée peut être tout catalyseur convenant pour une installation de craquage catalytique fluide. De tels catalyseurs contiennent normalement de la silice et/ou de l'alumine. D'autres oxydes métalliques réfractaires comme la magnésie et la zircone ont été suggérés et pourraient être utilisés le cas échéant. Différentes variétés d'aluminosilicates zéolitiques naturels ou synthétiques sont habituellement incorporées au catalyseur de craquage. La nature du catalyseur n'est pas critique aux fins de l'invention. Il convient de noter que le choix du catalyseur dépend de la nature de l'alimentation devant subir le craquage et du mode de fonctionnement plutôt que de la nature du promoteur d'oxydation. Par conséquent, la sélection d'un catalyseur convenable reste de la compétence du spécialiste en ce domaine et ne doit pas être expliquée plus en détail.

Différentes matières d'autres natures peuvent être incorporées à la masse catalytique en circulation de l'installation de craquage catalytique fluide à la condition qu'elles ne gênent pas notablement l'activité des promoteurs métalliques. Des promoteurs supplémentaires de l'oxydation du monoxyde de carbone peuvent être ajoutés, par exemple du cuivre ou du chrome. Le sodium a aussi été utilisé en association avec l'alumine pour la sorption du soufre. Des quantités modérées de ces constituants ne sont pas nuisibles pour l'application de l'invention.

Pour maîtriser la formation des oxydes d'a-

zote, les promoteurs d'oxydation contenant un mélange de palladium et d'iridium (10:1) et un mélange de palladium et de rhodium (10:1) sont spécialement intéressants. Une préférence particulière est donnée au mélange de palladium et d'iridium (10:1) qui s'est révélé être également un excellent promoteur de l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre.

L'invention est davantage illustrée par les données du tableau suivant. Pour déterminer ces dernières, on applique par imprégnation différents promoteurs d'oxydation sur un catalyseur HEZ-55 à l'équilibre et on mesure indirectement l'aptitude des différents métaux à oxyder le dioxyde de soufre en trioxyde de soufre en mesurant la vitesse d'adsorption du trioxyde de soufre sur l'alumine. Le tableau indique l'activité de trois catalyseurs métalliques choisis utilisés isolément.

TABEAU

| <u>Métal promoteur</u> | <u>Vitesse d'adsorption du SO<sub>3</sub><br/>(ppm/minute)</u> |
|------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 0,1% de platine        | 599                                                            |
| 0,1% de palladium      | 497                                                            |
| 0,1% d'iridium         | 318                                                            |

On peut déduire du tableau que le platine est de loin le meilleur promoteur d'oxydation entre ces trois métaux. L'aptitude de l'iridium à promouvoir l'oxydation est très faible.

Comme déjà indiqué, l'aptitude des mélanges de métaux décrits à promouvoir l'oxydation sélective du dioxyde de soufre, tout en réduisant jusqu'au minimum la formation des oxydes d'azote constitue un avantage marqué sur les promoteurs d'oxydation déjà connus. Ceci ressort clairement de l'examen de la Fig. 1 montrant l'activité des différents métaux repris au tableau et celle de divers mélanges de métaux entrant dans le

cadre de l'invention. La figure 1 montre que tous les mélanges des métaux essayés ont une meilleure activité comme promoteurs de l'oxydation du dioxyde de soufre que ces mêmes métaux utilisés séparément et entrant dans la constitution du mélange. En outre, il en ressort que les mélanges de métaux réduisent sensiblement la quantité d'oxydes d'azote en comparaison de celle formée par le platine utilisé seul. Toutes ces données sont recueillies au moyen de mélanges contenant 0,1% en poids de métaux au total, sur base du poids du support.

Les mélanges du palladium avec l'iridium (10:1) et du palladium avec le platine (10:1) sont particulièrement efficaces comme promoteurs de l'oxydation du dioxyde de soufre.

La figure 2 fait ressortir les effets de différents rapports du palladium au platine sur la capacité de promouvoir l'oxydation du dioxyde de soufre. Il ressort de cette figure que les différents mélanges de platine et de palladium manifestent un effet synergique réel, c'est-à-dire que le mélange est meilleur promoteur de l'oxydation que chacun des métaux constitutifs. Bien que l'effet promoteur de l'oxydation soit maximal pour un rapport d'environ 1:1 du palladium au platine, il est habituellement désirable du point de vue économique de maintenir la teneur en platine inférieure à cet optimum dans le mélange. Ceci tient au fait que le platine est beaucoup plus onéreux que le palladium.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé perfectionné de craquage catalytique fluide, suivant lequel une masse catalytique en circulation comprenant un catalyseur de craquage particulaire circule en boucle entre une zone de craquage des hydrocarbures et une zone de régénération du catalyseur et la teneur en soufre des gaz quittant la zone de régénération est maîtrisée par addition d'un agent de sorption des oxydes de soufre à la masse catalytique en circulation, caractérisé en ce que dans la zone de régénération, un promoteur de l'oxydation du dioxyde de soufre, formé par l'association intime du palladium ou d'un composé du palladium avec au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhénium et le rhodium, est associé à un support d'oxyde inorganique.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent de sorption des oxydes de soufre consiste en particules distinctes mélangées physiquement avec le catalyseur de craquage.

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le promoteur de l'oxydation du dioxyde de soufre sert également de promoteur de l'oxydation du monoxyde de carbone.

4 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le support d'oxyde inorganique est un solide particulaire susceptible d'être mélangé avec la masse catalytique en circulation et circulant en boucle entre la zone de craquage et la zone de régénération.

5 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le promoteur d'oxydation du dioxyde de soufre est une association du palladium ou d'un composé du palladium et d'un autre métal ou du composé d'un autre métal.

6 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'autre métal est le platine.

7 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'autre métal est l'iridium.

8 - Procédé suivant la revendication 5, caractérisé en ce que l'autre métal est le rhodium.

9 - Procédé suivant la revendication 6, 7 ou 8, caractérisé en ce que les métaux sont présents dans un rapport de l'un à l'autre tombant dans l'intervalle d'environ 10:1 à environ 1:10 en poids.

10 - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que la teneur totale en métaux du promoteur tombe dans l'intervalle d'environ 0,01 à environ 2% en poids et constitue environ 0,01 à 100 parties par million en poids du catalyseur de craquage.

11 - Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le support est un catalyseur de craquage amorphe poreux et résistant à l'attrition.

12 - Composition utile pour le craquage d'un hydrocarbure contenant du soufre en l'absence d'hydrogène ajouté, caractérisée en ce qu'elle comprend :

(a) un catalyseur de craquage particulaire pour le craquage des hydrocarbures en l'absence d'hydrogène;

(b) un premier solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un agent de sorption du soufre capable de sorber le trioxyde de soufre et

(c) un second solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un support d'oxyde inorganique associé à un mélange de métaux comprenant du palladium ou un composé du palladium et au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium, le rhénium et le rhodium.

13 - Composition suivant la revendication 12.

caractérisée en ce que le premier solide particulaire contient environ 0,1 à 100% en poids d'alumine réactive.

14 - Composition suivant la revendication 12, caractérisée en ce que le second solide particulaire contient du palladium ou un composé du palladium et un autre métal ou un composé d'un autre métal et la teneur totale en métaux du second solide particulaire tombe dans l'intervalle d'environ 0,01 à 2% en poids et constitue environ 0,01 à environ 100 parties par million en poids du catalyseur de craquage.

15 - Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que l'autre métal est le platine.

16 - Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que l'autre métal est l'iridium.

17 - Composition suivant la revendication 14, caractérisée en ce que l'autre métal est le rhodium.

18 - Composition suivant la revendication 15, 16 ou 17, caractérisée en ce que les métaux sont présents dans un rapport de l'un à l'autre tombant dans l'intervalle d'environ 10:1 à 1:10 en poids.

19 - Composition utile pour le craquage d'un hydrocarbure contenant du soufre en l'absence d'hydrogène ajouté, caractérisée en ce qu'elle comprend:

(a) un catalyseur de craquage particulaire consistant essentiellement en un catalyseur de craquage contenant de la silice imprégné d'un composé de l'aluminium capable de sorber les oxydes de soufre et

(b) un second solide particulaire autre que ce catalyseur de craquage particulaire et comprenant un support d'oxyde inorganique auquel est associé un mélange de métaux contenant du palladium ou un composé du palladium et au moins un autre métal ou composé de métal choisi entre le platine, l'osmium, l'iridium,

894215

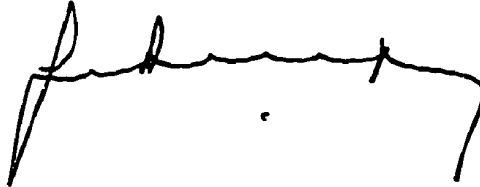
le rhénium et le rhodium.

Bruxelles, le 26 août 1982

P.Pon. de CHEVRON RESEARCH COMPANY

OFFICE KIRKPATRICK

G.C. PLUCKER

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'G.C. Plucker', written over a horizontal line.

*Sélectivité en  $SO_2/NO$   
de promoteurs de l'oxydation du  $SO_2$*

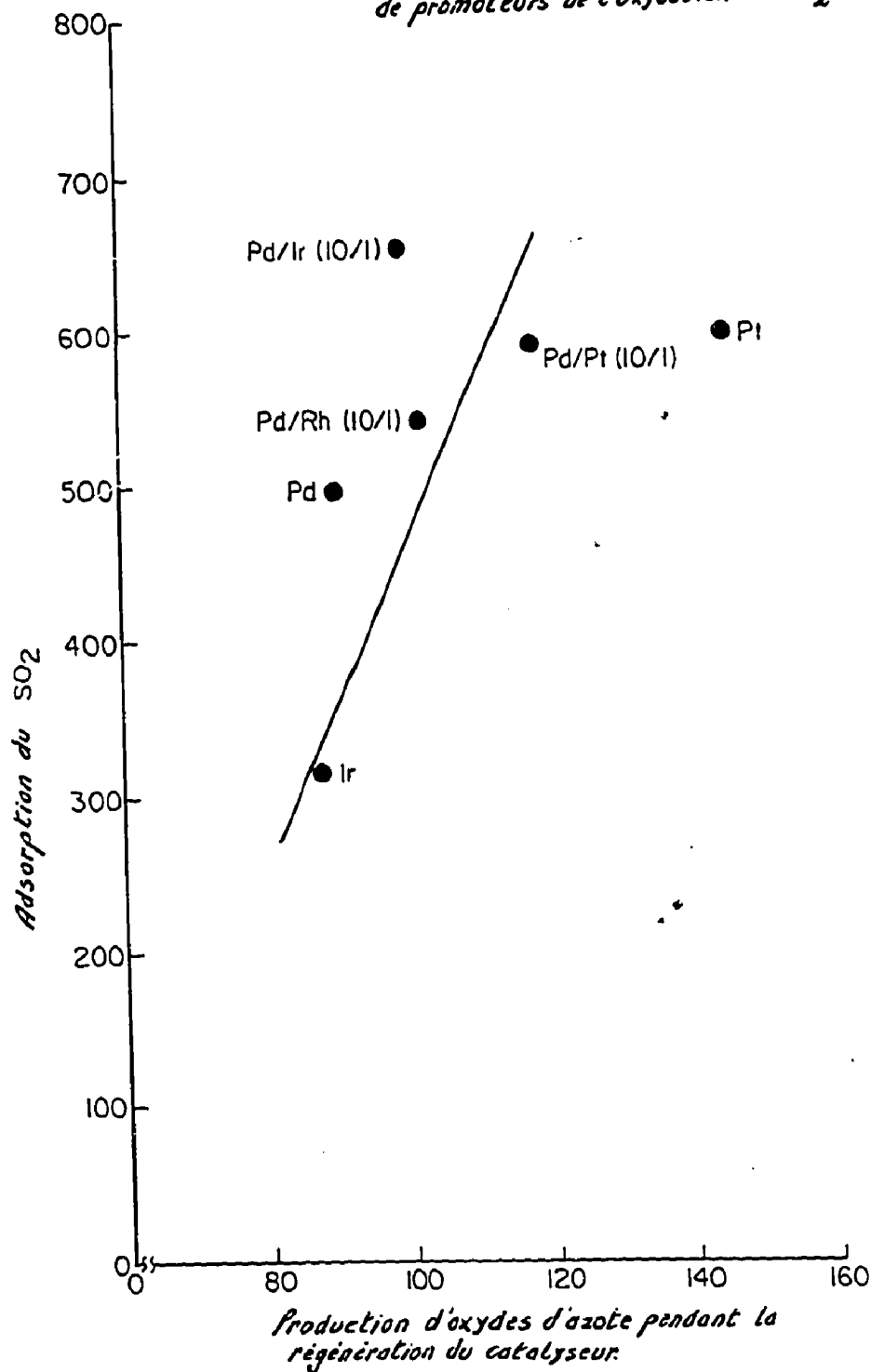


FIG. 1.

Bruxelles, le 26 août 1982  
P. Pon. de CHEVRON RESEARCH COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

*Activités d'oxydation du  $SO_2$   
de mélanges Pd/Pt*

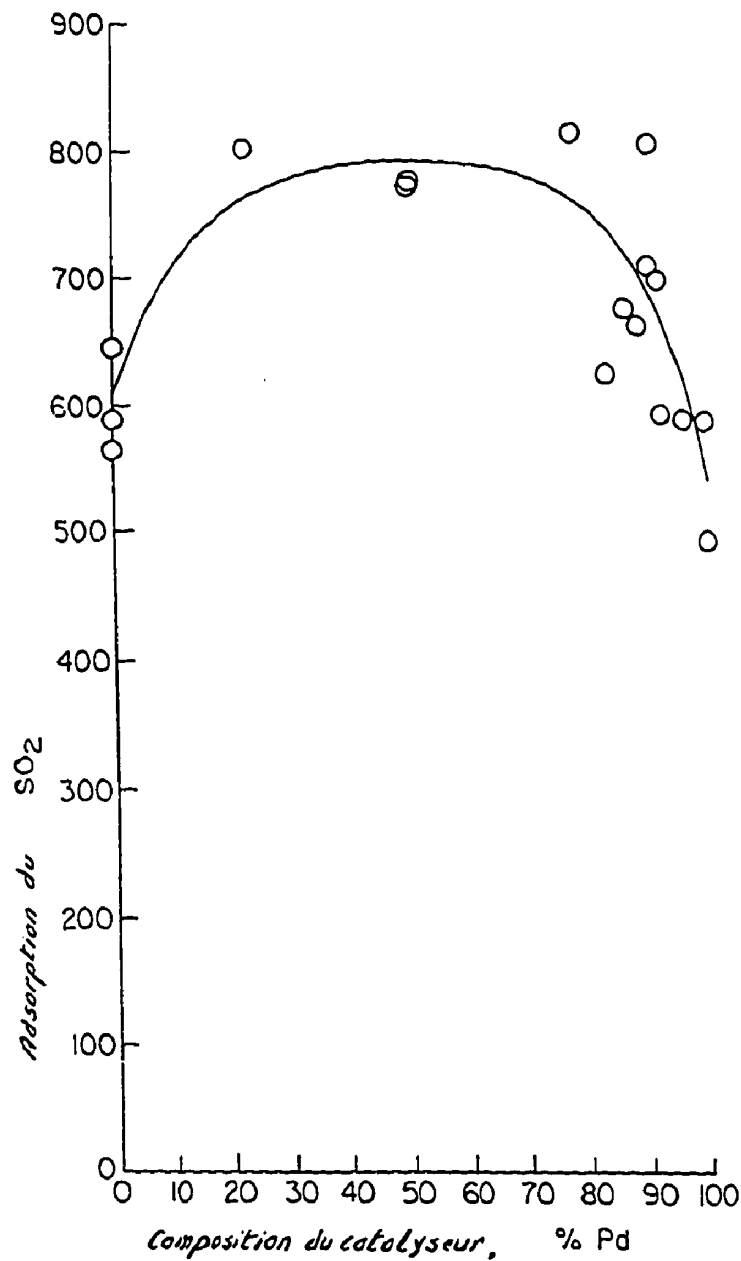


FIG. 2.

Bruxelles, le 26 août 1982  
P. Pon. de CHEVRON RESEARCH COMPANY  
OFFICE KIRKPATRICK - G.C. PLUCKER.

*[Handwritten signature]*