



**República Federativa do Brasil**  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0509938-2 B1**

**(22) Data do Depósito:** 15/04/2005

**(45) Data de Concessão:** 08/03/2016

**(RPI 2357)**



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR AS EMISSÕES DE NOX DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

**(51) Int.Cl.:** B01J 29/80 ; C10G 11/18

**(30) Prioridade Unionista:** 02/08/2004 US 10/909,709, 15/04/2004 US 10/824,913

**(73) Titular(es):** W.R. GRACE & CO. CONN

**(72) Inventor(es):** GEORGE YALURIS, MICHAEL SCOTT ZIEBARTH, XINJIN ZHAO

“COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR AS EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO”

#### REFERÊNCIA A PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido é uma continuação em parte do pedido  
5 de patente norte-americana n° de série 10/824.913, depositado em 15 de abril de 2004.

#### CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a composições para a redução de NO<sub>x</sub> e ao método de seu uso para reduzir emissões  
10 de NO<sub>x</sub> em processos de refinaria e, especificamente, em processos de craqueamento catalítico fluido (FCC). Mais particularmente, a presente invenção se refere a composições para a redução de NO<sub>x</sub> e ao método de seu uso para reduzir o teor de gases NO<sub>x</sub> desprendidos por um regenerador de unidade de  
15 craqueamento catalítico fluido (FCCU), durante o processo de FCC, sem uma alteração substancial na conversão de hidrocarbonetos ou no rendimento de produtos craqueados valiosos.

#### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Em anos recentes, houve uma preocupação crescente  
20 nos Estados Unidos e em outros lugares quanto à poluição do ar por emissões industriais de óxidos nocivos de nitrogênio, enxofre e carbono. Em resposta a essas preocupações, agências governamentais impuseram limites às emissões permissíveis de um ou mais desses poluentes, e a tendência é clara-  
25 mente na direção de regulamentos cada vez mais rigorosos.

NO<sub>x</sub>, ou óxidos de nitrogênio, em correntes de gás queimado que saem de regeneradores de craqueamento catalítico fluido (FCC) é um problema difundido. Unidades de craque-

amento catalítico fluido (FCCUs) processam alimentações de hidrocarbonetos pesados contendo compostos de nitrogênio, uma parte dos quais contida no coque sobre o catalisador ao entrar no regenerador. Parte desse nitrogênio de coque é finalmente convertida em emissões de  $\text{NO}_x$ , no regenerador de FCC ou em uma caldeira de CO a jusante. Assim, todas as FCCUs que processam alimentações contendo nitrogênio podem ter um problema de emissões de  $\text{NO}_x$  devido à regeneração do catalisador.

10                No processo FCC, partículas de catalisador (estoque) são continuamente circuladas entre uma zona de craqueamento catalítico e uma zona de regeneração de catalisador. Durante a regeneração, o coque depositado sobre as partículas de catalisador de craqueamento na zona de craqueamento é removido a temperaturas elevadas por oxidação com gases contendo oxigênio, como o ar. A remoção dos depósitos de coque restaura a atividade das partículas de catalisador a ponto de poderem ser reutilizadas na reação de craqueamento. Em geral, quando o coque é queimado com uma deficiência de oxigênio, o gás queimado do regenerador tem uma alta razão de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  e um baixo nível de  $\text{NO}_x$ , mas, quando queimado com um excesso de oxigênio, o gás queimado tem um alto nível de  $\text{NO}_x$  e um teor reduzido de CO. Assim, CO e  $\text{NO}_x$ , ou misturas desses poluentes, são emitidos com o gás queimado em quantidades variáveis, dependendo de fatores como a taxa de alimentação da unidade, o teor de nitrogênio da alimentação, o desenho do regenerador, o modo de operação do regenerador e a composição do estoque de catalisador.

Foram feitas várias tentativas para limitar a quantidade de gases  $\text{NO}_x$  emitidos da FCCU por tratamento dos gases  $\text{NO}_x$  depois de sua formação, por exemplo, pós-tratamento de correntes de gás contendo  $\text{NO}_x$ , conforme descrito nas patentes norte-americanas n° 4.434.147, 4.778.664, 4.735.927, 4.798.813, 4.855.115, 5.413.699 e 5.547.648.

Outra abordagem foi a de modificar a operação do regenerador para queima parcial e, então, tratar os precursores de  $\text{NO}_x$  no gás queimado antes de serem convertidos em  $\text{NO}_x$ , por exemplo, patentes norte-americanas n° 5.173.278, 5.240.690, 5.372.706, 5.413.699, 5.705.053, 5.716.514 e 5.830.346.

Ainda outra abordagem foi a de modificar a operação do regenerador para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$ , por exemplo, patente norte-americana n° 5.382.352, ou modificar o promotor de combustão de CO usado, por exemplo, patentes norte-americanas n° 4.199.435, 4.812.430 e 4.812.431. O enriquecimento do ar com oxigênio em um regenerador operando em modo de queima parcial também foi sugerido, por exemplo, patente norte-americana n° 5.908.804.

Também foram usados aditivos em tentativas de lidar com emissões de  $\text{NO}_x$ . As patentes norte-americanas n° 6.379.536, 6.280.607, 6.129.834 e 6.143.167 apresentam o uso de composições para a remoção de  $\text{NO}_x$  para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  do regenerador de FCCU. As patentes norte-americanas n° 6.165.933 e 6.358.881 também apresenta uma composição para redução de  $\text{NO}_x$ , que promove a combustão de CO durante a etapa de processo de regeneração de catalisador

da FCC, reduzindo, simultaneamente, o nível de NO<sub>x</sub> emitido durante a etapa de regeneração. As composições para redução de NO<sub>x</sub> apresentadas nessas patentes podem ser usadas como um aditivo, que é circulado juntamente com o estoque de catalisador de FCC ou incorporado como uma parte integral do catalisador de FCC.

As patentes norte-americanas n° 4.973.399 e 4.980.052 apresentam a redução de emissões de NO<sub>x</sub> pelo regenerador da FCCU por incorporação no estoque circulante de partículas de aditivo separadas do catalisador de craqueamento contendo uma zeólita carregada com cobre.

Muitas composições aditivas até agora usadas para controlar emissões de NO<sub>x</sub> causaram, tipicamente, uma diminuição significativa na conversão de hidrocarboneto ou no rendimento de produtos craqueados valiosos, por exemplo, gasolina, olefinas leves e gases de petróleo liquefeitos (GPLs), aumento, ao mesmo tempo, a produção de coque. É uma característica altamente desejável para aditivos de NO<sub>x</sub> adicionados à FCCU não afetar os rendimentos de produto craqueado ou alterar a conversão global da unidade. A operação da FCCU é tipicamente otimizada com base no desenho da unidade, alimentação e catalisador para produzir uma variedade de produtos craqueados e maximizar a lucratividade da refinaria. Essa variedade de produtos se baseia no modelo de valor da refinaria específica. Por exemplo, durante a estação de pico de viagens no verão, muitas refinarias desejam maximizar a produção de gasolina, ao passo que, durante a estação do inverno, as refinarias podem querer maximizar a produção de

óleo de aquecimento. Em outros casos, uma refinaria pode achar lucrativo produzir produtos de olefinas leves que possam ser vendidos no mercado aberto ou usado em uma instalação petroquímica associada como matéria-prima.

5 Quando um aditivo de redução de NO<sub>x</sub> aumenta a produção de coque, a FCCU pode ter uma capacidade de ar insuficiente para queimar o coque extra e pode resultar em uma menor produção de alimentação na unidade. Se o aditivo aumentar a produção de gás seco de baixo valor, a produção de  
10 produtos mais valiosos pode diminuir. Um aumento no gás seco pode exceder a capacidade da unidade de lidar com ele, forçando, assim, uma redução da quantidade de alimentação processada. Embora um aditivo que aumente a produção de olefinas leves possa ser desejável se a refinaria valorizar esses  
15 produtos e a unidade tiver o equipamento necessário para processar hidrocarbonetos leves extras, o aditivo pode reduzir a lucratividade se o objetivo da refinaria for o de maximizar a produção de gasolina. Olefinas leves são tipicamente preparadas na FCCU às custas da produção de gasolina.  
20 Mesmo um aditivo que aumente a conversão da unidade pode ser indesejável, se afetar os rendimentos do produto, fizer com que a unidade atinja uma limitação do equipamento e/ou diminuir a quantidade de alimentação que pode ser processada.

Conseqüentemente, qualquer alteração na FCCU que  
25 afete a variedade de produtos ou altere a capacidade de processar a alimentação à taxa desejada pode ser prejudicial para a lucratividade da refinaria. Portanto, há necessidade de composições para controle de NO<sub>x</sub> que não afetem signifi-

cativamente os rendimentos de produto e a conversão global da unidade.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Descobriu-se agora que a incorporação de um componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  com um estoque de catalisador cataliticamente craqueador, em particular um estoque de catalisador de craqueamento contendo uma zeólita do tipo Y ativa, que é circulada através de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCCU) durante um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), proporciona um desempenho de controle de  $\text{NO}_x$  superior, sem alterar ou afetar substancialmente a conversão de hidrocarboneto ou o rendimento dos produtos de petróleo craqueados produzidos durante o processo FCC.

De acordo com a presente invenção, apresentam-se novas composições para a redução de  $\text{NO}_x$ . Tipicamente, as composições compreendem uma composição em partículas contendo partículas de um componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$ . Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  são ligadas com um aglutinante inorgânico. O aglutinante compreende, de preferência, sílica, alumina ou sílica alumina. De preferência, a zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  é trocada com hidrogênio, amônio, metal alcalino ou uma combinação desses. O metal alcalino preferido é o sódio, potássio e suas combinações.

Em um aspecto da invenção, apresentam-se novas composições para redução de  $\text{NO}_x$  contendo zeólita que são adicionadas a um estoque circulante do catalisador de craque-

amento catalítico como uma mistura separada de partículas para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  liberadas pelo regenerador de FCCU durante o processo FCC.

Em outro aspecto da invenção, apresentam-se novas composições para redução de  $\text{NO}_x$  que compreendem uma zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  incorporada como um componente integral de um catalisador de FCC, de preferência contendo um componente de craqueamento ativo de zeólita do tipo Y.

Em ainda outro aspecto da invenção, apresentam-se novas composições para redução de  $\text{NO}_x$  que reduzem as emissões de  $\text{NO}_x$  do regenerador de FCCU durante o processo FCC, mantendo, ao mesmo tempo, substancialmente a conversão de hidrocarboneto e o rendimento de produtos de petróleo craqueados e minimizando o aumento na produção de coque.

É outro aspecto da presente invenção apresentar um processo para a redução do teor de  $\text{NO}_x$  no gás desprendido pelo regenerador de FCCU durante o processo FCC, usando composições para redução de  $\text{NO}_x$  de acordo com a presente invenção.

Outro aspecto da invenção é apresentar processos FCC aperfeiçoados para a redução do teor de  $\text{NO}_x$  nos gases desprendidos pelo regenerador de FCCU, sem afetar substancialmente a conversão de hidrocarboneto ou o rendimento de produtos de petróleo produzidos durante o processo FCC.

Esses e outros aspectos da presente invenção são descritos em maiores detalhes abaixo.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura é uma representação gráfica da eficácia

do Aditivo A, Aditivo B, Aditivo C, Aditivo D e Aditivo E preparados nos Exemplos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  de um regenerador DCR versus o tempo na corrente, quando os aditivos são misturados com um catalisador de craqueamento de equilíbrio (com as propriedades mostradas na Tabela 2) que contenha 0,25 por cento em peso de um promotor de platina, CP-3® (obtido na Grace Davison, Columbia, MD e desativado usando-se o procedimento de Tratamento com Vapor de Propileno Cíclico descrito no Exemplo 6).

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Embora sejam conhecidos vários óxidos de nitrogênio que são relativamente estáveis em condições ambientes, para fins da presente invenção,  $\text{NO}_x$  será aqui usado para representar óxido nítrico, dióxido de nitrogênio (os principais óxidos nocivos de nitrogênio), assim como  $\text{N}_2\text{O}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}_5$  e suas misturas.

A presente invenção engloba a descoberta de que o uso de certas composições para redução de  $\text{NO}_x$  contendo zeólita em combinação com um catalisador de craqueamento catalítico fluido (FCC), de preferência um catalisador compreendendo uma zeólita do tipo Y ativa, é muito eficaz para a redução de emissões de  $\text{NO}_x$  liberadas pelo regenerador de FCCU sob condições de processo FCC, sem uma alteração substancial na conversão da alimentação de hidrocarboneto ou no rendimento dos produtos craqueados. As composições da invenção tipicamente compreendem uma composição em partículas contendo partículas de um componente de zeólita para redução de

NO<sub>x</sub>. Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> estão ligadas com um aglutinante inorgânico. As novas composições para redução de NO<sub>x</sub> podem ser adicionadas ao estoque circulante de catalisador de craqueamento catalítico como um aditivo em partículas separado ou incorporado como um componente integrado no catalisador de craqueamento.

Para fins da presente invenção, a expressão "uma alteração substancial na conversão da alimentação de hidrocarboneto ou no rendimento de produtos craqueados" é aqui definida como significando, na alternativa (i), menos de 30% de alteração relativa, de preferência menos de 20% de alteração relativa e, o mais preferivelmente, menos de 10% de alteração relativa no rendimento de OCL (óleos de ciclo leves), resíduos e gasolina, em combinação com GLP, em comparação com um rendimento basal do mesmo ou de substancialmente os mesmos produtos; ou (ii) menos de 10% de alteração relativa, de preferência menos de 6,5% de alteração relativa e, o mais preferivelmente, menos de 5% de alteração relativa na conversão de alimentação de hidrocarboneto, em comparação com a conversão basal. A conversão é definida como 100% vezes (1 - rendimento de resíduos - rendimento de OCL). Quando a composição para redução de NO<sub>x</sub> é usada como um aditivo separado, a linha basal é a conversão média ou rendimento de um produto na FCCU, operando com a mesma ou substancialmente a mesma alimentação e sob as mesmas ou substancialmente as mesmas condições de reação e de unidade, mas antes de o aditivo da presente invenção ser adicionado ao estoque de cata-

lisador. Quando a composição para redução de  $\text{NO}_x$  é integrada ou incorporada nas partículas de catalisador de craqueamento para fornecer um sistema catalisador de redução de  $\text{NO}_x$  integrado, uma alteração significativa na conversão de hidrocarboneto ou rendimento de produtos craqueados é determinada usando-se uma linha basal definida como a conversão média ou rendimento de um produto na mesma ou substancialmente a mesma FCCU operando com a mesma ou substancialmente a mesma alimentação, sob as mesmas ou substancialmente as mesmas condições de reação e da unidade, e com um estoque de catalisador de craqueamento compreendendo a mesma ou substancialmente a mesma composição de catalisador de craqueamento que aquela contendo a composição para redução de  $\text{NO}_x$ , exceto que a composição para redução de  $\text{NO}_x$  é substituída no catalisador de craqueamento com um componente de matriz, como caulim ou outra carga. As presentes alterações acima especificadas são derivadas de uma análise estatística dos dados operacionais de DCR.

Zeólitas utilizáveis como o componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  na presente invenção incluem zeólitas com um tamanho de poro variando de cerca de 3 a cerca de 7,2 Angstroms, com uma razão molar de  $\text{SiO}_2$  para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de menos de cerca de 500, de preferência de menos de 250, o mais preferivelmente de menos de 100. De preferência, o componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  é uma zeólita selecionada no grupo que consiste em ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, erionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23,

ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita, Merlinoita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita, ômega e suas misturas. Na modalidade mais preferida da invenção, o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> é uma zeólita selecionada no grupo que consiste em beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, erionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ômega e suas misturas.

Em uma modalidade preferida da invenção, a zeólita para redução de NO<sub>x</sub> tem uma área de superfície de pelo menos 100 m<sup>2</sup>/g, de preferência pelo menos 200 m<sup>2</sup>/g e, o mais preferivelmente, pelo menos 300 m<sup>2</sup>/g. Em outra modalidade da invenção, a zeólita para redução de NO<sub>x</sub> é trocada com um material selecionado no grupo que consiste em hidrogênio, amônio, metal alcalino e suas combinações, antes da incorporação no aglutinante ou catalisador de FCC. O metal alcalino preferido é um selecionado no grupo que consiste em sódio, potássio e suas misturas.

Opcionalmente, a zeólita para redução de NO<sub>x</sub> pode conter quantidades estabilizadoras, por exemplo, até cerca de 25 por cento em peso, de um metal estabilizador (ou íon metálico), de preferência incorporado nos poros da zeólita. Metais estabilizadores adequados incluem, mas não se limitam a, metais selecionados no grupo que consiste nos Grupos 2A, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 2B, 3A, 4A, 5A e na Série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, Ag e suas misturas. De preferên-

cia, os metais estabilizadores são selecionados no grupo que consiste nos Grupos 3B, 2A, 2B, 3A e na Série dos Lantanídeos da Tabela Periódica e suas misturas. Mais preferivelmente, os metais estabilizadores são selecionados no grupo  
5 que consiste em lantânio, alumínio, magnésio, zinco e suas misturas. O metal pode ser incorporado nos poros da zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  por qualquer método conhecido na técnica, por exemplo, troca de íons, impregnação e outros. Para fins desta invenção, a Tabela Periódica acima citada é a Ta-  
10 bela Periódica conforme publicada pela Sociedade Química Americana.

A quantidade de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  usada nas composições de catalisador/aditivo da invenção variará dependendo de vários fatores, incluindo, mas não limitados  
15 a, o modo de combinação da zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  com o catalisador de craqueamento catalítico e o tipo de catalisador de craqueamento usado. Em uma modalidade da invenção, as composições da invenção são composições de catalisador/aditivo separadas e compreendem uma composição em partí-  
20 culas formada por ligação das partículas de um componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  com um aglutinante inorgânico adequado. Genericamente, a quantidade de componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  presente nas composições em partículas da invenção é de pelo menos 10, de preferência pelo  
25 menos 30, mais preferivelmente pelo menos 40 e, ainda mais preferivelmente, pelo menos 50 por cento em peso, com base no peso total da composição. Tipicamente, a composição de catalisador/aditivo em partículas da invenção contém de cer-

ca de 10 a cerca de 85, de preferência de cerca de 30 a cerca de 80, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 75 por cento em peso do componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> com base no peso total da composição de catalisador/aditivo.

Materiais aglutinantes utilizáveis para preparar as composições em partículas da invenção incluem qualquer aglutinante inorgânico que seja capaz de ligar uma zeólita em pó para formar partículas com propriedades adequadas para uso na FCCU sob condições de processo FCC. Materiais aglutinantes inorgânicos típicos utilizáveis para preparar composições de acordo com a presente invenção incluem, mas não se limitam a, alumina, sílica, sílica aluina, fosfato de alumínio e outros, e suas misturas. De preferência, o aglutinante é selecionado no grupo que consiste em alumina, sílica, sílica aluina. Mais preferivelmente, o aglutinante compreende alumina. Ainda mais preferivelmente, o aglutinante compreende uma alumina peptizada ácida ou básica. O mais preferivelmente, o aglutinante compreende um sol de alumina, por exemplo, cloridrol de alumínio. Genericamente, a quantidade de material aglutinante presente nas composições de catalisador/aditivo particulares compreende de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso, de preferência de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso da composição de catalisador/aditivo da invenção.

Materiais adicionais opcionalmente presentes nas composições da presente invenção incluem, mas não se limitam

a, cargas (por exemplo, argila caulim) ou materiais de matriz (por exemplo, alumina, sílica, sílica alumina, ítria, lantânia, céria, neodímia, samária, euróbia, gadolína, titânia, zircônia, praseodímia e suas misturas). Quando usados, os materiais adicionais são usados em uma quantidade que não afete de maneira significativamente adversa o desempenho das composições para reduzir as emissões de NO<sub>x</sub> liberadas pelo regenerador de FCCU sob condições de FCC, a conversão da alimentação de hidrocarboneto ou o rendimento de produto do catalisador de craqueamento. Em geral, os materiais adicionais compreenderão no máximo cerca de 70 por cento em peso das composições. É preferível, entretanto, que as composições da invenção consistam essencialmente na zeólita para redução de NO<sub>x</sub> e um aglutinante inorgânico.

Composições de catalisador/aditivo em partículas da invenção devem ter um tamanho de partícula suficiente para permitir que a composição seja circulada por toda a FCCU simultaneamente com o estoque de catalisador de craqueamento durante o processo FCC. Tipicamente, a composição da invenção terá um tamanho de partícula médio de mais de 45 µm. De preferência, o tamanho de partícula médio é de cerca de 50 a cerca de 200 µm, mais preferivelmente de cerca de 55 a cerca de 150 µm, ainda mais preferivelmente de cerca de 60 a cerca de 120 µm. As composições da invenção têm, tipicamente, um valor de índice de atrito Davison (DI) de menos de cerca de 50, de preferência de menos de cerca de 20, mais preferivelmente de menos de cerca de 15.

Embora a presente invenção não se limite a qual-

quer processo de preparação particular, tipicamente, as composições para redução de NO<sub>x</sub> em partículas da invenção são preparadas por formação de uma suspensão aquosa contendo a zeólita para redução de NO<sub>x</sub>, componentes de zeólita opcionais, o aglutinante inorgânico e materiais de matriz opcionais, em uma quantidade suficiente para fornecer pelo menos 10,0 por cento em peso de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> e pelo menos 5,0 por cento em peso de material aglutinante na composição de catalisador/aditivo final e, depois disso, secagem por pulverização da suspensão aquosa para formar partículas. As partículas secadas por pulverização são opcionalmente secadas a uma temperatura suficiente, durante um tempo suficiente, para remover voláteis, por exemplo, de cerca de 90°C a cerca de 320°C, durante cerca de 0,5 a cerca de 24 horas. Em uma modalidade preferida da invenção, a suspensão aquosa contendo zeólita para redução de NO<sub>x</sub> é moída antes da secagem por pulverização para reduzir o tamanho de partícula médio dos materiais contidos na suspensão a 10 µm ou menos, de preferência 5 µm ou menos, mais preferivelmente 3 µm ou menos. A suspensão aquosa pode ser moída antes ou depois da incorporação do aglutinante e/ou materiais de matriz, conforme desejado.

A composição secada por pulverização pode ser calcinada a uma temperatura e durante um tempo suficientes para remover voláteis e conferir uma dureza suficiente ao aglutinante para uso na FCCU sob condições de processo FCC, de preferência de cerca de 320°C a cerca de 900°C, de cerca de 0,5 a cerca de 6 horas.

Opcionalmente, a composição seca ou calcinada é lavada ou trocada com uma solução aquosa de amônia ou sal de amônio (por exemplo, sulfato, nitrato, cloreto, carbonato, fosfato de amônio ou outro) ou um ácido inorgânico ou orgânico (por exemplo, sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorídrico, acético, fórmico e outros), para reduzir a quantidade de metais alcalinos, por exemplo, sódio ou potássio, no produto acabado.

Composições em partículas da invenção são circuladas na forma de aditivos em partículas separados juntamente com o catalisador de craqueamento principal por toda a FCCU. Genericamente, a composição de catalisador/aditivo é usada em uma quantidade de pelo menos 0,1 por cento em peso do estoque de catalisador de FCC. De preferência, a quantidade da composição de catalisador/aditivo usada varia de cerca de 0,1 a cerca de 75 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso do estoque de catalisador de FCC. Composições de catalisador/aditivo em partículas separadas da invenção podem ser adicionadas à FCCU da maneira convencional, por exemplo, com catalisador complementar ao regenerador ou por qualquer outro método conveniente.

Em uma segunda modalidade da invenção, a zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  é integrada ou incorporada nas próprias partículas de catalisador de craqueamento para fornecer um sistema catalisador para redução de  $\text{NO}_x$  integrado. De acordo com essa modalidade da invenção, a zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  pode ser adicionada ao catalisador em qualquer estágio

durante a fabricação do catalisador, antes da secagem por pulverização da suspensão de catalisador de craqueamento, para se obter o catalisador de craqueamento fluido, independentemente de qualquer etapa de processamento opcional ou  
5 requerida adicional necessária para terminar a preparação do catalisador de craqueamento. Sem pretender limitar a incorporação do componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub>, e quaisquer zeólitas opcionais, dentro do catalisador de craqueamento a qualquer método específico de fabricação do ca-  
10 talisador de craqueamento, tipicamente o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub>, quaisquer zeólitas adicionais, a zeólita do catalisador de craqueamento, normalmente do tipo USY ou REUSY, e quaisquer materiais de matriz são postos em suspensão em água. A suspensão é moída para reduzir o tama-  
15 nho de partícula médio dos sólidos na suspensão a menos de 10 µm, de preferência a menos de 5 µm, mais preferivelmente a menos de 3 µm. A suspensão moída é combinada com um aglutinante adequado, isto é, um aglutinante de sol de sílica, e material de matriz opcional, por exemplo, argila. A suspen-  
20 são é, então, misturada e secada por pulverização para formar um catalisador. O catalisador secado por pulverização é opcionalmente lavado com uma solução aquosa de hidróxido de amônio, um sal de amônio, um ácido inorgânico ou orgânico e água, para remover os sais indesejáveis. O catalisador lava-  
25 do pode ser trocado com um sal de terra rara solúvel em água, por exemplo, cloretos, nitratos de terras raras e outros.

Alternativamente, o componente de zeólita para re-

dução de  $\text{NO}_x$ , zeólitas adicionais opcionais, a zeólita do catalisador de craqueamento, quaisquer materiais de matriz, um sal de terra rara solúvel em água, argila e aglutinante de sol de alumina são postos em suspensão em água e misturados. A suspensão é moída e secada por pulverização. O catalisador secado por pulverização é calcinado de cerca de 250°C a cerca de 900°C. O catalisador secado por pulverização pode ser, então, opcionalmente lavado com uma solução aquosa de hidróxido de amônio, um sal de amônio, um ácido inorgânico ou orgânico e água, para remover os sais indesejáveis. Opcionalmente, o catalisador pode ser trocado com um sal de terra rara solúvel em água depois de ter sido lavado, por qualquer um dos métodos conhecidos na técnica.

Quando integrada nas partículas de catalisador de FCC, o componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  tipicamente representa pelo menos 0,1 por cento em peso da partícula de catalisador de FCC. De preferência, a quantidade do componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  usa faixas de cerca de 0,1 a cerca de 60 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso das partículas de catalisador de FCC.

O catalisador de FCC integrado tipicamente compreende o componente de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  juntamente com a zeólita de catalisador de craqueamento, materiais aglutinantes inorgânicos e, opcionalmente, matriz, cargas e outros componentes aditivos, como armadilhas para metais (por exemplo, armadilhas para Ni e V), para compor o catalisador de craqueamento. A zeólita de catalisador de craquea-

mento, normalmente do tipo Y, USY ou REUSY, proporciona a maior parte da atividade de craqueamento e está tipicamente presente em uma faixa de cerca de 10 a cerca de 75, de preferência de cerca de 15 a cerca de 60 e, mais preferivelmente, de cerca de 20 a cerca de 50 por cento em peso, com base no peso total da composição. Materiais aglutinantes inorgânicos utilizáveis para preparar composições de catalisador integradas de acordo com a presente invenção incluem qualquer material inorgânico capaz de ligar os componentes do catalisador integrado para formar partículas com propriedades adequadas para uso na FCCU sob condições de processo FCC. Tipicamente, os materiais aglutinantes inorgânicos incluem, mas não se limitam a, alumina, sílica, sílica alumina, fosfato de alumínio e outros, e suas misturas. De preferência, o aglutinante é selecionado no grupo que consiste em alumina, sílica, sílica alumina. Genericamente, a quantidade de material aglutinante presente na composição de catalisador integrado é de menos de 50 por cento em peso com base no peso total da composição de catalisador. De preferência, os materiais aglutinantes inorgânicos estão presentes no catalisador integrado em uma quantidade que varia de cerca de 5 a cerca de 45 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso e, o mais preferivelmente, de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso, com base no peso total da composição.

Os materiais de matriz opcionalmente presentes nas composições de catalisador integradas da presente invenção incluem, mas não se limitam a, alumina, sílica alumina, óxi-

dos de terras raras, como lantânia, óxidos de metais de transição, como titânia, zircônia, e óxido de manganês, óxidos do grupo 2A, como óxidos de magnésio e bário, argilas, como caulim, e suas misturas. A matriz e/ou cargas estão tipicamente presentes no catalisador integrado em uma quantidade de menos de 50 por cento em peso com base no peso total da composição de catalisador. De preferência, a matriz e/ou cargas estão presentes em uma quantidade que varia de cerca de 1 a cerca de 45 por cento em peso, com base no peso total da composição de catalisador.

O tamanho de partícula e as propriedades de atrito do catalisador integrado afetam as propriedades de fluidização na unidade e determinam quão bem o catalisador é retido na unidade de FCC comercial. A composição de catalisador integrada da invenção tem, tipicamente, um tamanho de partícula médio de cerca de 45 a cerca de 200  $\mu\text{m}$ , mais preferivelmente de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 150  $\mu\text{m}$ . As propriedades de atrito do catalisador integrado, conforme medidas pelo Índice de Atrito Davison (DI), têm um valor de DI de menos de 50, mais preferivelmente de menos de 20 e, o mais preferivelmente, de menos de 15.

Em uma modalidade preferida da invenção, o catalisador de craqueamento FCC contém uma zeólita do tipo Y. A zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  pode ser adicionada como uma partícula de aditivo separada a um estoque circulante do catalisador de craqueamento ou incorporada diretamente no catalisador de craqueamento contendo zeólita do tipo Y como um componente integrado ao catalisador. Em qualquer caso, é

preferível que a zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  esteja presente em uma quantidade suficiente para apresentar no estoque de catalisador total uma razão de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  para zeólita do tipo Y de menos de 2, de preferência de menos de 1.

Também está dentro do âmbito da invenção incluir componentes de zeólita adicionais nas composições de catalisador/aditivo da invenção. O componente de zeólita adicional pode ser qualquer zeólita que não afete de maneira adversa o desempenho de redução de  $\text{NO}_x$  ou cause uma alteração substancial na conversão de hidrocarboneto ou nos rendimentos de produto craqueado durante o processo FCC. De preferência, o componente de zeólita adicional é uma zeólita selecionada no grupo que consiste em ferrierita, ZSM-5, ZSM-35 e suas misturas. O componente de zeólita adicional é usado em qualquer quantidade que não afete de maneira significativamente adversa o desempenho das composições de zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  para reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  e mantenha substancialmente a conversão de hidrocarboneto e os rendimentos de produto do catalisador de craqueamento com relação ao uso do catalisador de craqueamento sem a composição de catalisador/aditivo para redução de  $\text{NO}_x$ . Tipicamente, o componente de zeólita adicional é usado em uma quantidade que varia de cerca de 1 a cerca de 80, de preferência de cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso da composição de catalisador/aditivo. Quando a zeólita para redução de  $\text{NO}_x$  é usada como um componente integrado ao catalisador, o componente de zeólita adicional é usado, de preferência, em uma quantidade

que varia de cerca de 0,1 a cerca de 60, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 40 por cento em peso da composição de catalisador.

De maneira ligeiramente resumida, o processo FCC  
5 envolve o craqueamento de matérias-primas de hidrocarboneto pesado em produtos mais leves por contato da matéria-prima em um processo de craqueamento com recirculação de catalisador cíclica com um estoque de catalisador de craqueamento fluidizável circulante, que consiste em partículas com um  
10 tamanho médio variando de cerca de 50 a cerca de 150  $\mu\text{m}$ , de preferência de cerca de 60 a cerca de 120  $\mu\text{m}$ . O craqueamento catalítico dessas matérias-primas de hidrocarboneto de peso molecular relativamente elevado resulta na produção de um produto de hidrocarboneto de menor peso molecular. As etapas  
15 significativas no processo FCC cíclico são:

(i) a alimentação é cataliticamente craqueada em uma zona de craqueamento catalítico, normalmente uma zona de craqueamento elevadora, operando em condições de craqueamento catalítico, mediante contato da alimentação com uma fonte  
20 de catalisador de craqueamento regenerado quente, para produzir um efluente compreendendo produtos craqueados e catalisador gasto contendo coque e hidrocarbonetos destiláveis;

(ii) o efluente é descarregado e separado, normalmente em um ou mais ciclones, em uma fase de vapor rica em  
25 produto craqueado e uma fase rica em sólidos compreendendo o catalisador gasto;

(iii) a fase de vapor é removida como produto e fracionada na coluna principal de FCC e suas colunas late-

rais associadas, para formar gás e produtos de craqueamento líquidos, incluindo gasolina;

(iv) o catalisador gasto é destilado, normalmente com vapor, para remover hidrocarbonetos ocluídos do catalisador, após o que o catalisador destilado é regenerado oxidativamente em uma zona de regeneração de catalisador, para produzir catalisador regenerado quente, que é, então, reciclado para a zona de craqueamento para craquear quantidades adicionais de alimentação.

10 Catalisadores de FCC convencionais incluem, por exemplo, catalisadores à base de zeólita com um componente de craqueamento de faujasita, conforme descrito na revisão original de Venuto e Habib, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1979, ISBN 0-8247-6870-1, assim como em inúmeras outras fontes, como Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. De preferência, o catalisador de FCC é um catalisador compreendendo um componente de craqueamento ativo de zeólita do tipo Y. Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, os catalisadores de FCC consistem em um aglutinante, normalmente sílica, alumina ou sílica alumina, um componente ativo de zeólita do tipo Y, uma ou mais aluminas e/ou sílica aluminas de matriz e cargas, como argila caulim. A zeólita do tipo Y pode estar presentes em uma ou mais formas e pode ter sido ultraestabilizada e/ou tratada com cátions estabilizadores, como qualquer uma das terras raras.

Processos FCC típicos são conduzidos a temperatu-

ras de reação de 480°C a 600°C, com temperaturas de regeneração de catalisador de 600°C a 800°C. Conforme se sabe na técnica, a zona de regeneração de catalisador pode consistir em um único ou em múltiplos recipientes de reator. As composições da invenção podem ser usadas no processamento FCC de qualquer matéria-prima de hidrocarboneto típica. Matérias-primas adequadas incluem destilados de petróleo ou resíduos de óleos brutos com uma faixa de ponto de ebulição de cerca de 150°C a cerca de 900°C, de preferência de cerca de 200°C a cerca de 800°C, que, quando cataliticamente craqueadas, fornecem uma gasolina ou outro produto do petróleo. Alimenta-ções sintéticas com pontos de ebulição de cerca de 200°C a cerca de 800°C, como óleo de carvão, areias de alcatrão ou óleo de xisto, também podem ser incluídas.

Para remover o coque do catalisador, adiciona-se oxigênio ou ar à zona de regeneração. Isso é realizado por um dispositivo borrifador adequado no fundo da zona de regeneração ou, caso desejado, oxigênio adicional é adicionado à fase diluída ou densa da zona de regeneração.

Composições de catalisador/aditivo de acordo com a invenção reduzem dramaticamente, isto é, em pelo menos 10%, de preferência pelo menos 20%, as emissões de NO<sub>x</sub> no efluente do regenerador de FCCU durante a regeneração do catalisador, mantendo, ao mesmo tempo, substancialmente a conversão de alimentação de hidrocarboneto ou o rendimento de produtos craqueados, por exemplo, gasolina e olefinas leves, obtidos com o catalisador de craqueamento. Em alguns casos, uma redução de NO<sub>x</sub> de 90% ou mais é prontamente conseguida usando-

se as composições e método da invenção, sem afetar significativamente os rendimentos de produtos craqueados ou a conversão de alimentação. Entretanto, conforme será compreendido por aqueles versados na técnica de catalisadores, o grau de redução de  $\text{NO}_x$  dependerá de fatores como, por exemplo, a composição e a quantidade do aditivo utilizado; o desenho e a maneira pela qual a unidade de craqueamento catalítico é operada, incluindo, mas não limitado a, nível de oxigênio e distribuição de ar no regenerador, profundidade do leito de catalisador no regenerador, operação do destilador e temperatura do regenerador, as propriedades da matéria-prima de hidrocarboneto craqueada, e a presença de outros aditivos catalíticos que possam afetar a química e a operação do regenerador. Assim, como cada FCCU é diferente em alguns ou em todos esses aspectos, pode-se esperar que a eficácia do processo da invenção varie de unidade para unidade. Composições para redução de  $\text{NO}_x$  da invenção também previnem um aumento significativo na produção de coque durante o processo FCC.

Também está dentro do âmbito da invenção que composições para redução de  $\text{NO}_x$  da invenção possam ser usadas isoladamente ou em combinação com um ou mais componentes para redução de  $\text{NO}_x$  adicionais para se conseguir uma redução de  $\text{NO}_x$  mais eficiente do que com o uso de qualquer das composições isoladamente. De preferência, o componente para redução de  $\text{NO}_x$  adicional é um material não zeolítico, isto é, um material que contenha nenhuma ou substancialmente nenhuma zeólita (isto é, menos de 5 por cento em peso, de preferência menos de 1 por cento em peso).

Uma dessas classes de materiais não zeolíticos adequados para uso em combinação com as composições para redução de NO<sub>x</sub> da invenção inclui composições para redução de NO<sub>x</sub> contendo metal nobre, conforme exposto e descrito na patente norte-americana nº 6.660.683 B1, cuja exposição inteira é aqui incorporada por referência. Composições dessa classe tipicamente compreendem uma mistura em partículas de (1) um óxido de metal ácido não contendo substancialmente nenhuma zeólita (de preferência contendo sílica e alumina, mais preferivelmente contendo pelo menos 1 por cento em peso de alumina); (2) um metal alcalino (pelo menos 0,5 por cento em peso, de preferência de cerca de 1 a cerca de 15 por cento em peso), um metal alcalino-terroso (pelo menos 0,5 por cento em peso, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 50 por cento em peso) e suas misturas; (3) pelo menos 0,1 por cento em peso de um componente de óxido de metal de armazenamento de oxigênio (de preferência céria); e (4) pelo menos 0,1 ppm de um componente de metal nobre (de preferência Pt, Pd, Rh, Ir, Os, RU, Re e suas misturas). Composições preferidas dessa classe de materiais compreendem (1) um óxido ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina e substancialmente nenhuma zeólita; (2) pelo menos 0,5 por cento em peso de um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso ou suas misturas; (3) de cerca de 1 a cerca de 25 por cento em peso de um óxido de metal de transição capaz de armazenar oxigênio ou uma terra rara (de preferência céria); e (4) pelo menos 0,1 ppm de um metal nobre selecionado no grupo que consiste em Pt, Rh, Ir e uma combinação desses,

todas as porcentagens estando com base no peso total da composição de catalisador/aditivo oxidativa.

Outra classe de materiais não zeolíticos adequados para uso em combinação com as composições para redução de NO<sub>x</sub> da invenção incluem um promotor de combustão de CO de baixo NO<sub>x</sub>, conforme exposto e descrito nas patentes norte-americanas n° 6.165.933 e 6.358.881, as exposições inteiras dessas patentes sendo aqui incorporadas por referência. Tipicamente, as composições de promotor de combustão de CO de baixo NO<sub>x</sub> compreendem (1) um suporte de óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso ou suas misturas; (3) um óxido de metal de transição com capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) paládio. O suporte de óxido ácido contém, de preferência, sílica alumina. A céria é o óxido de armazenamento de oxigênio preferido. De preferência, a composição para redução de NO<sub>x</sub> compreende (1) um suporte de óxido de metal ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina; (2) cerca de 1 - 10 partes em peso, medidas como óxido de metal, de pelo menos um metal alcalino, metal alcalino-terroso ou mistura desses; (3) pelo menos 1 parte em peso de CeO<sub>2</sub>; e (4) cerca de 0,01 - 5,0 partes em peso de Pd, todas as partes em peso dos componentes (2) - (4) estando por 100 partes em peso do material de suporte de óxido de metal ácido.

Ainda outra classe de materiais não zeolíticos adequados para uso em combinação com as composições para redução de NO<sub>x</sub> da invenção incluem composições para redução de NO<sub>x</sub> conforme expostas e descritas nas patentes norte-

americanas nº 6.379.536, 6.280.607 B1, 6.143.167 e 6.129.834, a exposição inteira dessas patentes sendo aqui incorporada por referência. Em geral, as composições para redução de  $\text{NO}_x$  compreendem (1) um suporte de óxido ácido; 5 (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso ou misturas desses; (3) um óxido de metal de transição com capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) um metal de transição selecionado nos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica. De preferência, o suporte de óxido ácido contém pelo menos 50 por 10 cento em peso de alumina e, de preferência, contém sílica alumina. Céria é o óxido de armazenamento de oxigênio preferido. Em uma modalidade preferida da invenção, as composições para redução de  $\text{NO}_x$  compreendem (1) um suporte de óxido ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina; 15 (2) 1 - 10 por cento em peso, medido como o óxido de metal, de um metal alcalino, um metal alcalino-terroso ou misturas desses; (3) pelo menos 1 por cento em peso de  $\text{CeO}_2$ ; e (4) 0,01 - 5,0 partes por cento em peso de um metal de transição, medido como óxido de metal, de Cu ou Ag, todas as partes em peso dos componentes (2) - (4) sendo por 100 partes 20 em peso do suporte de óxido ácido.

Outra classe de materiais para redução de  $\text{NO}_x$  não zeolíticos adequados para uso em combinação com as composições para redução de  $\text{NO}_x$  da invenção inclui aditivos à base 25 de espinélio de magnésio-alumina que eram até agora utilizados para a remoção de óxidos de enxofre de um regenerador de FCC. Patentes exemplificativas que expõem e descrevem esse tipo de materiais incluem as patentes norte-americanas nº

4.963.520, 4.957.892, 4.957.718, 4.790.982, 4.471.070,  
4.472.532, 4.476.245, 4.728.635, 4.830.840, 4.904.627,  
4.428.827, 5.371.055, 4.495.304, 4.642.178, 4.469.589,  
4.758.418, 4.522.937, 4.472.267 e 4.495.305, as exposições  
5 inteiras dessas patentes sendo aqui incorporadas por refe-  
rência. De preferência, composições dessa classe compreendem  
pelo menos um espinélio contendo metal que inclui um primei-  
ro metal e um segundo metal com uma valência mais elevada  
que a valência do primeiro metal, pelo menos um componente  
10 de um terceiro metal diferente do primeiro e do segundo me-  
tais e pelo menos um componente de um quarto metal diferente  
do primeiro, do segundo e do terceiro metais, em que o ter-  
ceiro metal é selecionado no grupo que consiste em metais do  
Grupo IB, metais do Grupo IIB, metais do Grupo VIA, metais  
15 de terras raras, metais do Grupo da Platina e suas misturas,  
e o quarto metal é selecionado no grupo que consiste em fer-  
ro, níquel, titânio, cromo, manganês, cobalto, germânio, es-  
tanho, bismuto, molibdênio, antimônio, vanádio e suas mistu-  
ras. De preferência, o espinélio contendo metal compreende  
20 magnésio como o primeiro metal e alumínio como o segundo me-  
tal, e a razão atômica de magnésio para alumínio no espiné-  
lio é de pelo menos cerca de 0,17. O terceiro metal no espi-  
nélio compreende, de preferência, um metal selecionado no  
grupo que consiste em metais do Grupo da Platina, metais de  
25 terras raras e suas misturas. O componente de terceiro metal  
está presente, de preferência, em uma quantidade na faixa de  
cerca de 0,001 a cerca de 20 por cento em peso, calculado  
como terceiro metal elementar, e o componente de quarto me-

tal está presente em uma quantidade na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso, calculado como quarto metal elementar.

Outros materiais não zeolíticos utilizáveis em  
5 combinação com os aditivos para redução de NO<sub>x</sub> da invenção incluem, mas não se limitam a, catalisadores à base de zinco, conforme expostos e descritos na patente norte-americana nº 5.002.654; aditivos para redução de NO<sub>x</sub> à base de antimônio, conforme descritos e expostos na patente norte-  
10 americana nº 4.988.432; aditivos para redução de NO<sub>x</sub> de perovskita-espinélio, conforme descritos e expostos nas patentes norte-americanas nº 5.364.517 e 5.565.181; composições de catalisador e aditivo de hidrotalcita, conforme descritas e expostas, por exemplo, nas patentes norte-americanas nº  
15 4.889.615, 4.946.581, 4.952.382, 5.114.691, 5.114.898, 6.479.421 B1 e Publicação Internacional PCT nº WO 95/03876; e composições de aditivos promotores de baixo NO<sub>x</sub>, conforme descritas, por exemplo, na patente norte-americana nº 4.290.878; as exposições inteiras de cada patente sendo aqui  
20 incorporadas por referência.

Também está dentro do âmbito da invenção usar as composições para redução de NO<sub>x</sub> da invenção em combinação com composições para remoção de NO<sub>x</sub> conforme expostas e descritas na Publicação Internacional PCT Número WO 03/046112  
25 A1 e Publicação Internacional PCT nº WO 2004/033091 A1, cujas exposições inteiras são aqui incorporadas por referência. Essa composição para remoção de NO<sub>x</sub> em geral compreende (i) um suporte de óxido ácido, (ii) óxido de cério, (iii) um

óxido de lantanídeo diferente de céria e (iv) opcionalmente, pelo menos um óxido de um metal de transição selecionado nos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica, metais nobres e suas misturas.

5 Quando usadas, as composições para redução de  $\text{NO}_x$  não zeolíticas adicionais são usadas em uma quantidade suficiente para proporcionar uma redução aumentada de  $\text{NO}_x$  quando comparadas com o uso de composições de catalisador/aditivo isoladamente. Tipicamente, as composições não zeolíticas a-  
10 dicionais são usadas em uma quantidade de até cerca de 50 por cento em peso do estoque de catalisador de FCC. De preferência, a composição não zeolítica é usada em uma quantidade de até cerca de 30 por cento em peso, mais preferivelmente de até cerca de 10 por cento em peso do estoque de ca-  
15 talisador de FCC. A composição para redução de  $\text{NO}_x$  adicional pode ser misturada com o estoque de catalisador de FCC como um aditivo em partículas separado. Alternativamente, a composição para redução de  $\text{NO}_x$  adicional pode ser incorporada no catalisador de FCC como um componente integrado ao cata-  
20 lisador.

Também se considera dentro do âmbito da presente invenção que composições de catalisador/aditivo de acordo com a presente invenção possam ser usadas em combinação com outros aditivos convencionalmente usados no processo FCC, por exemplo, aditivos de redução de  $\text{SO}_x$ , aditivos de redução de enxofre na gasolina, promotores da combustão de CO, aditivos para a produção de olefinas leves e outros.

O âmbito da invenção não deve de forma alguma ser

limitados pelos exemplos apresentados abaixo. Os exemplos incluem a preparação de catalisadores/aditivos utilizáveis no processo da invenção e a avaliação do processo da invenção para reduzir  $\text{NO}_x$  em um ambiente de craqueamento catalítico. Os exemplos são dados como ilustrações específicas da invenção reivindicada. Deve-se entender, entretanto, que a invenção não se limita aos detalhes específicos apresentados nos exemplos.

Todas as partes e porcentagens nos exemplos, assim como no restante do relatório, que se refiram a composições ou concentrações de sólidos, estão em peso, a menos que especificado de outra forma. Concentrações de misturas gasosas estão em volume, a menos que especificado de outra forma.

Além disso, qualquer faixa de números citada no relatório ou nas reivindicações, como as que representam um conjunto particular de propriedades, unidades de medida, condições, estados físicos ou porcentagens, devem literalmente incorporar, aqui expressadamente por referência ou de outra forma, qualquer número que se encontre dentro dessa faixa, incluindo qualquer subconjunto de números dentro de qualquer faixa assim citada.

#### EXEMPLOS

##### EXEMPLO 1

Uma composição contendo 40% de MCM-49 e 40% de argila ligada com 20% de sol de sílica (Aditivo A) foi preparada da seguinte maneira. Uma suspensão aquosa contendo 25% de MCM-49 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ ) foi moída em um moinho Drais. A suspensão de MCM-49 moída (4.880 g) foi combinada com 1.200

g de argila Natka (com base no peso seco) e 6.000 g de aglutinante de sol de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de sol de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A suspensão de catalisador foi, então, secada por pulverização em um secador por pulverização Bowen. O produto secado por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido por água, para fornecer um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  de menos de 0,1% em peso. As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 1.

#### EXEMPLO 2

Uma composição contendo 40% de beta e 40% de argila ligada com 20% de sol de sílica (Aditivo B) foi preparada da seguinte maneira. Uma suspensão aquosa contendo 21% de beta ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28$ ) foi moída em um moinho Drais. A suspensão de beta moída (5.670 g) foi combinada com 1.200 g de argila Natka (com base no peso seco) e 6.000 g de aglutinante de sol de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de sol de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A suspensão de catalisador foi, então, secada por pulverização em um secador por pulverização Bowen. O produto secado por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido de água, para fornecer um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  de menos de 0,1% em peso. As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 1.

#### EXEMPLO 3

Uma composição contendo 40% de mordenita e 40% de argila ligada com 20% de sol de sílica (Aditivo C) foi pre-

parada da seguinte maneira. Uma suspensão aquosa contendo 21% de mordenita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$ ) foi moída em um moinho Drais. A suspensão de mordenita moída (3.850 g) foi combinada com 800 g de argila Natka (com base no peso seco) e 4.000 g de aglutinante de sol de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de sol de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A suspensão de catalisador foi, então, secada por pulverização em um secador por pulverização Bowen. O produto secado por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido de água, para fornecer um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  de menos de 0,1% em peso. As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 1.

#### EXEMPLO 4

Uma composição contendo 40% de Zeólita L e 40% de argila ligada com 20% de sol de sílica (Aditivo D) foi preparada da seguinte maneira. Uma suspensão aquosa contendo 25% de Zeólita L ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ ) foi moída em um moinho Drais. A suspensão de Zeólita L moída (5.050 g) foi combinada com 1.200 g de argila Natka (com base no peso seco) e 6.000 g de aglutinante de sol de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de sol de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A suspensão de catalisador foi, então, secada por pulverização em um secador por pulverização Bowen. O produto secado por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido de água, para fornecer um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  de menos de 0,1% em peso. As propriedades do catalisador são mostra-

das na Tabela 1.

EXEMPLO 5

Uma composição contendo 40% de MCM-56 e 40% de argila ligada com 20% de sol de sílica (Aditivo E) foi preparada da seguinte maneira. Uma suspensão aquosa contendo 21,8% de MCM-56 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$ ) foi moída em um moinho Drais. A suspensão de MCM-56 moída (5.765 g) foi combinada com 1.200 g de argila Natka (com base no peso seco) e 6.000 g de aglutinante de sol de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de sol de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A suspensão de catalisador foi, então, secada por pulverização em um secador por pulverização Bowen. O produto secado por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido de água, para fornecer um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  de menos de 0,1% em peso. As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1

Propriedades dos Aditivos A a E

		Aditivo A	Aditivo B	Aditivo C	Aditivo D	Aditivo E
TV	a : % em peso	5,68	3,72	4,76	5,11	5,09
	954°C (1.750°F)					
$\text{SiO}_2$	: % em peso	75,9	75,1	76,3	70,6	75,4
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: % em peso	23,0	22,8	22,4	17,0	22,2
$\text{RE}_2\text{O}_3$	: % em peso	0,02	0,02	0,19	0,01	0,01

Na <sub>2</sub> O	: % em peso	< 0,023	< 0,027	< 0,020	< 0,023	< 0,022
Fe	: % em peso	0,44	0,44	0,43	0,23	0,42
TiO <sub>2</sub>	: % em peso	0,96	0,95	1,10	0,52	0,02
K <sub>2</sub> O	: % em peso				1,681	
SA	: m <sup>2</sup> /g	244	238	269	258	218
Zeólita	: m <sup>2</sup> /g	182	174	224	196	124
Matriz	: m <sup>2</sup> /g	62	64	45	62	94

#### EXEMPLO 6

A capacidade dos Aditivos A - E de reduzir emissões de NO da unidade de FCC foi avaliada usando-se o Elevador Circulante Davison (DCR). A descrição do DCR foi publicada nos seguintes artigos: G. W. Young, G. D. Weatherbee e S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit", Associação Nacional de Refinadores de Petróleo (NPRA), artigo AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory", em Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee e 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; O DCR foi iniciado por carregamento da unidade

com aproximadamente 1.800 g de catalisador de equilíbrio com as propriedades mostradas na Tabela 2 abaixo. As propriedades dos aditivos testados estão resumidas na Tabela 1 acima. Para fins deste teste, usou-se uma alimentação de FCC comercial com as propriedades mostradas na Tabela 3 abaixo.

Tabela 2

Propriedades do catalisador de equilíbrio usado nos testes de DCR

SiO <sub>2</sub>	: % em peso	50,9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: % em peso	45,5
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	: % em peso	0,37
Na <sub>2</sub> O	: % em peso	0,37
Fe	: % em peso	0,6
TiO <sub>2</sub>	: % em peso	1,2
MgO	: % em peso	0,319
Ni	: ppm	681
V	: ppm	1160
SA	: m <sup>2</sup> /g	188
Zeólita	: m <sup>2</sup> /g	128
Matriz	: m <sup>2</sup> /g	60

Tabela 3

Propriedades da alimentação usada nos testes de  
DCR

Densidade API a 15,5°C (60°F)	23,2
Enxofre, % em peso	0,023
Nitrogênio total, % em peso	0,13
Nitrogênio básico, % em peso	0,0378
Carbono Conradson, % em peso	0,03
Fe, ppm	0,7
Na, ppm	0,7
Fator K	11,4
Destilação simulada, % em vol. °C (°F)	
5	234 (453)
20	302 (576)
40	349 (660)
60	395 (743)
80	448 (838)
FBP	623 (1153)

O teste de DCR foi operado com um excesso de 1% de O<sub>2</sub> no regenerador e com o regenerador operando a 705°C (1.300°F). Depois de estabilizada a unidade, os dados de emissões de NO basais foram coletados usando-se um Analisador de SO<sub>2</sub>/NO Lear-Siegler em linha (SM8100A). Subseqüentemente, 100 g de catalisador foram injetados no DCR, consistindo em 4,725 g de uma amostra comercial de um promotor de combustão

à base de Pt (CP®-3) que havia sido desativado durante 20 h a 788°C (1.450°F) sem nenhuma adição de Ni ou V, usando-se o método de Tratamento com Vapor de Propileno Cíclico (CPS) e catalisador de equilíbrio. A descrição do método CPS foi publicada em L. T. Boock, T. F. Petti e J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effects During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts", Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6.

Depois de novamente estabilizada a unidade, os dados de emissões de NO foram coletados. Depois disso, 210 g do aditivo a ser testado, juntamente com 0,525 g de promotor de CO à base de Pt, foram adicionados ao DCR. Os resultados são registrados na Tabela 4 abaixo.

Conforme mostrado nessa tabela e na Figura, os Aditivos A a E são eficazes na redução das emissões de NO do regenerador de DCR. Os aditivos são particularmente eficazes na diminuição das emissões de NO sem afetar significativamente os rendimentos de produtos craqueados, conforme mostrado abaixo na Tabela 5.

#### Tabela 4

Redução de emissões de NO do regenerador do Elevador Circulante Davison (DCR) quando se usam aditivos à base de zeólita. TOS é o tempo na corrente a partir do momento da adição do promotor de combustão de CO de Pt à unidade

Aditivo	Nível (%)	TOS (h)	Fluxo de Gás (L/h)	NO (nppm)	Redução de NO (%)
ECAT			888	32	
CP-3, CPS	0,25	1	889	156	
Aditivo A	10	4	906	63	60
ECAT			886	49	
CP-3, CPS	0,25	1,3	884	148	
Aditivo B	10	4	917	56	62
ECAT			864	27	
CP-3, CPS	0,25	1,3	877	124	
Aditivo C	10	4	912	81	35
ECAT			887	19	
CP-3, CPS	0,25	1,2	877	19	
Aditivo D	10	4	913	97	22
ECAT			878	39	
CP-3, CPS	0,25	1,4	872	152	
Aditivo E	10	4	864	109	28

Tabela 5

Atividade do estoque de catalisador de craqueamento e rendimentos de produto durante os testes de aditivos à base de zeólita no DCR.

Nome do Catalisador	ECAT	ECAT c/ 0,25% de Prom. Pt	ECAT c/ 0,25% de Prom. Pt	ECAT c/ 0,25% de Prom. Pt	ECAT c/ 0,25% de Prom. Pt	ECAT c/ 0,25% de Prom. Pt
	Média de 6 operações	10% de Aditivo A	10% de Aditivo B	10% de Aditivo C	10% de Aditivo D	10% de Aditivo E

Conversão, % em peso	71,07	69,53	70,92	71,09	71,20	70,38
Razão C/O	8,19	7,87	8,08	8,19	7,85	8,11
Rendimento de H <sub>2</sub> , % em peso	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
C1 + C2s, % em peso	1,61	1,70	1,79	1,79	1,73	1,63
C3 total, % em peso	5,50	6,11	6,48	6,23	5,99	5,84
C3 = % em peso	4,74	5,08	5,36	5,09	4,98	5,01
C4 total, % em peso	10,03	9,92	10,56	10,47	10,35	10,14
IC4, % em peso	3,55	3,65	4,02	3,78	3,80	3,61
C4 total = % em peso	5,88	5,59	5,80	5,98	5,80	5,92
IC4 = % em peso	1,63	1,74	1,80	1,79	1,67	1,77
Gasolina, % em peso	50,95	48,80	48,69	49,49	49,93	49,74
OCL, % em peso	23,84	25,12	23,94	23,64	23,70	24,37
Resíduos, % em peso	5,09	5,35	5,14	5,27	5,10	5,25
Coque, % em peso	2,93	2,95	3,34	3,07	3,16	2,98

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> da zona de regeneração durante o craqueamento catalítico fluido de uma matéria-prima de hidrocarboneto em componentes de menor peso molecular, o dito processo sendo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

a) o contato de uma matéria-prima de hidrocarboneto durante um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), em que emissões de NO<sub>x</sub> são liberadas da zona de regeneração da unidade de craqueamento catalítico fluido (FCCU) operando sob condições de FCC com um estoque circulante de um catalisador de craqueamento FCC e uma composição de catalisador/aditivo para redução de NO<sub>x</sub> em partículas com um tamanho de partícula médio de mais de 45 µm e compreendendo

(i) pelo menos 10 por cento em peso de um componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> selecionado no grupo que consiste em ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, erionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita, Merlinoita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekita, Natrolita, ômega e suas misturas, e (ii) de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso de um aglutinante inorgânico selecionado no grupo que consiste em alumina, sílica, sílica alumina, fosfato de alumina e suas misturas; e

b) a redução da quantidade de emissões de NO<sub>x</sub> li-

beradas pela zona de regeneração da FCCU em pelo menos 10%, em comparação com a quantidade de emissões de NO<sub>x</sub> liberadas na ausência da composição para redução de NO<sub>x</sub> em partículas.

2. Catalisador de craqueamento fluido, **5** **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende (a) um componente de craqueamento adequado para catalisar o craqueamento de hidrocarbonetos e (b) pelo menos 0,1 por cento em peso de uma zeólita para redução de NO<sub>x</sub> selecionada do grupo que consiste em ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-10 ta-L, zeólita Rho, erionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, Dachiardita, Merlinóita, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekita, 15 Natrolita, ômega e suas misturas.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> é trocado com um 20 cátion selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, amônio, metal alcalino e combinações desses.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com 2 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> também compreende 25 pelo menos um metal estabilizador, preferivelmente o metal estabilizador é um metal selecionado do grupo que consiste nos Grupos 2A, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B, 2B, 3A, 4A, 5A, na Série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, Ag e suas mistu-

ras, mais preferivelmente é selecionado do grupo que consiste nos Grupos 3B, 2A, 2B, 3A e na Série dos Lantanídeos da Tabela Periódica, e suas misturas, ainda mais preferivelmente, o metal estabilizador é selecionado no grupo que consiste em lantânio, alumínio, magnésio e zinco e suas misturas.

5                   5. Processo ou catalisador de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal estabilizador é incorporado nos poros do componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub>.

10                   6. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> tem uma razão molar de sílica para alumina, tipicamente SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menos de 500.

15                   7. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> é uma zeólita selecionada do grupo que consiste em beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, erionita, 20 chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ômega e suas misturas.

                    8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** adicionalmente pelo fato de que compreende o contato da matéria-prima de hidrocarboneto com pelo menos 25 uma composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional.

                    9. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** adicionalmente pelo fato de que compreende pelo menos uma composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, ou catalisador de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional é uma composição não zeolítica, preferivelmente a composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional compreende (1) um óxido de metal ácido não contendo substancialmente nenhuma zeólita; (2) um componente de metal, medido como o óxido, selecionado do grupo que consiste em um metal alcalino, um metal alcalino-terroso e suas misturas; (3) um componente óxido de metal de armazenamento de oxigênio; e (4) pelo menos um componente de metal nobre.

11. Processo de acordo com a reivindicação 8, ou catalisador de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional:

a) é uma composição promotora da combustão de CO de baixo NO<sub>x</sub> que compreende (1) um suporte de óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso ou suas misturas; (3) um óxido de metal de transição com capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) paládio; ou

b) compreende (1) um suporte de óxido ácido, tipicamente um suporte de óxido de metal ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino-terroso ou suas misturas; (3) um óxido de metal de transição com capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) um metal de transição selecionado dos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica, e suas misturas; ou

c) compreende pelo menos um espinélio contendo metal que inclui um primeiro metal e um segundo metal com uma valência mais elevada que a valência do dito primeiro metal,

pelo menos um componente de um terceiro metal diferente dos ditos primeiro e segundo metais e pelo menos um componente de um quarto metal diferente dos ditos primeiro, segundo e terceiro metais, em que o dito terceiro metal é selecionado do grupo que consiste em metais do Grupo IB, metais do Grupo IIB, metais do Grupo VIA, os metais de terras raras, os metais do Grupo da Platina e suas misturas, e o dito quarto metal é selecionado do grupo que consiste em ferro, níquel, titânio, cromo, manganês, cobalto, germânio, estanho, bismuto, molibdênio, antimônio, vanádio e suas misturas.

12. Processo ou catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o espinélio contendo metal compreende magnésio como o dito primeiro metal e alumínio como o dito segundo metal.

13. Processo ou catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o terceiro componente de metal no espinélio contendo metal é selecionado do grupo que consiste em um metal do Grupo da Platina, os metais de terras raras e suas misturas.

14. Processo ou catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o terceiro componente de metal está presente em uma quantidade na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 20 por cento em peso, calculado como terceiro metal elementar.

15. Processo ou catalisador, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o quarto componente de metal está presente em uma quantidade na faixa de cerca de 0,001 a cerca de 10 por cento em peso, calculado

como quarto metal elementar.

16. Processo de acordo com a reivindicação 8, ou catalisador de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo para redução de NO<sub>x</sub> adicional é  
5 tanto:

i) um catalisador à base de zinco;

ii) um aditivo para redução de NO<sub>x</sub> à base de antimônio;

10 iii) um aditivo para redução de NO<sub>x</sub> de perovskita-espínélio.; ou

iv) uma composição contendo hidrotalcita.

17. Processo de acordo com a reivindicação 8, ou catalisador de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição para redução de NO<sub>x</sub> adicional  
15 compreende (i) um óxido de metal ácido, (ii) óxido de cério, (iii) um óxido de lantanídeo diferente da céria e (iv) opcionalmente, pelo menos um óxido de um metal de transição selecionado dos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica, metais nobres e suas misturas.

20 18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de catalisador/aditivo em partículas também compreende uma zeólita adicional diferente da zeólita para redução de NO<sub>x</sub>, preferivelmente, a zeólita adicional é selecionada do grupo que  
25 consiste em ferrierita, ZSM-5, ZSM-35 e suas misturas.

19. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** adicionalmente pelo fato de que compreende uma zeólita adicional diferente da zeólita para redução de NO<sub>x</sub>,

preferivelmente a zeólita adicional é selecionada no grupo que consiste em ferrierita, ZSM-5, ZSM-35 e suas misturas.

20. Processo de acordo com a reivindicação 18 ou catalisador de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional está presente em uma quantidade que varia de cerca de 1 a cerca de 80 por cento em peso da composição, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso da composição.

21. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita de redução de NO<sub>x</sub> compreende de cerca de 0,1 a cerca de 60% em peso do catalisador de craqueamento; preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 40% em peso do catalisador de craqueamento.

22. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente (a) compreende uma zeólita do tipo Y, e o componente (b) está presente em uma quantidade suficiente para proporcionar uma razão de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> para zeólita do tipo Y de menos de 2 no catalisador total, preferivelmente o componente (b) está presente em uma quantidade suficiente para proporcionar uma razão de zeólita de redução de NO<sub>x</sub> para zeólita do tipo Y de menos de 1 no catalisador total.

23. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador compreende partículas integrais que contêm ambos os componentes (a) e (b).

24. Método para a redução de emissões de NO<sub>x</sub> da

zona de regeneração durante o craqueamento catalítico fluido de uma matéria-prima de hidrocarboneto em componentes de menor peso molecular, o dito método sendo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende (a) o contato de uma matéria-prima de hidrocarboneto durante um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC), em que as emissões de NO<sub>x</sub> são liberadas de uma zona de regeneração da FCCU operando sob condições de FCC com a composição de catalisador de craqueamento FCC conforme definida em qualquer uma das reivindicações 2 a 7, 9 a 10 17 e 19 a 22; e (b) a redução da quantidade de emissões de NO<sub>x</sub> liberadas da zona de regeneração da FCCU em pelo menos 10 por cento, em comparação com a quantidade de emissões de NO<sub>x</sub> liberadas na ausência da composição de redução de NO<sub>x</sub>.

25. Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> presente na composição de catalisador de craqueamento compreende pelo menos cerca de 0,1% em peso da composição de catalisador de craqueamento.

26. Composição de catalisador de craqueamento fluido (FCC), essa composição sendo **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende (a) um componente de craqueamento FCC adequado para catalisar o craqueamento de hidrocarbonetos sob condições de FCC, e (b) uma composição de catalisador/aditivo para redução de NO<sub>x</sub> em partículas, como definido no processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1, 3 a 8, 10 a 18 e 20.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO**

pelo fato de que a quantidade de componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> presente na composição de catalisador/aditivo é de pelo menos 30 por cento em peso da composição; preferivelmente pelo menos 40 por cento em peso da composição; e  
5 mais preferivelmente pelo menos 50 por cento em peso da composição.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de componente de zeólita para  
10 redução de NO<sub>x</sub> presente na composição de catalisador/aditivo varia de cerca de 10 a cerca de 85 por cento em peso da composição, preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 80 por cento em peso da composição, e mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 75 por cento em peso da composição.

15 29. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aglutinante inorgânico na composição aditiva do catalisador em partículas é selecionado do grupo que consiste em sílica, alumina, sílica alumina e suas misturas,  
20 mais preferivelmente o aglutinante inorgânico é alumina, e ainda mais preferivelmente, a alumina é :

- a) uma alumina peptizada ácida ou básica; ou
- b) cloroidrol de alumínio.

30. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou  
25 catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de aglutinante inorgânico presente na composição de catalisador/aditivo em partículas varia de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso da compo-

sição, preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso da composição.

31. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a composição, tipicamente a composição de catalisador/aditivo, também compreende um material de matriz selecionado do grupo de consiste em alumina, sílica, sílica alumina, titânia, zircônia, ítria, lantânia, céria, neodímia, samária, euróbia, gadolínia, praseodímia e suas misturas.

32. Processo ou catalisador de acordo com a reivindicação 31, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o material de matriz está presente em uma quantidade de menos de 70 por cento em peso.

33. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de catalisador/aditivo para redução de NO<sub>x</sub> em partículas tem um tamanho de partícula médio de cerca de 50 a cerca de 200 µm, preferivelmente de cerca de 55 a cerca de 150 µm.

34. Processo de acordo com a reivindicação 1, ou catalisador de acordo com a reivindicação 26, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de catalisador/aditivo para redução de NO<sub>x</sub> em partículas tem um valor de índice de atrito Davison (DI) de menos de 50, preferivelmente de menos de 20, mais preferivelmente de menos de 15.

35. Método para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> da zona de regeneração durante o craqueamento catalítico fluido

de uma matéria-prima de hidrocarboneto em componentes de menor peso molecular, o dito método sendo **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende o contato de uma matéria-prima de hidrocarboneto com um catalisador de craqueamento a temperatura elevada, com o que se formam componentes de hidrocarboneto de menor peso molecular, o dito catalisador de craqueamento compreendendo a composição conforme definida na reivindicação 26.

36. Processo de acordo com a reivindicação 1, catalisador de acordo com a reivindicação 26, ou método de acordo com a reivindicação 35, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento FCC, tipicamente o componente de craqueamento FCC, compreende uma zeólita do tipo Y.

37. Processo, catalisador ou método, de acordo com a reivindicação 36, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade da composição de catalisador/aditivo no estoque de catalisador é a quantidade suficiente para proporcionar uma razão de componente de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> para zeólita do tipo Y no estoque de catalisador total de menos de 2, preferivelmente de menos de 1.

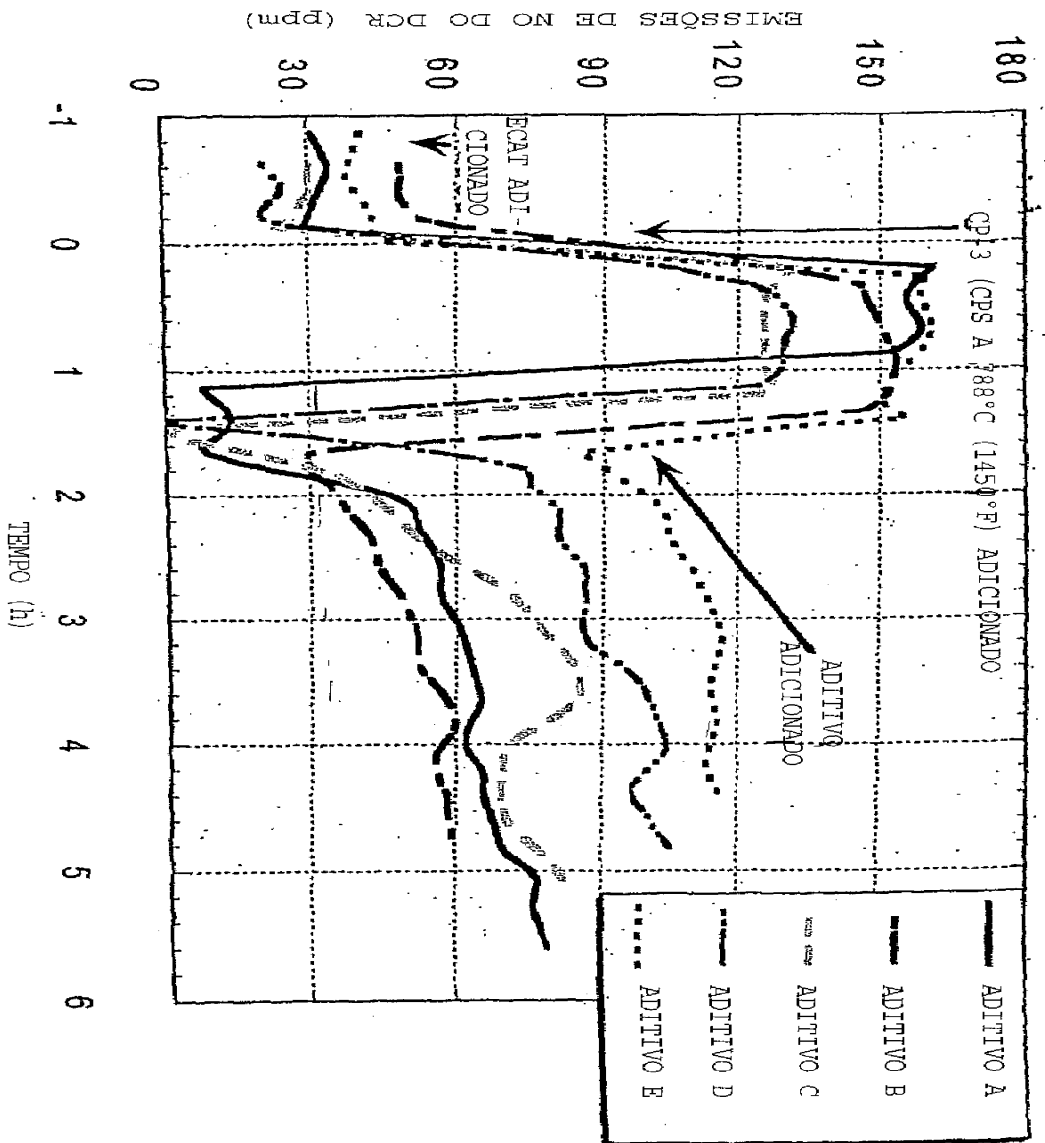
38. Processo de acordo com a reivindicação 1, 8 ou 31, ou método de acordo com a reivindicação 24 ou 35, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a redução de emissões de NO<sub>x</sub> (a etapa (b)) é realizada sem uma alteração substancial na conversão de matéria-prima de hidrocarboneto ou no rendimento de hidrocarbonetos craqueados, em comparação com a conversão de matéria-prima de hidrocarboneto ou rendimento de hidrocarbonetos craqueados obtidos com o catalisador de cra-

queamento isoladamente.

39. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 38, ou método de acordo com qualquer uma das reivindicações 24, 35 ou 38, **CARACTERIZADO** adicionalmente pelo fato de que  
5 compreende a recuperação do catalisador de craqueamento, tipicamente da dita etapa de contato, e o tratamento do catalisador usado em uma zona de regeneração para regenerar o dito catalisador.

40. Processo, de acordo com a reivindicação 39,  
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento e a composição de catalisador/aditivo em partículas são fluidizados durante o contato da dita matéria-prima de hidrocarboneto.

41. Método, de acordo com a reivindicação 39,  
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento é fluidizado durante o contato da dita matéria-prima de hidrocarboneto.



FIGURA

## RESUMO

“COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR AS EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO”

Apresentam-se composições para a redução de NO<sub>x</sub> gerado durante um processo de craqueamento catalítico, de preferência, um processo de craqueamento catalítico fluido. As composições compreendem uma composição de catalisador de craqueamento catalítico fluido, de preferência contendo uma zeólita do tipo Y, e uma composição para redução de NO<sub>x</sub> em partículas contendo partículas de uma zeólita com um tamanho de poro que varia de cerca de 3 a cerca de 7,2 Angstroms e uma razão molar de SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de menos de cerca de 500. De preferência, a composição para redução de NO<sub>x</sub> contém partículas de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> ligadas com um aglutinante inorgânico. Alternativamente, as partículas de zeólita para redução de NO<sub>x</sub> são incorporadas no catalisador de craqueamento como um componente integrado ao catalisador. Composições de acordo com a invenção são muito eficazes para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> liberadas do regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido operando sob condições de processo FCC, sem uma alteração substancial na conversão ou no rendimento de produtos craqueados. Também são apresentados processos para uso das composições.