



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

(11) PI 0305957-0 B1

(22) Data do Depósito: 26/12/2003

(45) Data de Concessão: 03/05/2016
(RPI 2365)



(54) Título: ADITIVO PARA REDUZIR EMISSÕES DE NOX DE GASES DE COMBUSTÃO DE UNIDADES DE FCC

(51) Int.Cl.: B01J 29/48; C10G 11/05

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS

(72) Inventor(es): RODOLFO EUGÊNIO RONCOLATTO, LAM YIU LAU, WILLIAM RICHARD GILBERT, JANAINA GORNE

ADITIVO PARA REDUZIR EMISSÕES DE NO_x DE GASES DE COMBUSTÃO DE UNIDADES DE FCC

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a aditivos para a redução de
5 emissões de NO_x – óxidos de nitrogênio, de gases de combustão de
unidades de FCC – craqueamento catalítico fluido, mais
especificamente a aditivos preparados a partir de uma zeólita ZSM-5
que é sintetizada e incorporada a uma matriz de sílica alumina de
porosidade elevada, à qual é incorporado um metal de transição como
10 Ni ou Co, seguido de calcinação e incorporação de cobre. Fósforo,
óxidos de terras raras ou metais alcalino-terrosos podem igualmente
ser incorporados. O aditivo é usado junto com o catalisador de FCC. A
invenção diz respeito igualmente a um processo para reduzir emissões
de NO_x e ao processo de FCC que apresenta emissões reduzidas de
15 NO_x efetuado em presença dos aditivos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A preocupação principal relativa às emissões de óxidos de
nitrogênio para a atmosfera é seu papel em reações fotoquímicas que
levam à formação de ozônio na biosfera, este sendo um sério
20 problema de saúde pública em grandes cidades. A redução de NO_x
tem sido um dos principais alvos nas drásticas reduções em
contaminantes de combustíveis, tais como enxofre, em recentes
especificações para combustíveis instituídas em muitos países. Além
disso, NO_x pode contribuir para a chuva ácida e para todos os efeitos
25 ambientais nocivos que traz consigo.

As refinarias produzem emissões de NO_x para a atmosfera
pela queima de combustíveis em fornos e caldeiras bem
como pela queima de catalisador coqueado em unidades
de FCC – craqueamento catalítico fluido. Estudos em uma refinaria
30 da Suécia mostraram que uma unidade de FCC é a fonte isolada

de emissão de NOx mais importante na refinaria. Embora a contribuição global da indústria do refino para as emissões totais de NOx seja relativamente pequena quando comparada a outras fontes como a combustão de combustíveis de transporte, a importância de uma refinaria na sua comunidade local é grande, e limites mais estreitos no controle de NOx serão impostos no futuro próximo. Isto já é verdadeiro em refinarias norte-americanas e européias, onde o teor de NOx teve de ser reduzido em 90%, de cerca de 400 ppm para cerca de 40 ppm. A concentração de NOx do gás de combustão emitido pelas unidades de FCC da PETROBRAS está na faixa de 50 ppm até 590 ppm. Os níveis de NOx no gás de combustão aumentam com o craqueamento de cargas mais pesadas.

Conforme citado por Cheng, W. C., Kim, G., Peters, W. Zhao, X., e Rajagopalan, K. - Environmental fluid catalytic cracking technology. Catalysis Review- Science Engineering 40 (1 &2), 39-79 (1998), a redução de emissões de NO_x de unidades de FCC pode ser efetuada hidrotratando o gasóleo para reduzir o teor de nitrogênio que entra na unidade, mudando variáveis de processo, usando aditivos no catalisador de FCC ou pós-tratando o gás efluente antes que ele seja ventilado para a atmosfera.

O hidrotratamento das cargas não somente reduz as emissões de NOx e SOx, mas também melhora a qualidade do produto e aumenta o desempenho da unidade de FCC, já que os compostos de nitrogênio básico removidos no pré-tratamento são venenos de catalisador. No entanto, os altos investimentos em capital e custos operacionais da solução de hidrotratamento muitas vezes impedem que os refinadores usem este recurso apesar dos muitos benefícios.

A manipulação de variáveis de processo, tais como ar em excesso e uso de promotor de combustão de CO podem levar a condições de combustão parcial que produzem NOx mais baixo. No entanto, esse

enfoque não é aplicável nas mais das vezes já que a combustão total pode ser necessária para acentuar a regeneração de catalisador, controlar temperaturas elevadas na fase diluída do regenerador e cumprir requisitos de balanço térmico.

- 5 Vários procedimentos podem ser usados para tratar gases de combustão de UFCC ou gases do refulvador de CO para reduzir emissões de NOx. Conforme um artigo por Bhattacharyya, A. & Yoo, J. S.: "Additives for the catalytic removal of fluid catalytic cracking unit flue gas pollutants." *Studies Surf. Sci. Catalysis* 76, 531-562 (1993), dentre
- 10 esses procedimentos estão a Redução Catalítica Seletiva [Selective Catalytic Reduction (SCR)] e a Redução Catalítica Não Seletiva [Non Selective Catalytic Reduction (NSCR)].

 A SCR usa amônia em presença de oxigênio para reduzir NOx sobre um catalisador de V_2O_5 ou WO_3 suportado sobre TiO_2 , ou uma

15 zeólita trocada com cobre e/ou outros metais, a temperaturas entre 300 e 400°C.

 Na técnica de SCR o catalisador é normalmente usado sob forma de colméia. Os contaminantes de catalisador mais importantes são os óxidos de enxofre e matéria particulada. O custo pode ser mais elevado

20 do que em outras tecnologias de remoção de NOx já que além do custo da unidade outros custos associados tais como resfriamento do gás de exaustão, pode ocorrer armazenamento de amônia e descarte de catalisador gasto.

 Na técnica de NSCR o agente redutor pode ser CO, H_2 ou

25 hidrocarbonetos em uma faixa de temperatura entre 300 a 600°C usando a mesma espécie de catalisadores daqueles úteis na técnica SCR.

 Um outro enfoque é empregar aditivos específicos para o catalisador de FCC. Isto é, os aditivos são testados nas condições usuais de FCC, ou sob condições simuladas do regenerador e

30 temperatura do *riser* bem como de composição dos gases de combustão

NO, SO₂, O₂, CO e H₂O. Isto é ensinado em um artigo por Corma, A., Palomares, A. E., Rey, F. & Márquez, F. "Simultaneous Catalytic Removal Of SO_x And NO_x with hydrotalcite-derived mixed oxides containing copper, and their possibilities to be used in FCC units" *in* 5 *Journal of Catalysis* 170, 140-149 (1997).

A simulação do regenerador pode igualmente ser efetuada passando um fluxo de O₂ sobre um catalisador coqueado a cerca de 700°C. A este respeito, vide o artigo por Dishman, K. L., Doolin, P. K. & Tullock, L. D. "NO_x Emissions In Fluid catalytic cracking catalyst 10 regeneration" *in* *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4631-4636 (1998).

A literatura de patentes é igualmente abundante em documentos relacionados a técnicas com base em elementos ativos suportados.

Assim, a patente US 4.973.399 ensina que a emissão de óxidos de nitrogênio nocivos com o gás de combustão proveniente do 15 regenerador de uma planta de craqueamento catalítico fluido é reduzida incorporando ao inventário de catalisador de craqueamento em circulação partículas separadas de aditivos que contêm uma zeólita carregada com cobre. Um aditivo particularmente efetivo é provido, por exemplo, tratando uma zeólita ZSM-5 em uma matriz consistindo 20 predominantemente de titânia, zircônia ou uma mistura das mesmas com uma solução que contém tanto cobre quanto cátions de terras raras para incorporar ambos esses elementos na composição zeolítica.

A patente US 5.565.181 ensina que o teor de NO_x do gás de combustão do regenerador de FCC é reduzido usando um aditivo de 25 espinélio/perovskita que mantém atividade durante a operação de FCC em presença de altos níveis de óxidos de enxofre e oxigênio. Adicionalmente, um componente de estabilização pode ser adicionado para acentuar a estabilidade catalítica do aditivo, e um componente de craqueamento pode ser adicionado sob condições de baixo teor de 30 agentes de redução no gás de combustão do regenerador. O espinélio é

um espinélio de magnésia-alumina. O aditivo compreende adicionalmente no máximo cerca de 10% em peso de um componente de estabilização que compreende um elemento ou composto do mesmo selecionado dentre cobre, zinco, e misturas dos mesmos.

- 5 O uso de aditivos contendo terras raras também foi descrito como sendo útil para reduzir as emissões de NOx. Assim, a patente US 5.021.146 ensina a redução da emissão de óxidos de nitrogênio de um gás de combustão de unidades de FCC adicionando ao inventário de catalisador em circulação um aditivo que compreende partículas
- 10 discretas que compreendem óxidos de elementos do Grupo IIIB, inclusive de elementos do Grupo III que são trocados com íons ou impregnados nesse catalisador de craqueamento. O aditivo compreende óxidos de lantânio ou ítrio ou misturas desses e é adicionado em proporção suficiente para reduzir a produção de NOx em relação à
- 15 operação sem o dito aditivo. A proporção de aditivo é ajustada pelo menos periodicamente para reduzir as emissões de NOx em pelo menos 25%.

- A patente US 5.037.538 ensina um processo de craqueamento catalítico onde as emissões de NOx de um regenerador de FCC são
- 20 reduzidas adicionando um catalisador de redução de NOx ao regenerador de FCC em uma forma tal que esse catalisador permanece segregado no interior do regenerador de FCC. O catalisador de redução de NOx pode ser qualquer material que tenha atividade para promover a redução de NOx em condições usuais em regeneradores convencionais
- 25 de FCC. Bismuto e óxidos e compostos do mesmo são efetivos e preferidos como catalisadores de redução de NOx. Óxidos de lantânio e ítrio são igualmente efetivos. Zeólitas contendo metais ou trocadas com metais também são úteis, tais como metais de transição, Ge, Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Bi, Pb, Sb, Zn, Sn or Mn podem ser usados em zeólitas
- 30 adequadas como Y, ZSM-35, ZSM-23, MCM-22, zeólita L, VPI-5, argilas

empilhadas e materiais similares, com Cu-ZSM-5 sendo um catalisador preferido e Bi-Y e Bi-ZSM-5 sendo outros catalisadores preferidos.

Um enfoque adicional é ensinado na patente US 5.015.362 onde as emissões de óxido de nitrogênio são reduzidas de modo catalítico pelo contato de um gás de combustão contendo NOx com uma substância carbonácea, de preferência coque esponja ou carvão, em presença de um catalisador que seja efetivo para promover a redução de NOx em presença dessas substâncias carbonáceas. O catalisador pode ser um aditivo contendo bismuto. O material carbonáceo é disposto em forma de um leito fixo ou fluidizado ou móvel de sólidos carbonáceos através do qual passa o gás de combustão a ser tratado.

Ainda um enfoque adicional é ensinado na patente US 5.002.654 onde um catalisador de redução de NOx à base de zinco está presente em proporção e sob uma forma tal que reduza as emissões de NOx. O catalisador de redução de NOx com zinco pode ser um aditivo em partícula separada, ou pode ser preparado in situ adicionando uma solução ou dispersão de zinco ou um composto do mesmo à unidade de craqueamento, ou à carga de hidrocarboneto na unidade de craqueamento.

Em conclusão, o estado da técnica não descreve nem sugere o uso de composições de aditivo para a redução de NOx à base de partículas trocadas com Ni ou Co, que sejam calcinadas e adicionalmente trocadas com Cobre.

Assim, a técnica ainda necessita de novas formulações para reduzir emissões de NOx de gás de combustão de unidades de FCC, essas formulações na forma de aditivos sendo preparadas a partir de partículas de zeólita trocadas com Ni ou Co que são então calcinadas e adicionalmente trocadas com Cobre, bem como o processo de redução de NOx em presença das mesmas, e o processo

DENOX é uma "trade mark" da Grace, não pode ser usada neste contexto.

de FCC com emissões reduzidas em NOx resultante do uso das mesmas sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

- De um modo amplo, a presente invenção diz respeito a aditivos
5 preparados pela síntese e incorporação de uma zeólita tipo ZSM-5 em uma matriz porosa de sílica-alumina para obter um aditivo, incorporar um metal de transição como Ni ou Co ao dito aditivo, calcinar o aditivo para fixar os metais de transição, incorporar cobre e opcionalmente incorporar fósforo, metais de transição de terras raras ou metais alcalino terrosos
10 ao aditivo.

- A invenção provê portanto um processo de preparação de aditivos obtidos pela incorporação de Ni ou Co seguido de cobre em uma partícula de aditivo composta de cristais de zeólita sobre uma matriz porosa de sílica alumina.

- 15 - A invenção provê adicionalmente um processo para a redução de emissões de NOx pela adição ao inventário de catalisador em circulação de um aditivo para redução de NOx onde o aditivo compreende Ni ou Co e cobre sobre uma matriz porosa de sílica alumina contendo ZSM-5.

A invenção provê ainda um processo para o craqueamento
20 catalítico fluido de cargas nitrogenadas onde o teor de óxidos de nitrogênio nocivos provenientes dos gases de combustão é reduzido pela adição ao inventário de catalisador em circulação de um aditivo para redução de NOx onde o aditivo compreende Ni ou Co e cobre sobre uma matriz porosa de sílica alumina contendo ZSM-5.

25 DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

Um primeiro aspecto da invenção é o aditivo ou partícula de aditivo útil para a redução de NOx dos gases de combustão de regeneradores de unidades de FCC.

- Um segundo aspecto da invenção é um processo para reduzir as
30 emissões de NOx dos gases de combustão de unidades de FCC usando

certas proporções das partículas de aditivo da invenção junto com o inventário de catalisador da unidade de FCC.

Um terceiro aspecto da invenção é o processo de FCC de cargas nitrogenadas onde o teor de óxidos de nitrogênio nocivos provenientes dos gases de combustão são reduzidos pela adição ao inventário de catalisador em circulação de um aditivo para redução de NOx onde o aditivo compreende Ni ou Co e cobre sobre uma matriz porosa de sílica alumina contendo ZSM-5.

As cargas de FCC a serem craqueadas com catalisador em presença dos aditivos da invenção são cargas convencionais de FCC. O processo da invenção é útil para processar cargas nitrogenadas, aquelas contendo mais do que 500 ppm de compostos de nitrogênio total, e especialmente útil para processar cargas contendo níveis muito elevados de compostos nitrogenados, como aquelas com mais de 1.000 ppm peso de compostos de nitrogênio total. As cargas podem estar na faixa de cargas típicas, como destilados de petróleo ou cargas residuais, seja virgens ou parcialmente refinadas, até as atípicas, tais como gasóleo da unidade de coqueamento retardado e óleos de xisto. A carga freqüentemente conterá hidrocarbonetos reciclados, como óleo clarificado e óleo leve de reciclo, que já tenham sido submetidos a craqueamento.

As cargas preferidas são gasóleos, gasóleos de vácuo, resíduos atmosféricos, e resíduos de vácuo.

A presente invenção é útil principalmente para cargas com ponto de ebulição inicial acima de 343°C.

Condições convencionais para craqueamento em *riser* podem ser usadas. Condições típicas de reação de craqueamento em *riser* incluem razões catalisador/óleo de 0,5:1 até 15:1 e de preferência 3:1 até 8:1, e tempo de contato com catalisador de 0,1 a 50 segundos, e de preferência 0,5 a 5 segundos, e ainda mais preferencialmente cerca de

0,75 a 4 segundos, e temperaturas de topo do *riser* de 482°C até cerca de 565°C.

A proporção de composição de aditivo a ser adicionada ao inventário de catalisador a fim de reduzir as emissões de NOx varia desde 0,1% em peso até 10% em peso em relação ao inventário de catalisador total.

Qualquer catalisador comercial para FCC pode ser usado. O catalisador pode ser 100% amorfo, mas de preferência inclui alguma zeólita em uma matriz refratária porosa como sílica-alumina, argila, ou similar. A zeólita é usualmente 5-40% em peso do aditivo, o restante sendo a matriz. A zeólita pode ser preparada por várias rotas econômicas. Especialmente preferida é a zeólita ZSM-5 sintetizada conforme a técnica das patentes brasileiras PI 8506248 e PI 8606367, ambas de propriedade da Requerente e integralmente incorporadas como referência. Essa zeólita pode ser obtida por cristalização de reagentes tendo razão de sílica alumina (SAR) desde 20 até 100. A zeólita assim obtida é incorporada a uma matriz porosa à base de sílica de modo a ser seca por vaporização (*spray-dryer*) e adquirir tamanho de partícula, resistência mecânica e ao atrito compatíveis com o uso de FCC desejado.

Conforme os ensinamentos dessas patentes brasileiras, a zeólita ZSM-5 pode ser preparada diluindo silicato de sódio com uma proporção adequada de água e depois misturando sob agitação vigorosa a proporção adequada de sulfato de alumínio. A essa mistura reacional é adicionada uma pequena proporção de um direcionador (*template*) orgânico como hidróxido ou brometo de tetrapropil amônio e uma proporção adequada de álcool etílico ou álcool n-butilico. Ácido sulfúrico diluído é então usado para ajustar a alcalinidade final ao valor desejado.

A mistura reacional é então submetida a autoclavagem sob pressão autógena.

Por exemplo, para obter um produto com razão sílica alumina SAR 50, uma mistura reacional que produziu uma composição molar final de:

$[\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{OH} : \text{TPAOH} : \text{Etanol} : \text{H}_2\text{O}] = [1 : 1/60 : 0.35 : 0,01 : 1 : 24]$

- 5 pode ser autoclavada a 150°C durante 3 dias sob condições estáticas para obter ZSM-5 de pureza muito elevada (100% em comparação com a rota de síntese ensinada pela patente da Móbil, US 3.702.866).

- Zeólita de alta pureza pode igualmente ser obtida substituindo o direcionador orgânico por uma pequena proporção de cristais de ZSM-5,
10 da ordem de 0,02% ou mais em relação ao peso de sílica, como ensinado na patente brasileira PI 8506248.

Essas sínteses são econômicas e podem ser usadas em lugar de rotas sem o uso de álcoois usando uma proporção mais elevada de direcionador ou semente sólida.

- 15 A incorporação dos metais de transição Ni ou Co ao aditivo é efetuada a partir de seus respectivos sais como sulfato, cloreto, acetato ou nitrato por troca iônica em uma faixa de pH desde 2,5 até 5,5 de modo a fazer com que de 40 a 60% dos sítios disponíveis no ZSM-5 sejam ocupados por Ni ou Co. Através desse procedimento é atingida
20 uma distribuição muito homogênea dos metais. A calcinação que segue fixa os metais de transição na rede da zeólita, e é efetuada a temperaturas entre 400°C e 650°C.

- A incorporação de cobre ao aditivo ocorre por troca iônica com um sal de cobre hidrossolúvel de modo que o cobre ocupe de 40 a 60% dos
25 sítios remanescentes da zeólita. Um excesso de cobre de 1,1 a 5 vezes a proporção total de sítios permite igualmente a troca iônica nos sítios restantes.

- Opcionalmente fósforo é incorporado no aditivo conforme ensinado na patente US 4.358.338. Tratamento com compostos
30 contendo fósforo pode ser facilmente efetuado pelo contato do aditivo

com uma solução de um composto de fósforo apropriado, seguido de secagem e calcinação para converter o fósforo a sua forma óxido. Aproximadamente 4% em peso de fósforo é impregnado, e de preferência desde cerca de 2% até 15% em peso de fósforo, em relação
5 ao peso do catalisador ou de catalisador/matriz ligante sendo tratado.

Metais de terras raras ou metais alcalino terrosos podem igualmente ser incorporados. A esse respeito vide o artigo por Fujisawa, K. et alii. "The steam stability of H-ZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals" *in* Bull. Chem. Soc. Jpn. 60, 791-793 (1987). A
10 proporção de metais de terras raras ou alcalino terrosos a ser incorporada é desde 1% até 5% em peso em relação ao peso total de zeólita.

O uso das composições de aditivo preparadas como ensinado na presente invenção levam a uma estabilização mais profunda da zeólita
15 bem como aumentam a atividade de redução de NOx.

A adição de até 2% em peso do aditivo à composição de catalisador não altera significativamente a atividade e seletividade do catalisador de FCC.

Testes com aditivos frescos mostraram potencial adicional para
20 aumentar GLP com a conseqüente produção de gasolina. Esta mudança no perfil de produto craqueado é às vezes interessante para o refinador.

A invenção será a seguir ilustrada pelos seguintes Exemplos, que não devem ser considerados limitativos.

EXEMPLO 1

25 Este Exemplo ilustra a preparação de uma partícula NiCu-ZSM-5 conforme a invenção.

Cem gramas de uma partícula sob forma de microesfera, contendo 25% em peso de ZSM-5 de alta SAR e uma matriz porosa de sílica alumina são trocados com nitrato de níquel nas condições experimentais
30 descritas acima no presente relatório. A troca de níquel atinge 60% dos

sítios. As partículas modificadas são então submetidas a calcinação a 550°C durante 2 horas, antes de serem novamente trocadas com uma solução de nitrato de cobre de modo a obter incorporação de 0,90 % em peso de CuO sobre a partícula. A partícula final é então calcinada a 5 650°C durante 1 hora.

EXEMPLO 2

Este Exemplo ilustra a preparação de uma partícula CoCu-ZSM-5 conforme a invenção.

Cem gramas de partículas sob forma de microesferas contendo 10 25% em peso de ZSM-5 de alta SAR e matriz de sílica alumina são trocados com acetato de cobalto de modo a obter cerca de 55% dos sítios trocados com cobalto. As partículas modificadas são então submetidas a calcinação a 450°C durante 2 horas, antes de serem novamente trocadas com solução de nitrato de cobre, de modo a obter 15 0,90% em peso de CuO. A partícula final é então calcinada a 600°C durante 1 hora.

EXEMPLO 3

Este Exemplo ilustra um teste de FCC onde a emissão de NOx é medida em presença de 1% em peso dos aditivos preparados nos 20 Exemplos 1 e 2.

Um por cento dos aditivos preparados como acima é misturado a um catalisador de equilíbrio E-1 para uma unidade piloto de FCC do tipo DCR. A carga usada é um gasóleo de vácuo de 19,1°API, 0,83% em peso de S e 1.047 ppm de nitrogênio básico. A temperatura do *riser* é de 25 540°C, a temperatura do regenerador é de 700°C e com um excesso médio de O₂ de 1,0%. A emissão de NOx em ausência de aditivo fica entre 80 e 120 ppm. O aditivo preparado no Exemplo 1 causa uma redução de 30% na emissão de NOx enquanto a redução obtida com o aditivo do Exemplo 2 é de 45%. Os aditivos se mostram estáveis a 30 temperatura elevada e em presença de vapor d'água, oxigênio e SO₂

durante 20 a 30 ciclos já que a conversão de NOx não é alterada pelos aditivos.

EXEMPLO 4

Este Exemplo ilustra o efeito do uso dos aditivos da invenção sobre a atividade e seletividade do catalisador de equilíbrio.

Esse efeito é avaliado em uma unidade de laboratório ACE de leito fluidizado, manufaturado pela Kayser Technology. Carga, condições de reação, catalisador e aditivos são como aqueles usados na planta piloto DCR. Os resultados indicam que a atividade catalítica não é alterada pela adição dos aditivos, a 1% em peso e 2% em peso. Analogamente, não há modificação significativa no rendimento em coque. O rendimento em GLP aumenta 25% pela adição de 1% em peso de aditivo e 38% pela adição de 2% em peso do aditivo preparado no Exemplo 1. O rendimento em propeno aumenta 12% e 19% respectivamente.

EXEMPLO 5

Este Exemplo ilustra o efeito dos aditivos desativados sobre a atividade e seletividade do catalisador de equilíbrio.

O efeito do uso dos catalisadores desativados (788°C/5h/100% vapor) é avaliado na unidade de laboratório ACE (manufaturada pela Kayser Technology) dotada de um leito fluidizado. Carga e condições de reação são similares àsquelas usadas na unidade piloto DCR. Os resultados mostram que a atividade catalítica não é alterada pela adição dos aditivos (1% e 2% em peso). De modo análogo, não há variação significativa no rendimento em coque, GLP e gasolina.

EXEMPLO 6

Este Exemplo Comparativo ilustra a preparação de uma partícula Cu-ZSM-5 conforme o estado da técnica.

Cem gramas de partículas sob forma de microesferas contendo 25% em peso de ZSM-5 de SAR elevada são trocados com nitrato de

cobre tri hidratado de modo a obter cerca de 50% de sítios trocados. As partículas modificadas são então calcinadas a 550°C durante 2 horas.

EXEMPLO 7

Este Exemplo ilustra a preparação de uma partícula NiCu-ZSM-5.

- 5 Cem gramas de partículas sob forma de microesferas contendo 25% em peso de ZSM-5 e matriz porosa de sílica alumina são trocados com nitrato de níquel de modo a obter cerca de 60% dos sítios trocados. As partículas modificadas são então calcinadas a 550°C durante 2 horas, antes de serem novamente trocadas com uma solução de nitrato
- 10 de cobre. A partícula final é calcinada a 600°C durante 2 horas.

EXEMPLO 8

Este Exemplo ilustra a preparação de uma partícula CoCu-ZSM-5.

- Cem gramas de partículas sob forma de microesferas contendo 25% em peso de ZSM-5 e matriz porosa de sílica-alumina são trocados
- 15 com acetato de cobalto de modo a obter praticamente 45% dos sítios trocados, produzindo um teor de CoO de 0,28%. As partículas modificadas são então calcinadas a 550°C durante 2 horas, sendo novamente trocadas com uma solução de nitrato de cobre. A partícula final é calcinada a 600°C durante 1 hora.

20 EXEMPLO 9

Este Exemplo ilustra o comportamento comparativo dos aditivos do Exemplo 6 (estado da técnica) e aqueles dos Exemplos 7 e 8 (invenção).

- Assim, 1% dos aditivos preparados conforme os Exemplos 6 a 8
- 25 são misturados a um outro catalisador de equilíbrio E-2 para um teste em uma unidade piloto de FCC do tipo DCR (Davison Circulation Riser). A carga usada é um gasóleo de vácuo de 19,1°API, 0,83% de enxofre e 1.047 ppm de nitrogênio básico. A temperatura do *riser* é de 540°C, a temperatura do regenerador, 700°C e o excesso médio de O₂ é de 1,0%.
- 30 A emissão de NO_x sem qualquer aditivo atinge a faixa de 80 a 105 ppm.

O aditivo do Exemplo 6, Cu-ZSM-5, reduziu 19% da emissão de NO_x, o NiCu-ZSM-5 do Exemplo 7 reduziu 13% da emissão de NO_x enquanto o NiCu-ZSM-5 do Exemplo 8 reduziu 23% da emissão de NO_x. Os aditivos são estáveis a temperatura elevada e à presença de água, oxigênio e SO₂ durante aproximadamente 20 a 30 ciclos já que a conversão de NO_x não é alterada.

EXEMPLO 10

Este Exemplo ilustra o efeito dos aditivos da invenção sobre a atividade e seletividade de um catalisador de equilíbrio.

Assim, a atividade e a seletividade de um catalisador de equilíbrio ao qual são adicionados os aditivos foram avaliadas em uma unidade de laboratório ACE com leito fluidizado manufaturada pela Kayser Technology. A carga, condições reacionais, catalisador e aditivos são similares àqueles usados na unidade piloto DCR. No entanto, foi observado que o delta coque e hidrogênio formado pelo aditivo CuZSM-5 do estado da técnica foram maiores do que aqueles obtidos com base em aditivos NiCu-ZSM-5 e principalmente aqueles obtidos com base em CoCu-ZSM-5. Estes resultados enfatizam portanto a importância de haver uma zeólita bimetálica no aditivo. O rendimento em GLP apresentou aumento de 34% para CuZSM-5, 35% para NiCu-ZSM-5 e 29% para o aditivo CoCu-ZSM-5. Em todos os casos é observado um aumento em rendimento em propano superior a 10%.

EXEMPLO 11

Este Exemplo ilustra o efeito do uso dos aditivos desativados (788°C/5h/100% vapor) sobre a atividade e seletividade de um catalisador de equilíbrio determinado.

O efeito dos aditivos desativados é avaliado na unidade de laboratório ACE de leito fluidizado manufaturada pela Kayser Technology. Carga, condições de reação, catalisador e aditivos são similares àqueles usados na unidade piloto DCR. Os resultados mostram

que a atividade do catalisador não é alterada pela adição de 1% em peso dos aditivos. Sob essas condições o aumento de rendimento em GLP é inferior àquele do Exemplo anterior devido à desativação do aditivo, no entanto, mesmo assim, um aumento médio de 11% é

5 verificado.

REIVINDICAÇÕES

1. Aditivo para reduzir emissões de NO_x de gases de combustão de unidades de FCC, caracterizado por compreender partículas contendo entre 5 e 40% em peso de zeólita ZSM-5 com sítios ativos trocados, tendo incorporado primeiramente um metal de transição, selecionado entre níquel e cobalto, em 40-60% dos sítios ativos e um segundo metal, cobre, em 40-60% dos sítios ativos restantes após a incorporação do primeiro metal de transição, constituindo uma zeólita bimetalica em uma matriz porosa com razão de sílica alumina (SAR) entre 20 e 100.
2. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal de transição ser incorporado por troca iônica dos sítios ativos da zeólita, em pH 2,5-5,5, após o que as partículas são calcinadas à temperatura entre 400-650°C durante uma ou duas horas.
3. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o metal cobre ser incorporado por troca iônica com adição em excesso entre 1,1 até 5 vezes a proporção total de sítios na zeólita, após o que as partículas são calcinadas à temperatura de 600°C durante 1 hora .
4. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente ser incorporado na zeólita, fósforo em proporção entre 2 e 15% em peso em forma de óxido.
5. Aditivo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente ser incorporado na zeólita, um metal selecionado da tabela periódica entre o grupo das terras raras ou dos metais alcalino terrosos, em proporção entre 1 e 5% em peso.
6. Aditivo de acordo com as reivindicações 1, 4 ou 5, caracterizado por o aditivo ser usado em uma unidade de FCC em proporção entre 0,1 e 10% em peso em relação ao inventário total de catalisador.