



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

(11) PI 0610326-0 B1



(22) Data de Depósito: 24/03/2006

(45) Data da Concessão: 21/07/2015
(RPI 2324)

(54) Título: COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR EMISSÕES DE NO_x DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUÍDO.

(51) Int.Cl.: B01J29/65; B01J29/68; B01J29/80; C10G11/18; B01J23/06; B01J23/745; C10G11/05; B01J29/072

(30) Prioridade Unionista: 27/04/2005 US 60/675.150

(73) Titular(es): W. R. Grace & CO.- Conn

(72) Inventor(es): MEENAKSHI SUNDARAM KRISHNAMOORTHY, MICHAEL S. ZIEBARTH, ROGER J. LUSSIER

"COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR EMISSÕES DE NO_x DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUIDO"

REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido é uma continuação em parte do pedido
5 de Pedido de Patente U.S. No. de Série 10/909.706,
depositado em 2 de agosto de 2004 e Pedido de Patente U.S.
No. de Série 10/909.709, depositado em 2 de agosto de 2004.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se às composições de
10 redução de NO_x e ao método de uso deste para reduzir
emissões de NO_x em processos de refinaria, e especificamente
em processos de craqueamento catalítico de fluido (FCC).
Mais particularmente, a presente invenção refere-se às
composições de redução de NO_x e o método de uso deste para
15 reduzir o teor de gases efluentes de NO_x liberados de um
regenerador de unidade de craqueamento catalítico de fluido
(FCCU) durante o processo de FCC sem uma alteração
substancial na conversão de hidrocarboneto ou no campo de
produtos craqueados valiosos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Nos últimos anos houve uma preocupação aumentada
nos Estados Unidos e em outro lugar sobre a poluição de ar
de emissões industriais de óxidos nocivos de nitrogênio,
enxofre e carbono. Em resposta a tais preocupações, as
25 agências de governo colocaram limites em emissões
permissíveis de um ou mais destes poluentes, e a tendência
está claramente na direção de regulamentos crescentemente
estritos.

NO_x , ou óxidos de nitrogênio, em correntes de gás de combustão que saem de regeneradores de craqueamento catalítico de fluido (FCC) é um problema penetrante. As unidades de craqueamento catalítico de fluido (FCCUs) processam alimentos de hidrocarboneto pesado contendo compostos de nitrogênio, uma porção da qual é contida no coque no catalisador quando entra no regenerador. Alguns deste coque-nitrogênios é convertido eventualmente em emissões de NO_x , ou no regenerador de FCC ou em uma caldeira de CO a jusante. Desse modo, todos FCCUs processando alimentos contendo nitrogênio podem ter um problema de emissões de NO_x devido à regeneração do catalisador.

No processo de FCC, as partículas de catalisador (inventivo) são continuamente circuladas entre uma zona de craqueamento catalítico e uma zona de regeneração de catalisador. Durante a regeneração, o coque depositado nas partículas de catalisador de craqueamento na zona de craqueamento é removido a temperaturas elevadas através de oxidação com gases contendo oxigênio tal como ar. A remoção de depósitos de coque restabelece a atividade das partículas de catalisador ao ponto onde elas podem ser reutilizadas na reação de craqueamento. Em geral, quando coque é queimado com uma deficiência de oxigênio, o gás de combustão de regenerador tem uma razão de CO/CO_2 elevada e um baixo nível de NO_x , porém quando queimado com oxigênio em excesso, o gás de combustão tem um nível elevado de NO_x e um teor de CO reduzido. Desse modo, CO e NO_x , ou misturas destes poluentes são emitidos com o gás de combustão em quantidades

variadas, dependendo de tais fatores como taxa de alimentação de unidade, teor de nitrogênio do alimento, desígnio de regenerador, modo de operação do regenerador, e composição do catalisador inventivo.

5 Várias tentativas foram feitas para limitar a quantidade de gases de NO_x emitidos do FCCU tratando-se os gases de NO_x após a sua formação, por exemplo, pós-tratamento de correntes de gás contendo NO_x como descrito nas Patentes U.S. Nos. 4.434.147, 4.778.664, 4.735.927,
10 4.798.813, 4.855.115, 5.413.699, e 5.547.648.

 Outra abordagem foi modificar a operação do regenerador para queima parcial e então tratar os precursores de NO_x no gás de combustão antes que eles fossem convertidos para NO_x, por exemplo, as Patentes U.S. Nos.
15 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 modificar a operação do regenerador para reduzir as emissões de NO_x, por exemplo, as Patentes U.S. 5.382.352, ou modificar o promotor de
20 combustão CO empregado, por exemplo, Patentes U.S. 4.199.435, 4.812.430, e 4.812.431. Enriquecimento de ar com oxigênio em um regenerador que opera em modo de queima parcial também foi sugerido, por exemplo, Patente U.S. 5.908.804.

25 Os aditivos também foram empregados em tentativas de lidar com emissões de NO_x. As Patentes Nos. 6.379.536, 6.280.607, 6.129.834 e 6.143.167 descrevem o uso de composições de remoção de NO_x para reduzir as emissões de

NO_x do regenerador de FCCU. As Patentes U.S. Nos. 6.165.933 e 6.358.881 também descrevem uma composição de redução de NO_x, que promove a combustão de CO durante a etapa do processo de regeneração de catalisador de FCC ao mesmo tempo em que reduzindo simultaneamente o nível de NO emitido durante a etapa de regeneração. As composições de redução de NO_x descritas por estas patentes podem ser empregadas como um aditivo que é circulado junto com o catalisador de FCC inventivo ou incorporado como uma parte integrante do catalisador de FCC.

As Patentes U.S. Nos. 4.973.399 e 4.980.052 descrevem a redução de emissões de NO_x do regenerador do FCCU incorporando-se na circulação inventiva do catalisador de craqueamento partículas aditivas separadas que contêm um zeólito carregado de cobre.

Muitas composições aditivas antes empregadas para controlar as emissões de NO_x tipicamente causaram uma diminuição significativa na conversão de hidrocarboneto ou na produção de produtos craqueados preciosos, por exemplo, gasolina, olefinas leves e gases de petróleo liquefeito (LPGs), ao mesmo tempo em que aumentando a produção de coque. É uma característica altamente desejável para aditivos de NO_x adicionados ao FCCU não afetar as produções de produto craqueado ou alterar a conversão de unidade total. A operação do FCCU é tipicamente otimizada no designio de unidade, alimentação e catalisador para produzir uma ardósia de produtos craqueados e maximizar a rentabilidade de refinaria. Esta ardósia de produto é com

base no modelo de valor da refinaria específica. Por exemplo, durante a estação de alto verão de pico muitas refinarias querem maximizar a produção de gasolina, ao mesmo tempo em que durante a estação de 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 podem ser vendidos no mercado aberto ou empregados em uma usina petroquímica associada como cargas de alimentação.

10 Quando um aditivo de redução de NO_x aumenta a produção de coque, o FCCU pode ter capacidade de ar insuficiente para queimar a coque extra e pode resultar em produção de alimento mais baixa na unidade. Se o aditivo aumenta a produção de gás seco valor baixo, a produção de produtos mais valiosos pode diminuir. Um aumento em gás seco pode exceder a capacidade da unidade de controlá-lo, desse modo forçando uma redução da quantidade de alimento processado. Ao mesmo tempo em que um aditivo que aumenta a produção de olefinas leves pode ser desejável, se a refinaria avalia estes produtos e a unidade tem o equipamento necessário para processar os hidrocarbonetos leves extras, o aditivo pode reduzir a rentabilidade se o objetivo da refinaria for maximizar a produção de gasolina. As olefinas leves são feitas tipicamente no FCCU à custa de produção de gasolina. Até mesmo um aditivo que aumenta a conversão de unidade pode ser indesejável se ele afeta as produções do produto, faz com que a unidade alcance uma limitação de equipamento, e/ou diminui a quantidade de

alimento que pode ser processado.

Conseqüentemente, qualquer alteração para o FCCU que afeta a ardósia de produto ou altera a capacidade de processar o alimento na taxa desejada pode ser prejudicial à rentabilidade de refinaria. Portanto, há uma necessidade de composições de controle de NO_x que significativamente não afetam a produção do produto e conversão de unidade global.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Atualmente foi descrito que certos zeólitos estabilizados por metal exibem atividade e estabilidade aumentadas para reduzir as emissões de NO_x durante um processo de craqueamento catalítico. A incorporação dos componentes de zeólito estabilizados por metal com um inventivo de um catalisador de craqueamento catalítico, em particular um inventivo de catalisador de craqueamento que contém um zeólito tipo Y ativo, sendo circulado ao longo de uma unidade de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) durante um processo de craqueamento catalítico de fluido (FCC) fornece desempenho de controle de NO_x superior sem substancialmente alterar ou afetar a conversão de hidrocarboneto ou a produção de produtos de petróleo craqueados produzidos durante o processo de FCC.

De acordo com a presente invenção, as composições de redução de NO_x da invenção tipicamente compreendem uma composição particulada que contém partículas de um componente de zeólito que tem a capacidade de reduzir NO_x durante um processo de FCC e que foi estabilizado com um metal selecionado do grupo que consiste em zinco, ferro e

misturas destes. Em uma modalidade preferida da invenção, o componente de zeólito particulado é ferrierita. Em uma modalidade ainda mais preferida da invenção, as partículas de zeólito são ligadas com um aglutinante inorgânico. O aglutinante preferivelmente compreende sílica, alumina ou sílica-alumina. O zeólito pode ser trocado com hidrogênio, amônio, metal de álcali e combinações destes. O metal de álcali preferido é sódio, potássio ou combinações destes.

Em um aspecto da invenção, as composições aditivas de redução de NO_x com base em um zeólito estabilizado por metal, são fornecidas. As composições são adicionadas a um inventivo circulante do catalisador de craqueamento catalítico como uma mistura separada de partículas para reduzir as emissões de NO_x liberadas do regenerador de FCCU durante o processo de FCC.

Em outro aspecto da invenção, as composições de catalisador de redução de NO_x que compreendem um zeólito estabilizado por metal incorporado como um componente integral de um catalisador de FCC, preferivelmente, contendo um componente de craqueamento ativo de zeólito tipo Y, são fornecidas.

Em ainda outro aspecto da invenção, composições de redução de NO_x melhoradas são fornecidas cujas composições reduzem as emissões de NO_x do regenerador de FCCU durante o processo de FCC ao mesmo tempo em que substancialmente mantendo a conversão de hidrocarboneto e a produção de produtos de petróleo craqueados e minimizando um aumento na produção de coque.

Outro aspecto da presente invenção é fornecer um processo para a redução do teor de NO_x no gás efluente do regenerador de FCCU durante o processo de FCC empregando composições de redução de NO_x de acordo com a presente
5 invenção.

Outro aspecto da invenção é fornecer processos de FCC melhorados para a redução do teor de NO_x nos gases efluentes do regenerador de FCCU sem substancialmente afetar a conversão de hidrocarboneto ou a produção de produtos de
10 petróleo produzidos durante o processo de FCC.

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

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Embora vários óxidos de nitrogênio sejam
15 conhecidos os quais são relativamente estáveis em condições ambientes, para propósitos da presente invenção, NO_x será empregado aqui para representar óxido nítrico, dióxido de nitrogênio (os óxidos nocivos principais de nitrogênio) bem como N_2O_4 , N_2O_5 e misturas destes.

20 A presente invenção abrange a descrição que o uso de certas composições de redução de NO_x contendo zeólito em combinação com um catalisador de craqueamento catalítico de fluido (FCC), preferivelmente um catalisador que compreende um zeólito tipo Y ativo, é muito eficaz para a redução de
25 emissões de NO_x liberadas do regenerador de FCCU sob condições de processo de FCC sem uma alteração substancial na conversão de alimento de hidrocarboneto ou na produção de produtos craqueados. As composições da invenção geralmente

compreendem pelo menos um componente de zeólito estabilizado por metal que tem a capacidade de reduzir emissões de NO_x do regenerador de um FCCU sob condições de FCC. O zeólito é estabilizado com um metal ou (íon de metal) selecionado do grupo que consiste em zinco, ferro e misturas destes, para fornecer um zeólito de redução de NO_x. Em uma modalidade preferida da invenção, o zeólito é ligado com um aglutinante inorgânico para formar uma composição de redução de NO_x particulada. A composição de redução de NO_x particulada pode ser adicionada ao inventivo circulante do catalisador de craqueamento catalítico como um aditivo particulado separado. Em outra modalidade da invenção, o zeólito é incorporado como um componente integral do catalisador de craqueamento, onde o zeólito é estabilizado com o metal desejado antes ou após a incorporação na composição de catalisador de craqueamento.

Para propósitos da presente invenção, a frase "uma alteração substancial na conversão de alimentação de hidrocarboneto ou a produção de produtos craqueados" é definida aqui para significar na alternativa (i) menos do que uma alteração relativa de 30%, preferivelmente menos do que uma alteração relativa de 20% e preferivelmente menos do que uma alteração relativa de 10% na produção de LCO (óleos de ciclo leve), bases e gasolina em combinação com LPG quando comparado à produção do valor de referência do mesmo ou substancialmente os mesmos produtos; ou (ii) menos do que uma alteração relativa de 10%, preferivelmente menos do que uma alteração relativa de 6,5% e mais preferivelmente menos

do que uma alteração relativa de 5% na conversão de alimento de hidrocarboneto quando comparado à conversão do valor de referência. A conversão é definida como 100% vezes (1 - produção de base - produção de LCO). Quando a composição de

5 redução de NO_x for usada como um aditivo separado, o valor de referência é a conversão média ou produção de um produto no FCCU, operando com a mesma ou substancialmente a mesma alimentação e sob as mesmas ou substancialmente as mesmas condições de reação e unidade, porém antes do aditivo da

10 presente invenção ser adicionado ao inventivo de catalisador. Quando a composição de redução de NO_x for integrada ou incorporada nas partículas de catalisador de craqueamento para fornecer um sistema de catalisador de redução de NO_x integral, uma alteração significativa na

15 conversão de hidrocarboneto ou produção de produtos craqueados é determinada empregando um valor de referência definido como a produção ou conversão média de um produto no mesmo ou substancialmente no mesmo FCCU que opera com o mesmo ou substancialmente o mesmo alimento, sob a mesma ou

20 substancialmente a mesma condição de reação e unidade, e com um inventivo de catalisador de craqueamento que compreende a mesma ou substancialmente a mesma composição de catalisador de craqueamento como aquela que contém a composição de redução de NO_x, exceto que a composição de redução de NO_x é

25 substituída no catalisador de craqueamento com um componente de matriz tal como caulim ou outra carga. As alterações de porcentagem especificadas acima são derivadas das análises estatísticas de dados operacionais obtidos do Davison

Circulating Riser (DCR) como descrito nas seguintes publicações: 1) G. W. Young, G. D. Weatherbee, e S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU yields with the Davison Circulating Riser (DCR) pilot plant unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper AM88-52; e 2) G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in 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.

Os zeólitos úteis na presente invenção incluem zeólitos que têm aquela capacidade de reduzir as emissões de NO_x durante um processo de craqueamento catalítico sob condições de craqueamento catalítico, em particular, durante um processo de FCC sob condições de FCC. Em geral, os zeólitos de redução de NO_x incluem zeólitos que têm um tamanho de poro que varia de cerca de 2 a cerca de 7,2 Angströms com razão molar de SiO_2 para Al_2O_3 de menos do que cerca de 500, preferivelmente menos do que 250, preferivelmente menos do que 100. Preferivelmente, o zeólito é selecionado do grupo que consiste em ferrierita, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólito-L, zeólito Rho, errionita, 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, Daquiadita, Merlinoíta, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita,

Brewsterita, Estilbita, Paulingita, Goosecreekite, Natrolita, omega ou misturas destes. Em uma modalidade mais preferida da invenção, o componente de zeólito de redução de NO_x é uma zeólito selecionado do grupo que consiste em ferricita, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólito-L, zeólito Rho, erionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, omega e misturas destes. Nas modalidades mais preferidas da invenção, o zeólito é ferrierita.

10 Em uma modalidade preferida da invenção, o zeólito que compreende a composição de redução de NO_x da invenção tem uma área de superfície de pelo menos 100 m²/g, preferivelmente pelo menos 200 m²/g e mais preferivelmente pelo menos 300 m²/g. Em outra modalidade da invenção, o
15 zeólito é trocado com um material selecionado do grupo que consiste em hidrogênio, amônio, metal de álcali e combinações destes, antes de incorporação no aglutinante para formar uma composição de redução de NO_x particulada, ou catalisador de FCC ou estabilização com o metal ou íon de
20 metal. O metal de álcali preferido é um selecionado do grupo que consiste em sódio, potássio e misturas destes.

A composição de redução de NO_x compreende pelo menos um zeólito de redução de NO_x estabilizado com uma quantidade estabilizante, por exemplo, de cerca de 1,0 a
25 cerca de 25 por cento em peso, preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 15 por cento em peso, preferivelmente de cerca de 8 a cerca de 12 por cento em peso, medido como o óxido de metal, com base no peso total da composição de redução de

NO_x, de um metal ou íon de metal selecionado a partir do grupo que consiste em zinco, ferro e misturas destes.

Tipicamente, a estabilização do zeólito é concluída de qualquer maneira suficiente para depositar o metal ou íon de metal estabilizante desejado dentro ou sobre o componente de zeólito. É preferido que o metal ou íon de metal estabilizante seja depositado de tal maneira tal que o metal ou íons de metal residem nos poros do zeólito ou sejam incorporados dentro da estrutura do zeólito. Como será entendido por alguém versado na técnica, isto pode ser concluído por vários métodos.

O metal ou íons de metal podem ser incorporados dentro da estrutura do zeólito sintetizando-se o zeólito na presença do metal ou íon de metal. Por exemplo, o componente de metal também pode ser adicionado ao gel de síntese durante a preparação do zeólito. Na alternativa, o componente de metal ou íon de metal pode ser adicionado junto com outros reagentes como um componente empregado para sintetizar o zeólito ou parcialmente substituído ou trocado para um dos outros reagentes, tal como íon de alumínio, empregado para sintetizar o zeólito. O metal ou íon de metal estabilizante também pode ser incorporado nos poros do zeólito empregando métodos convencionais tal como, por exemplo, troca de íons, impregnação ou outros, para formar a composição de redução de NO_x da invenção.

Uma troca de estado sólido típica pode ser concluída misturando-se um sal de metal finamente moído com o zeólito e aquecendo os dois componentes um com outro de

cada vez e temperatura suficiente para permitir que a troca ocorra. A mistura pode então ser lavada com água para remover qualquer íon de metal não trocado e/ou qualquer sal restante para fornecer o zeólito trocado por metal.

5 O componente de metal ou íon de metal estabilizante também pode ser impregnado ou trocado, tipicamente por troca de solução, em uma composição de redução de NO_x particulada formada ligando-se o zeólito de redução de NO_x com um aglutinante inorgânico para formar
10 partículas. Ao mesmo tempo em que a presente invenção não está limitada a qualquer processo particular de preparação da composição particulada, tipicamente as composições de redução de NO_x particuladas da invenção são preparadas formando-se uma lama aquosa que contém o zeólito de redução
15 de NO_x , aglutinante inorgânico, e materiais matrizes opcionais, em uma quantidade suficiente para fornecer pelo menos 10,0 por cento em peso de componente de zeólito de redução de NO_x e pelo menos 5,0 por cento em peso de material de aglutinante na composição final e, depois disso,
20 secar por pulverização a lama aquosa para formar partículas. As partículas secadas por pulverização são opcionalmente secadas a uma temperatura suficiente durante um tempo suficiente para remover os voláteis, por exemplo, de cerca de 90°C a cerca de 320°C durante cerca de 0,5 a cerca de 24
25 horas. Em uma modalidade preferida da invenção, o zeólito que contém lama aquosa é moído antes da secagem por pulverização para reduzir o tamanho de partícula médio dos materiais contidos na lama para 10 μm ou menos,

preferivelmente 5 μm ou menos, mais preferivelmente 3 μm ou menos. A lama aquosa pode ser moída antes ou após a incorporação dos aglutinantes e/ou materiais matrizes como desejado.

5 A composição secada por pulverização pode se calcinar a uma temperatura e durante um tempo suficiente para remover os voláteis e fornecer dureza suficiente ao aglutinante para uso no FCCU sob condições do processo de FCC, preferivelmente de cerca de 320°C a cerca de 900°C de
10 cerca de 0,5 a cerca de 6 horas.

 Opcionalmente, a composição seca ou calcinada é lavada ou permutada com uma solução aquosa de amônia ou sal de amônio (por exemplo, sulfato de amônio, nitrato, cloreto, carbonato, fosfato e outros), ou um ácido inorgânico ou
15 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.

 A impregnação da composição de redução de NO_x
20 particulada pode tipicamente ser concluída dissolvendo-se um sal de metal solúvel em água e por conseguinte saturando a composição particulada com a solução.

 Também está dentro do escopo da presente invenção que o componente de metal ou íon de metal estabilizante pode
25 ser adicionado à lama de alimento durante a preparação da composição de redução de NO_x particulada. Isto é, o zeólito de redução de NO_x , aglutinante e qualquer componente de matriz podem ser combinados com o componente de metal

estabilizante para formar a lama de alimento seguida por formação de uma composição particulada, tipicamente por secagem por pulverização como descrito aqui anteriormente citado. Está também no escopo da presente invenção que o
5 componente de metal ou íon de metal estabilizante pode ser impregnado ou trocado, tipicamente através de troca de solução, no zeólito de redução de NO_x antes de ligar a partícula do zeólito de redução de NO_x com um aglutinante inorgânico para formar a composição de redução de NO_x
10 particulada como descrito aqui anteriormente citado.

Onde a composição de redução de NO_x é empregada como um componente integral do catalisador de craqueamento, o metal ou íon de metal estabilizante pode ser trocado ou impregnado sobre o zeólito de redução de NO_x antes ou após a
15 incorporação do zeólito como um componente do catalisador. Sem pretender limitar a incorporação do componente de zeólito de redução de NO_x dentro do catalisador de craqueamento a qualquer método específico de fabricação de catalisador de craqueamento, tipicamente, o componente de
20 zeólito, qualquer zeólito adicional, o zeólito de catalisador de craqueamento, normalmente tipo USY ou REUSY, e qualquer material matriz é suspenso em água. A lama é moída para reduzir o tamanho de partícula médio de sólidos na lama para menos do que 10 µm, preferivelmente para menos
25 do que 5 µm, mais preferivelmente menos do que 3 µm. A lama moída é combinada com um aglutinante adequada, isto é, um aglutinante de solução de sílica, e material matriz opcional, por exemplo, argila. A lama é então misturada e

secada por pulverização para formar um catalisador. O catalisador secado por pulverização é, opcionalmente, lavado empregando uma solução aquosa de hidróxido de amônio, um sal de amônio, um ácido inorgânico ou orgânico, e água para
5 remover os sais indesejáveis. O catalisador lavado pode ser trocado com um sal de terra rara solúvel em água, por exemplo, cloretos de terra rara, nitratos e outros.

Alternativamente, o componente de zeólito de redução de NO_x, zeólitos adicionais opcionais, o zeólito de
10 catalisador de craqueamento, qualquer material matriz, um sal solúvel em água de terra rara, aglutinante de solução de argila e de alumina é suspenso em água e misturado. A lama é moída e é secada por pulverização. O catalisador secado por pulverização é calcinado de cerca de 250°C a cerca de
15 900°C. O catalisador secado por pulverização pode opcionalmente então ser lavado empregando 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
20 com um sal de terra rara solúvel em água após ter sido lavado, por quaisquer dos métodos conhecidos na técnica. Está dentro do escopo da invenção que o componente de metal estabilizante pode ser adicionado à lama de alimento do catalisador em qualquer etapa antes da formação da
25 composição do catalisador final.

Tipicamente, o metal ou íon de metal estabilizante é trocado ou impregnado no zeólito de redução de NO_x ou uma composição de catalisador final que contém o zeólito de

redução de NO_x empregando a troca de solução, troca de estado sólido ou qualquer outro método convencional. Em uma troca de fase de solução típica, o zeólito é suspenso para cima em uma solução aquosa que contém o componente de metal
5 desejado. O pH e a temperatura da solução são controlados para maximizar a troca do componente de metal no zeólito. O material pode então ser filtrado e lavado com água para remover qualquer íon de metal não trocado e/ou qualquer sal restante. Se o metal é adicionado por impregnação, um sal
10 de metal solúvel seria dissolvido em água e o zeólito impregnado com a solução. Adicionalmente, a troca ou impregnação pode ser realizada em um zeólito de redução de NO_x que contém íons de metal de álcali ou metal de terra alcalina ou em uma zeólito que foi convertido para sua forma
15 de hidrogênio.

A quantidade de zeólito de redução de NO_x empregada nas composições de redução de NO_x da invenção variará, dependendo de vários fatores, incluindo porém não limitado ao modo de combinar o zeólito de redução de NO_x com
20 o catalisador de craqueamento catalítico e o tipo de catalisador de craqueamento empregado. Onde as composições da invenção são composições aditivas separadas e compreendem uma composição particulada formada ligando-se as partículas do zeólito de redução de NO_x com um aglutinante inorgânico
25 adequado, geralmente a quantidade do componente de zeólito de redução de NO_x presente nas composições particuladas é pelo menos 10, preferivelmente pelo menos 30, mais preferivelmente pelo menos 40 e até mesmo mais

preferivelmente pelo menos 50, por cento em peso com baseado no peso total da composição. Tipicamente, a composição aditiva particulada contém de cerca de 10 a cerca de 85, preferivelmente de cerca de 30 a cerca de 80, 5 preferivelmente, de cerca de 40 a cerca de 75, por cento em peso do componente de zeólito de redução de NO_x com base no peso total da composição aditiva.

Os materiais aglutinantes úteis para preparar as composições de redução de NO_x particuladas da invenção 10 incluem qualquer aglutinante inorgânico que seja capaz de ligar um pó de zeólito para formar partículas que têm propriedades adequadas para uso no FCCU sob as condições de processo de FCC. Os materiais aglutinantes inorgânicos típicos úteis para preparar as composições de acordo com a 15 presente invenção incluem, porém não está limitado a, alumina, sílica, sílica-alumina, fosfato de alumínio e outros, e misturas destes. Preferivelmente, o aglutinante é selecionado do grupo que consiste em alumina, sílica, sílica-alumina e misturas destes. Mais preferivelmente, o 20 aglutinante compreende alumina. Ainda mais preferivelmente, o aglutinante compreende uma alumina peptizada de ácido ou base. Mais preferivelmente, o aglutinante compreende uma solução de alumina, por exemplo, cloridrol de alumínio. Geralmente, a quantidade de material aglutinante presente 25 nas composições aditivas particulares compreende de cerca de 5 a cerca de 50 por cento em peso, preferivelmente 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 aditiva da invenção.

Os materiais adicionais opcionalmente presentes nas composições particuladas da presente invenção incluem, porém não estão limitados a, cargas (por exemplo, argila de caulim) ou materiais matrizes (por exemplo, alumina, sílica, 5 sílica-alumina, ítria, lantana, céria, neodímia, samária, euróbia, gadolína, titânia, zircônia, praseodímia e misturas destes). Quando empregado, os materiais adicionais são empregados em uma quantidade que não significativamente 10 adversamente afeta o desempenho das composições para reduzir emissões de NO_x liberado do regenerador de FCCU sob condições de FCC, a conversão de alimento de hidrocarboneto ou a produção do produto do catalisador de craqueamento. Em geral os materiais adicionais compreenderão não mais do que 15 cerca de 70 por cento em peso das composições. Entretanto, é preferido que as composições da invenção consistam essencialmente no zeólito de redução de NO_x e em um aglutinante inorgânico.

As composições aditivas particuladas da invenção 20 deveriam ter um tamanho de partícula suficiente para permitir que a composição seja circulada em todo o FCCU simultaneamente com o inventivo de catalisador de craqueamento durante o processo de FCC. Tipicamente a composição da invenção terá um tamanho de partícula médio 25 maior do que 45 μm . Preferivelmente, o tamanho de partícula médio é de cerca de 50 a cerca de 200 μm , preferivelmente de cerca de 55 a cerca de 150 μm , ainda mais preferido de cerca de 60 a cerca de 120 μm . As composições da invenção

tipicamente têm um valor de índice de atrito Davison (DI), menor do que cerca de 50, preferivelmente menor do que cerca de 20, preferivelmente menor do que cerca de 15.

As composições particuladas da invenção podem ser
5 circuladas na forma de aditivos de partícula separados junto com o catalisador de craqueamento principal em todo o FCCU. Geralmente, a composição aditiva particulada é empregada em uma quantidade de pelo menos 0,1 por cento em peso do catalisador de FCC inventivo. Preferivelmente a quantidade
10 da composição aditiva empregada varia de cerca de 0,1 a cerca de 80 por cento em peso, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 75 por cento em peso do catalisador inventivo de FCC. Vantajosamente, quando empregado em combinação com catalisador de craqueamento de atividade elevada
15 especialmente formulado, por exemplo, o catalisador de craqueamento de atividade elevada tal como descrito e descoberto no Pedido de Patente U.S. No. de Série 09/833.603, depositado em 13 de abril de 2001, o referido documento incorporado por referência aqui, o uso de níveis
20 de aditivos tão elevados quanto 80 por cento em peso do inventivo de catalisador de FCC permite a redução efetiva de emissões de NO_x do regenerador de FCCU sem uma perda de atividade de craqueamento devido à diluição do inventivo de catalisador de craqueamento.

25 Como será entendido por aqueles versados na técnica, composições de particulado separadas da invenção podem ser adicionadas ao FCCU de maneira convencional, por exemplo, com catalisador de composição ao regenerador ou por

outro método conveniente.

Quando integrado nas partículas de catalisador de FCC, o componente de redução de NO_x representa tipicamente pelo menos 0,1 por cento em peso da partícula de catalisador de FCC. Preferivelmente, a quantidade do componente de redução de NO_x utilizado varia de cerca de 0,1 a cerca de 70 por cento de peso, mais preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 50 por cento em peso, das partículas de catalisador de FCC.

Como declarado aqui acima, o catalisador de FCC integrado compreenderá tipicamente o componente de zeólito de redução de NO_x junto com o zeólito de catalisador de craqueamento, materiais de aglutinante inorgânicos e opcionalmente, matriz, cargas e outros componentes de aditivo tais como armadilhas de metais (por exemplo, armadilhas para Ni e V) para preparar o catalisador de craqueamento. O zeólito de catalisador de craqueamento, normalmente um tipo Y, USY ou REUSY, fornece a maioria da atividade de craqueamento e está tipicamente presente em uma faixa de cerca de 10 a cerca de 75, preferivelmente 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 de aglutinante inorgânicos úteis 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 que têm propriedades adequadas para uso no FCCU sob condições de processo de FCC. Tipicamente, os

materiais de aglutinante inorgânicos incluem, mas não estão limitados a, alumina, sílica, sílica-alumina, fosfato de alumínio e similares, e misturas destes. Preferivelmente, o aglutinante é selecionado a partir do grupo que consiste em alumina, sílica, sílica-alumina. Geralmente, a quantidade do material de aglutinante presente na composição de catalisador integrada é menor que 50 por cento em peso com base no peso total da composição de catalisador. Preferivelmente, os materiais de aglutinante 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 ainda mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso, com base no peso total da composição.

Os materiais matrizes opcionalmente presentes nas composições de catalisador integradas da invenção presente incluem, mas não estão limitados a alumina, sílica-alumina, óxidos de terroso raros tais como lantana, óxidos de metal de transição tal como titânia, zircônia, e óxido de manganês, óxidos de grupo 2A tais como óxidos de bário e magnésio, argilas tal como caulim, e misturas destes. A matriz e/ou carga estão tipicamente presentes no catalisador integral em uma quantidade menor que 50 por cento em peso com base no peso total da composição de catalisador. Preferivelmente, 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 propriedades de atrito do catalisador integral afetam as propriedades de fluidização na unidade e determinam quão bem o catalisador é mantido na unidade de FCC comercial. A composição de catalisador
5 integra da invenção tipicamente tem um tamanho de partícula médio de cerca de 45 a cerca de 200 μm , mais preferivelmente de cerca de 50 μm a cerca de 150 μm . As propriedades de atrito do catalisador integral, quando medido pelo Índice de Atrito de Davison (DI), têm um valor de DI menor que 50,
10 mais preferivelmente menor que 20 e ainda mais preferivelmente menor que 15.

Em uma modalidade preferida da invenção, o catalisador de craqueamento de FCC contém uma zeólito tipo Y. O zeólito de redução de NO_x pode ser adicionado como uma
15 partícula aditiva separada a um inventário circulante do catalisador de craqueamento ou incorporado diretamente no zeólito tipo Y contendo catalisador de craqueamento como um componente integral do catalisador. Em qualquer caso, o zeólito tipo Y está presente em uma quantidade suficiente
20 para fornecer atividade de craqueamento adequada no FCCU, como será determinado por alguém versado na técnica. Preferivelmente, o zeólito tipo Y está presente em uma quantidade suficiente para fornecer uma razão de zeólito tipo de NO_x para zeólito tipo Y menor que 2, preferivelmente
25 menor que 1, no catalisador total inventivo.

Um pouco resumidamente, o processo de FCC envolve o craqueamento de cargas de alimentação de hidrocarboneto pesado em produtos mais leves por contato da carga de

alimentação em um processo de craqueamento de recirculação de catalisador cíclico com um catalisador de craqueamento fluidizável circulante inventivo que consiste em partículas tendo um tamanho médio que varia de cerca de 50 a cerca de 5 150 μm , preferivelmente de cerca de 60 a cerca de 120 μm . O craqueamento catalítico destas cargas de alimentação de hidrocarboneto de peso molecular relativamente alto resulta na produção de um produto de hidrocarboneto de peso molecular mais baixo. As etapas significantes no processo de 10 FCC cíclico são:

(i) a alimentação é cataliticamente craqueada em uma zona de craqueamento catalítica, normalmente uma zona de craqueamento condutora, operando em condições de craqueamento catalítico contatando-se o alimento com uma 15 fonte de catalisador de craqueamento regenerada, quente para produzir um efluente que compreende produtos craqueados e catalisador gasto contendo hidrocarbonetos extraíveis e coque;

(ii) o efluente é descarregado e separado, 20 normalmente em um ou mais ciclones, em uma fase de vapor rica em produto craqueado e uma fase rica em sólidos que compreende o catalisador gasto;

(iii) a fase de vapor é removida como produto e fracionada na coluna principal de FCC e suas colunas 25 laterais associadas para formar produtos de craqueamento de líquido e gás incluindo gasolina;

(iv) o catalisador gasto é extraído, normalmente com vapor, para remover hidrocarbonetos fechados a partir do

catalisador, depois que o catalisador extraído é oxidativamente regenerado em uma zona de regeneração de catalisador para produzir o catalisador regenerado, quente que é, em seguida, reciclado à zona de craqueamento para
5 craquear mais quantidades de alimentação.

Catalisadores de FCC convencionais incluem, por exemplo, catalisadores com base em zeólito com um componente de craqueamento de faujasita como descrito na revisão seminal por Venuto e Habib, *Fluid Catalytic Cracking with*
10 *Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, New York 1979, ISBN 0-8247-6870-1, bem como em outras numerosas fontes tal como Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Cracking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415-290-1. Preferivelmente, o catalisador de FCC é um catalisador que compreende um
15 componente de craqueamento ativo de zeólito 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 zeólito tipo Y, uma ou mais aluminas
20 matriz e/ou sílica-aluminas, e cargas tal como argila caulim. O zeólito tipo Y pode estar presente em uma ou mais formas e pode ter sido ultra-estabilizado e/ou tratado com cátions estabilizados tais como quaisquer dos terrosos raros.

25 Processos de FCC típicos são conduzidos em temperaturas de reação de 480°C a 600°C com temperaturas de regeneração de catalisador de 600°C a 800°C. Como é bem conhecido na técnica, a zona de regeneração de catalisador

pode consistir em um único ou múltiplos vasos de reator. As composições da invenção podem ser utilizadas em processo de FCC de qualquer carga de alimentação de hidrocarboneto típico. Cargas de alimentação adequadas incluem destilados
5 de petróleo ou resíduos de óleos crus que têm uma faixa de ponto de ebulição de cerca de 150°C a cerca de 900 °C, preferivelmente, cerca de 200 °C a cerca de 800°C, que quando cataliticamente craqueados fornecem uma gasolina ou outro produto de petróleo. Alimentos sintéticos que têm
10 pontos de ebulição de cerca de 200°C a cerca de 800°C, tal como óleo de carvão, areias alcatroadas ou óleo de xisto, também pode ser incluído.

Para remover o coque do catalisador, oxigênio ou ar é adicionado à zona de regeneração. Isto é realizado por
15 um dispositivo de purga adequado na base da zona de regeneração, ou se desejado, oxigênio adicional é adicionado à fase densa ou diluída da zona de regeneração.

Composições aditivas de acordo com a invenção, reduzem dramaticamente, isto é, por pelo menos 10%,
20 preferivelmente, pelo menos 20%, as emissões de NO_x no efluente do regenerador de FCCU durante a regeneração do catalisador, ao mesmo tempo que substancialmente mantendo a conversão de alimento de hidrocarboneto ou o rendimento de produtos craqueados, por exemplo, gasolina e olefinas leves,
25 obtidas a partir do catalisador de craqueamento. Em alguns casos, redução de NO_x de 70% ou maior é facilmente obtível empregando-se as composições e método da invenção sem significativamente afetar os rendimentos de produtos

craqueados ou conversão de alimento. Entretanto, como será entendido por alguém versado na técnica de FCC, a extensão da redução de NO_x dependerá de tais fatores como, por exemplo, da composição e quantidade do aditivo utilizado; do projeto e da maneira na qual a unidade de craqueamento catalítica é operada, incluindo mas não limitada ao nível de oxigênio e distribuição de ar no regenerador, profundidade de leito de catalisador no regenerador, operação separadora e temperatura do regenerador, das propriedades da carga de alimentação de hidrocarboneto craqueada, e da presença de outros aditivos catalíticos que podem afetar a química e operação do regenerador. Desse modo, uma vez que cada FCCU é diferente em alguns ou todos estes aspectos, pode ser esperado que a eficácia do processo da invenção varie de unidade para unidade. As composições de redução de NO_x da invenção também previnem um aumento significativo na produção de coque durante o processo de FCC.

Também está dentro do escopo da invenção que composições de redução de NO_x da invenção podem ser empregadas sozinhas ou em combinação com um ou mais componente(s) de redução de NO_x adicional(ais) para obter redução de NO_x mais eficazmente do que o uso de qualquer uma das composições sozinha. Preferivelmente, o componente de redução de NO_x adicional é um material não zeolítico, isto é, um material que contém ou não substancialmente (isto é, menos do que 5 por cento em peso, preferivelmente menos do que 1 por cento em peso) zeólito.

Também é considerado dentro do escopo da presente

invenção que composições aditivas podem ser empregadas de acordo com a presente invenção em combinação com outros aditivos convencionalmente empregados no processo de FCC, por exemplo, aditivos de redução de SO_x , aditivos de redução de enxofre na gasolina, promotores de combustão de CO, aditivos para a produção de olefinas leves, e similares.

O escopo da invenção não é pretendido de qualquer forma ser limitado pelos exemplos mencionados abaixo. Os exemplos incluem a preparação de aditivos úteis no processo da invenção e a avaliação do processo da invenção para reduzir NO_x em um ambiente de craqueamento catalítico. Os exemplos são determinados como ilustrações específicas da invenção reivindicada. Deveria ser entendido, entretanto, que a invenção não está limitada aos detalhes específicos mencionados nos exemplos.

Todas as partes e porcentagens nos exemplos, bem como o resto da especificação que se refere a concentrações ou composições sólidas, estão em peso a menos que de outra maneira especificado. Concentrações de misturas gasosas estão em volume a menos que de outra maneira especificado.

Além disso, qualquer faixa de números recitados na especificação ou reivindicações, tal como aquela que representa um grupo particular de propriedades, unidades de medida, condições, estados físicos ou porcentagens, é pretendida literalmente incorporar expressamente aqui por referência ou de outra maneira, qualquer número que cai dentro de tal faixa, incluindo qualquer subgrupo de números dentro de qualquer faixa assim relacionada.

EXEMPLOS

A avaliação de desempenho de Aditivos A a H para a redução de emissão de NO de uma unidade de FCC foi administrada empregando-se o DCR. Em cada uma das 5 experiências, o DCR foi operado sob condições de regeneração de "queima total" onde "queima total" é definida como a condição em que a quantidade de ar adicionada ao regenerador é suficiente para converter todas as espécies de coque no catalisador de FCC gasto para CO₂ antes de deixar o 10 regenerador. O teste foi realizado com 1% de O₂ em excesso no regenerador, e com o regenerador que opera a 705°C.

EXEMPLO 1

Uma composição que compreende 75% de ferrierita e 25% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama 15 aquosa foi preparada, a qual continha 25% de Al₂O₃ de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 75% de ferrierita (SiO₂/Al₂O₃ = 20, Na₂O + K₂O = 6 - 10% em peso), e água adicional o suficiente para preparar uma lama, a qual continha cerca de 42-44% de sólidos. A lama foi moída em um 20 tamanho de partícula médio menor do que 3,0 µm e em seguida secada por pulverização. O produto secado por pulverização foi calcinado durante 20 a 40 minutos a 400 a 450°C. O catalisador calcinado foi lavado com uma solução de sulfato de amônio, seguida por água, para diminuir nível de K₂O para 25 menos do que 1,0% em peso. O catalisador foi designado como Aditivo A, as propriedades do qual são mostradas na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 2

Uma composição que compreende 73% de ferrierita, 2,5% de ZnO e 24,5% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada, a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 250 g de ZnCl_2 e água adicional o suficiente para preparar uma lama a qual continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor do que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida secado por pulverização em um secador por spray Bowen. O produto secado por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador foi designado como Aditivo B, as propriedades do qual são mostradas na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 3

Uma composição que compreende 72,1% de ferrierita, 3,9% de ZnO e 24% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5 \%$ em peso), 400 g de ZnCl_2 e água adicional suficiente para preparar uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida seco por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto seco por vaporização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . Este catalisador foi designado como Aditivo C, as propriedades do qual são mostradas na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 4

Uma composição que compreende 70,7% de ferrierita, 5,8% de ZnO e 23,5% de Solução de Alumina foi preparada como segue. Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 600 g de ZnCl_2 e água adicional suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho de Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida seca por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto seco por vaporização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador foi designado como Aditivo D, as propriedades de qual são mostradas na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 5

Uma composição que compreende 69,5% de ferrierita, 7,4% de ZnO e 23,1% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 800 g de ZnCl_2 e água adicional suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho de Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida seca por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto seco por vaporização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador foi designado como Aditivo E, as propriedades de qual é mostrado na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 6

Uma composição que compreende 67% de ferrierita, 10,7% de ZnO e 22,3% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($8\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $20, \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 1200 g de ZnCl_2 e água adicional suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho de Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida seca por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto seco por vaporização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador foi designado como Aditivo F, as propriedades de qual são mostradas na Tabela 1 abaixo.

EXEMPLO 7

Um Aditivo G foi preparado como segue: Uma amostra de 732,2 gms de base seca de Aditivo D, preparada como mostrado no Exemplo 4, foi saturada com uma solução preparada com 172,9 g de $\text{Zn}(\text{Acetato})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 281 mL de H_2O e 209,4 mL de uma solução de NH_4OH a 30%. Foi secada em forno durante 4 horas a 287°C , re-impregnada com uma solução da mesma composição, e secada durante 4 horas a 287°C . A amostra foi em seguida calcinada durante 2 horas a 593°C . O Aditivo G teve as propriedades como mostrado na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1

Propriedades de Aditivos A a G

		Adi- tivo A	Adi- tivo B	Adi- tivo C	Adi- tivo D	Adi- tivo E	Adi- tivo F	Adi- tivo G
SiO ₂	% em peso	63,07	68,20	65,64	64,57	63,55	61,71	
Al ₂ O ₃	% em peso	33,59	28,85	29,98	29,21	28,57	27,11	24,5
RE ₂ O ₃	% em peso	0,41	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,005
Na ₂ O	% em peso	0,17	0,07	0,08	0,07	0,08	0,07	0,06
SO ₄	% em peso	1,59	-	-	0,04	0,03	0,03	-
ZnO	% em peso	0,05	2,28	3,85	5,76	7,35	10,73	19,42
K ₂ O	% em peso	0,77	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09	-
SA	m ² /g	299	289	268	174	122	67	86
Zeólito	m ² /g	226	222	214	113	56	61	86
Desativação de vapor: 24h/1400/20% de vapor								
SA	m ² /g	276	276	271	265	254	245	154
Zeólito	m ² /g	218	223	216	203	200	181	84

EXEMPLO 8

Uma composição compreendendo 62,5% de ferrierita, 10,7% de ZnO, 4,5% de alumina Catapal C e 22,3% de Solução de Alumina foram preparados como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de Solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4200 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 300 g (base seca) de alumina Catapal C, 1200 g de ZnCl_2 e água adicional suficiente para preparar uma lama que continha 44% de sólidos aproximadamente. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor do que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida secada por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto secador por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador é designado como Aditivo H, as propriedades de qual são mostradas na Tabela 2 abaixo.

EXEMPLO 9

Uma composição compreendendo 65% de ferrierita, 15% de Argila e 20% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 4344 g de Solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 3250 g (base seca) de ferrierita, 650 g (base seca) de argila e água adicional suficiente para preparar uma lama que continha cerca de 40% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor do que $2,5 \mu\text{m}$ e em seguida secada por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto secador por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador, com as

propriedades como mostrado na Tabela 2, foi designado como Aditivo I.

EXEMPLO 10

Ferrierita foi trocada com íons de zinco empregando um procedimento de troca de estado sólido como segue: Cloreto de zinco (228 g) foi moído em um pó fino e, em seguida, misturado com 2500 g de pó de ferrierita. A mistura foi calcinada durante 2 horas a 325°C. A mistura calcinada foi suspensa em 9000 g de água mantida a 80°C, misturada durante 0,16 hora e, em seguida, filtrada. A massa de filtro foi, em seguida, lavada três vezes com água mantida a 80°C, secada e, em seguida, calcinada a 593°C durante 1,5 hora. O produto trocado em estado sólido de zinco final continha 2,80% de ZnO.

Uma composição compreendendo 65% de Zn/ferrierita, 15% de Argila e 20% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 2608 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 1950 g (base seca) de ferrierita trocada em estado sólido de zinco e água adicional suficiente para preparar uma lama que continha cerca de 40% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor do que 2,5 μm e, em seguida, secada por vaporização em um secador em spray Bowen. O produto secador por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C. O catalisador foi designado como Aditivo J e tem as propriedades mostradas na Tabela 2 abaixo.

EXEMPLO 11

Um catalisador de ferrierita ligado com solução de sílica foi preparado empregando o seguinte procedimento: Uma lama aquosa contendo 29% de Ferrierita ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) foi moída em um moinho Drais. A lama de Ferrierita moída
5 (4160 g) foi combinada com 1200 g de argila Natka (base seca) e 6000 g de aglutinante de solução de sílica (10% de sólidos). O aglutinante de solução de sílica foi preparado a partir de silicato de sódio e alume ácido. A lama de catalisador foi, em seguida, secada por vaporização em um
10 secador em spray Bowen. O produto secador por pulverização resultante foi lavado com solução de sulfato de amônio, seguido por água para produzir um catalisador com um nível de Na_2O menor do que 0,1% em peso. O catalisador foi designado como Aditivo K e tem as propriedades como mostrado
15 na Tabela 2 abaixo.

EXEMPLO 12

O Aditivo K, preparado no Exemplo 11, foi trocado com íons de zinco pelo seguinte processo: A troca de Zn foi realizada adicionando-se 150 g do catalisador secador por
20 pulverização em uma solução de nitrato de zinco contendo 12,4 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ em 1500 g de água. A mistura foi agitada durante 0,5 hora a 70°C . A lama foi, em seguida, filtrada e o catalisador lavado três vezes com água mantida a 70°C para remover o excesso de nitrato de zinco. O
25 catalisador foi designado como Aditivo L e tem as propriedades como mostrado na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Propriedades de Aditivos H a L

	Adi- tivo H	Adi- tivo I	Adi- tivo J	Adi- tivo K	Adi- tivo L
% de SiO ₂	54,90	65,82	65,31	76,24	76,00
% de Al ₂ O ₃	33,79	32,97	31,82	21,68	21,55
ZnO	10,7	-	1,86	-	0,59
Na ₂ O	0,09	0,08	0,05	0,05	0,03
RE ₂ O ₃	0,1	0,03	0,03	0,02	0,02
SO ₄	0,093	0,13	0,02	0,23	0,16
Área de Superfície	86	265	233	206	209
Zeólito	68	206	184	161	155

EXEMPLO 13

Os Aditivos A a H foram avaliados no DCR para determinar a eficácia dos aditivos para a redução de emissões de NO liberadas a partir de uma unidade de FCC. Em cada uma das experiências, o DCR foi operado sob condições de regeneração de "queima total", onde a "queima total" é definida como a condição em que a quantidade de ar adicionada ao regenerador é suficiente para converter todas as espécies de coque no catalisador de FCC gasto para CO₂. O teste foi realizado com 1% de excesso de O₂ no regenerador, e com o regenerador operando a 705°C.

Uma alimentação de FCC comercial tendo as propriedades como mostrado na Tabela 3 abaixo foi empregada para teste. O DCR foi carregado inicialmente com uma

mistura de aproximadamente 1596 g de um catalisador de craqueamento de equilíbrio tendo as propriedades como mostrado na Tabela 4 e 4 g de uma amostra comercial de um promotor de combustão com base em Pt (CP@-3, obtido de Grace Davison) que foi desativado durante 20 horas a 788°C sem qualquer Ni ou V adicionado empregando o método de Cyclic Propylene Steaming (CPS). A descrição do método de CPS foi publicada em L. T. Boock, T. F. Petti, e J. A. Rudesill, "Contaminant-Metal Deactivation and e Metal-Dehydrogenation Effects During Ciclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts, "Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalyst, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6.

Depois da estabilização da unidade, os dados de emissões de NO de referência foram coletados empregando um analisador de gás de FTIR Multigas 2030 em linha. Subseqüentemente, uma segunda mistura contendo o aditivo foi injetado no DCR. Para os Aditivos A, E, F, G e H, esta mistura continha aproximadamente 86 g do aditivo que foi hidrotêrmicamente desativado em um reator de leito fluidizado com 20% de vapor em N₂ durante 24 horas a 760°C sem a adição de Ni ou V e 0,215 g do CP@-3 desativado por CPS. Para os Aditivos B, C e D, esta mistura continha aproximadamente 90 g do aditivo que foi hidrotêrmicamente desativado em um reator de leito fluidizado com 20% de vapor em N₂ durante 24 horas a 760°C sem a adição de Ni ou V, 109,5 g do catalisador de craqueamento de equilíbrio e 0,25 g do CP@-3 desativado por CPS. Como observado na Tabela 5.

os Aditivos B a H mostram melhor desempenho de redução de NO_x no DCR do que o Aditivo A em quantidades similares. Isto confirma que a adição de Zn a ferrierita melhora seu desempenho de redução de NO_x depois da desativação. O desempenho de redução de NO_x aumenta com os níveis de Zn crescentes até que um máximo seja alcançado na faixa de 10% de ZnO.

Os rendimentos para os ciclos com os Aditivos A, E e F são mostrados na Tabela 6 abaixo para ilustrar o ponto que nenhum destes aditivos de redução de NO_x afetam os rendimentos de FCC.

Tabela 3

Propriedades de Alimento Empregadas em Testes de DCR para a Avaliação de Aditivos A-J	
15	Gravidade de API @60F25,5
	Enxofre, % em peso0,369
	Nitrogênio Total % em peso0,12
	Nitrogênio Básico, % em peso0,05
	Carbono Conradson, % em peso 0,68
20	Fator K11,94
	Índice refrativo1,503
	Destilação Estimulada, vol.%, °F
	10607
	20691
25	40782
	60859
	80959
	FBP1257

Tabela 4

Propriedades de catalisador de craqueamento de equilíbrio empregadas na avaliação de DCR dos Aditivos A-J e M-T

5	SiO ₂ % em peso	49,01
	Al ₂ O ₃ % em peso	46,05
	RE ₂ O ₃ % em peso	1,44
	Na ₂ O% em peso	0,32
	TiO ₂ % em peso	1,16
10	CaO% em peso	0,14
	Ni ppm	1060
	V ppm	1760
	Sb ppm	270
	S Am ² /g	174
15	Zeólito m ² /g	127

Tabela 5

Desempenho de redução de NO_x de Aditivos A-H

Amostra	Nível do Aditivo (% em peso)	Emissões de NO com catalisador de equilíbrio/0,25% de CPO-3 ppm	Emissões de NO com Aditivo depois de 2 horas na corrente ppm	Redução de NO (%)
Aditivo A	5,1	169	144	15
Aditivo B	5,0	248	154	38
Aditivo C	5,0	241	123	49

Aditivo D	5,0	265	128	52
Aditivo E	5,1	181	65	64
Aditivo F	5,1	187	57	70
Aditivo G	5,1	178	111	38
Aditivo H	5,1	184	58	68

Tabela 6

Produções de Hidrocarboneto para Aditivos A, E e F

	E-Cat + CP-3		Aditivo F	Aditivo E	Aditivo A
	Média	Desv. Padrão			
% em peso da conversão	75,14	0,53	74,85	75,26	75,64
Razão de Cat./Óleo	9,31	0,11	9,15	9,22	9,34
% em peso da Produção de H ₂	0,11	0,01	0,12	0,12	0,11
% em peso de C1 + C2's	2,09	0,08	2,15	2,10	2,17
% em peso de C3 Total	5,82	0,19	6,00	5,83	5,92
% em pso de C3	0,77	0,03	0,76	0,76	0,78
C3=% em peso	5,05	0,16	5,23	5,07	5,14
% em peso de C4 Total	9,91	0,37	10,01	10,25	10,38
C4 Total= % em	6,48	0,28	6,71	6,85	6,93

peso					
% em peso de	53,13	0,40	52,54	53,06	52,96
Gasolina					
% em peso de	3,61	0,05	3,57	3,59	3,62
Parafinas na					
Gasolina					
% em peso de	24,58	0,62	23,61	24,98	24,59
IsoParafinas na					
Gasolina					
% em peso de	30,88	0,68	31,28	29,96	30,12
Aromáticos na					
Gasolina					
% em peso de	11,01	0,24	10,73	10,68	10,89
Naftalenos na					
Gasolina					
% em peso de	29,92	0,43	30,81	30,78	30,79
Olefinas na					
Gasolina					
Número de Octano	92,07	0,16	92,38	92,19	92,25
da Pesquisa					
Número de Octano	79,51	0,13	79,55	79,54	79,60
de Motor					
% em peso de LCO	19,41	0,39	19,50	19,28	19,03
% em peso de	5,45	0,16	5,65	5,46	5,34
Bases					
% em peso de	3,99	0,10	3,91	3,77	3,97
Coque					

Exemplo 14

Aditivos I e J foram avaliados para a redução de emissões de NO_x de uma unidade de FCC no DCR. O teste foi realizado com a operação de DCR sob as mesmas condições, catalizador de equilíbrio e alimento como no Exemplo 13. O DCR foi carregado inicialmente com uma mistura de aproximadamente 1895,25 g do catalisador de craqueamento de equilíbrio e 4,75 g de CP@-3 desativado por CPS. Depois da estabilização da unidade, os dados de emissões de NO de referência foram coletados utilizando um analisador de gás de FTIR Multigas 2030 em linha. Subseqüentemente, uma mistura de aproximadamente 105 g de Aditivo I ou J, 94,5 g do catalisador de equilíbrio e 0,5 g do CP@-3 desativado por CPS foi injetada no DCR e o ciclo foi prosseguido durante aproximadamente 10 horas no aditivo. Como mostrado na Tabela 7, Aditivo J foi apenas ligeiramente mais eficaz na redução das emissões de NO_x do que o Aditivo I depois de 1 hora mas mostra uma vantagem no desempenho de redução de NO_x maior depois de 7 horas. A partir destes dados, pode ser concluído que a adição de Zn pré-trocado para ferrierita estabiliza a atividade de redução de NO_x e fornece desempenho de redução de NO_x quando comparado ao aditivo não estabilizado.

Tabela 7

Desempenho de redução de NO de Aditivos I e J no DCR

Amostra	Nível	Emissões	Emissõe	Redução	Emissões	Redução
---------	-------	----------	---------	---------	----------	---------

	de Aditivo (% em peso)	de NO catalisado com r de equilíbrio /0,25% de CPD-3 (ppm)	s do NO com Aditivo depois de 1 hora na corrente (ppm)	de NO na corrente e 1 hora (%)	de NO com Aditivo depois de 7 horas na corrente (ppm)	de NO na corrente e 7 horas (%)
Aditivo I	5	173	36	79	75	57
Aditivo J	5	180	34	81	59	67

Exemplo 15

Aditivos K e L foram avaliados quanto ao seu desempenho de redução de NO_x no DCR empregando as mesmas condições operacionais como nos Exemplos 13 e 14. Um alimento de FCC comercial foi utilizado para o teste e suas propriedades são mostradas na Tabela 8 abaixo. O DCR foi carregado inicialmente com uma mistura de aproximadamente 1800 g de um catalisador de craqueamento comercialmente disponível, SUPERNOVA® DMR+ obtido de Grace Davison hidrotermicamente desativado em um reator de leito de fluidizado com 100% de vapor durante 4 horas a 816°C sem a adição de Ni ou V. Depois da estabilização da unidade, os dados das emissões de NO de referência foram coletados utilizando um Analisador de SO₂/NO Lear-Siegler em linha

(SM8100A). Subseqüentemente, uma mistura de 100 g de catalisador foi adicionada ao DCR que consiste em 95,25 g do catalisador DMR+ SuperNova[®] hidrotérmicamente desativado e 4,75 g do CPS-CP[®]-3. Nenhuma emissão foi coletada

5 continuamente através desta estrutura de tempo e logo que a unidade foi estabilizada novamente, uma mistura contendo 0,525 g do CP-3[®] desativado com 105 g de Aditivo K ou L e 105 g do catalisador DMR+ SuperNova[®] desativado foram adicionados ao DCR. Como observado na Tabela 9, Aditivo L é

10 melhor na redução das emissões de NO do DCR do que o Aditivo K. Isto mostra que a pós-troca de Zn sobre a ferrierita contida em uma partícula com um aglutinante de solução de sílica melhora o desempenho de redução de NO de ferrierita.

Tabela 8

Propriedades do alimento utilizado em testes de DCR para a avaliação de Aditivos K e L

	Gravidade de API @ 15,55°C	23,2
15	Enxofre, % em peso	0,023
	Nitrogênio Total, % em peso	0,13
	Nitrogênio Básico, % em peso	0,04
	Carbono Conradson, % em peso	0,03
	Fator de K	11,4
20	Destilação Simulada, % em peso, °F	
	5	453
	20	576
	40	660
	60	743
25	80	838

Tabela 9

Desempenho da redução de NO de Aditivos K e L no

DOR

Amostra	Nível de Aditivo (% em peso)	Emissões de NO Médias com Catalisador/CP-3 adicionados (ppm)	Emissões de NO depois de 2 horas na corrente (ppm)	Redução de NO (%)
Aditivo K	5,0	276	114	59
Aditivo L	5,0	279	84	70

Exemplo 16

Uma composição que compreende 75% de argila e 25% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 2174 g de solução de cloroidrol de alumínio (23% de sólidos), 1500 g (base seca) de argila e água adicional suficiente para fazer uma lama continha cerca de 40% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor que 2,5 μm e, em seguida, secada por pulverização em um secador em spray Bowen. O produto secado por pulverização foi calcinado

durante 1,5 hora a 593°C. O catalisador foi designado como Aditivo M e teve as propriedades como mostrado na Tabela 10 abaixo.

EXEMPLO 17

5 Uma composição que compreende 71% de argila, 6% de ZnO e 23% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de barro, 620 g de ZnCl₂ e água adicional
10 suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 45% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor que 2,5 µm e, em seguida, secada por pulverização em um secador em spray Bowen. O produto secado por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a
15 593°C. O catalisador foi designado como Aditivo N teve as propriedades como mostrado na Tabela 10 abaixo.

EXEMPLO 18

ZnO suportado em alumina foi preparado como segue: 1000 g (base seca) de alumina de HiQ (obtida de Alcoa) foram
20 impregnados, em umidade incipiente, com 165 g de ZnCl₂ dissolvidos em água. O material foi, em seguida, calcinado durante 2 horas a 593°C. O catalisador foi designado Aditivo O e teve as propriedades como mostrado na Tabela 10 abaixo.

EXEMPLO 19

25 A fim de estimular a escolha de SiO₂ e ions de sódio do catalisador de ZnO/alumina durante a desativação em uma unidade de FCC, o catalisador foi primeiro impregnado com um composto de SiO₂ e, em seguida, com sal sódico. 500 g

(base seca) do Aditivo O foram impregnados, em umidade incipiente, com 85 g de tetraetilortossilicato dissolvidos em etanol. O catalisador foi secado em temperatura ambiente durante a noite e, em seguida, impregnado com uma solução aquosa contendo 4,3 g de carbonato de sódio. O material foi, em seguida, calcinado durante 2 horas a 593°C. Subseqüentemente, esta amostra foi submetida à desativação hidrotérmica em um reator de leito fluidizado durante 4 horas a 816°C com 100% de vapor. O catalisador foi designado Aditivo P e teve as propriedades como mostrado na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10

Propriedades de Aditivos M a P

		Aditivo M	Aditivo N	Aditivo O	Aditivo P
Al O	% em peso	56,18	54,00	87,90	82,5
SiO	% em peso	42,07	40,97	0,34	5,1
ZnO	% em peso	0,04	5,11	11,77	10,79
Na O	% em peso	0,08	0,10	0,02	0,44
Fe O	% em peso	1,40	1,31	-	0,03
SO	% em peso	-	0,02	0,14	-
Área de Superfície	m ² /g	52	60	142	117

O desempenho de Al_2O_3 de HiQ e Aditivos M a P para redução de emissão de NO foram avaliados no DCR utilizando as mesmas condições, alimento e catalisador como mostrado nos Exemplos 13 e 14. O DCR foi inicialmente carregado com
 5 uma mistura de 1596 g do catalisador de craqueamento de equilíbrio e 4 g de CPO-3 desativado por CPS. Na estabilização da unidade, uma mistura de 85,12 g do aditivo e 0,215 g de CPO-3 desativado foi carregada ao DCR e o ciclo foi prosseguido durante cerca de 2 horas em cada aditivo.
 10 Resultados foram registrados na Tabela 11 abaixo.

Como mostrado na Tabela 11, pode ser deduzido que adição de ZnO aos suportes diferentes não melhora sua atividade de redução de NO_x no DCR, significando que a atividade de redução de NO_x intrínseca de Zn está muito
 15 baixa sob condições de FCC realísticas. Estes dados mostram que a atividade de redução de NO_x aumentada observada com a adição de Zn em ferrierita nos Exemplos 13 e 14 é principalmente devido ao efeito estabilizador de Zn sobre a ferrierita.

Tabela 11

Desempenho de redução de NO de Aditivos M a P no DCR

Amostra	Nível do Aditivo	Emissões de NO com catalisador de equilíbrio/0,25%	Emissões de NO com Aditivo depois de 2	Redução de NO

	(% em peso)	de UF-3 ppm	horas na corrente ppm	(%)
Aditivo M	5,1	199	156	22
Aditivo N	5,1	257	198	23
Aditivo O	5,1	186	56	70
Aditivo P	5,1	157	139	11
HiQ Al ₂ O ₃	5,1	194	59	70

EXEMPLO 21

Uma composição que compreende 75% de ferrierita, 25% de Solução de Alumina foi preparada como descrito no Exemplo 1. O produto secado por pulverização foi calcinado 1,5 hora a 593°C. Cerca de 125 g deste material foi subseqüentemente impregnado com 17,7 g de 6 H₂O de YCl₃ dissolvidos em 100 mL de água deionizada, secos em forno a 287°C durante a noite e em seguida calcinados durante 2 horas a 538°C. A amostra resultante foi designada como Aditivo Q e teve as propriedades como mostrado na Tabela 12 abaixo.

EXEMPLO 22

Uma composição que compreende 75% de Ferrierita, 25% de Solução de Alumina foi preparada como descrito no Exemplo 1. O produto secado por pulverização foi calcinado 1,5 hora a 593°C. Cerca de 125 g deste material foram subseqüentemente impregnados com 33,2 g de 6 H₂O de MgCl₂ dissolveu em 87 mL de água deionizada; secados em forno a 287°C durante a noite, e em seguida calcinados durante 2 horas a 593°C. A amostra resultante foi designada como

Aditivo R e teve as propriedades como mostrado na Tabela 12 abaixo.

EXEMPLO 23

Uma composição que compreende 73% de ferrierita, 3% de Fe_2O_3 e 24% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 445 g de $4\text{H}_2\text{O}$ de FeCl_2 e água adicional suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e, em seguida, secada por pulverização em um secador em spray Bowen. O produto secado por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a 593°C . O catalisador foi designado como Aditivo S e teve as propriedades como mostrado na Tabela 12 abaixo.

EXEMPLO 24

Uma composição que compreende 67% de ferrierita, 11% de Fe_2O_3 e 22% de Solução de Alumina foi preparada como segue: Uma lama aquosa foi preparada a qual continha 6520 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 4500 g (base seca) de ferrierita ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 20$, $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,5\%$ em peso), 1782 g de $4\text{H}_2\text{O}$ de FeCl_2 e água adicional suficiente para fazer uma lama que continha cerca de 44% de sólidos. A lama foi moída em um moinho Drais em um tamanho de partícula médio menor que $2,5 \mu\text{m}$ e, em seguida, secada por pulverização em um secador em spray Bowen. O produto secado por pulverização foi calcinado durante 1,5 hora a

593°C. O catalisador foi designado como Aditivo T e teve as propriedades como mostrado na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12

propriedades de Aditivos Q a T

		Aditivo Q	Aditivo R	Aditivo S	Aditivo T
SiO ₂ por diferença	% em peso	62,42	61,88	66,74	58,24
Al ₂ O ₃	% em peso	30,20	30,60	29,57	30,20
Fe ₂ O ₃	% em peso	-		2,99	10,92
MgO	% em peso	-	4,78	-	0,06
Y ₂ O ₃	% em peso	4,79	-	-	-
Na ₂ O	% em peso	0,08	0,08	0,06	0,09
K ₂ O	% em peso	0,37	0,33	0,16	0,09
SO ₂	% em peso	1,86	1,75	0,29	0,16
Área de Superfície Total	m ² /g	307	256	277	228
Área de Superfície do Zeólito	m ² /g	226	174	22	139
Propriedades Desativadas: (24 horas/760°C/20% de vapor)					
Área de Superfície	m ² /g	284	244	278	256

Total					
Área de Superfície do Zeólito	m /g	197	171	210	184

EXEMPLO 25

O desempenho de Aditivos Q a T foi avaliado quanto a redução de emissões de NO no DCR empregando as mesmas condições, alimento e catalisador como mostrado no Exemplo 5 13. O DCR foi inicialmente carregado com uma mistura de 1596 g do catalisador de craqueamento de equilíbrio, e 4 g de CP®-3 desativado por CPS. Sob estabilização da unidade, uma mistura de 85,12 g do Aditivo Q ou R ou S que foi hidrotermicamente desativado em um reator de leito 10 fluidizado com 20% de vapor em N₂ durante 24 horas a 760°C sem a adição de Ni ou V, e 0,215 g de CP-3® desativado foi carregada ao DCR e o ciclo foi prosseguido durante aproximadamente 2 horas em cada aditivo. Para a avaliação do Aditivo T, a segunda mistura continha 85 g do aditivo 15 hidrotermicamente desativado, 14,75 g do catalisador de equilíbrio e 0,25 g de CP-3® desativado. Como pode ser deduzido a partir da Tabela 13, em mols constantes do metal de estabilização, Zn e Fe exibiram desempenho de redução de NO_x similar em ferrierita e mostraram desempenho de redução 20 de NO_x melhorado em Mg ou Y em ferrierita estabilizada.

Tabela 13

Desempenho de redução de NO de Aditivos C, F, R,

S, T e V no DCR em mols constantes de íon de metal de estabilização

Amostra	Nível de Aditivo (% em peso)	Cátion de Estabilização	Íon de metal	Emissões de NO com catalisador de equilíbrio/0,25s de CP-3 ppm	Emissões de NO em estado estável com Aditivo ppm	Redução (%)
Aditivo C	5,1	Zn	0,05	241	123	49
Aditivo Q	5,1	Y	0,04	172	136	21
Aditivo S	5,1	Fe	0,04	182	98	46
Aditivo F	5,1	Zn	0,13	187	57	70
Aditivo R	5,1	Mg	0,13	203	178	13
Aditivo T	5,0	Fe	0,13	233	104	55

REIVINDICAÇÕES

1. Processo melhorado para reduzir emissões de NO_x da zona de regeneração de uma unidade de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) durante craqueamento catalítico de fluido (FCC) de uma carga de alimentação de hidrocarboneto em componentes de peso molecular mais baixos, o referido processo sendo **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender

a) contatar uma carga de alimentação de hidrocarboneto com um inventivo circulante de um catalisador de craqueamento de FCC em uma FCCU na presença de uma quantidade de redução de NO_x eficaz de uma composição de redução de NO_x compreendendo um zeólito de redução de NO_x tendo um tamanho de poro variando de 2 a 7,2 Angströms e uma razão molar de SiO₂ para Al₂O₃ menor do que 500, o referido zeólito sendo estabilizado com uma quantidade de estabilização de um íon de metal ou metal selecionado a partir de zinco, ferro e misturas destes e tendo a capacidade de reduzir emissões de NO_x durante um processo de FCC e a referida FCCU tendo uma zona de regeneração e sendo operada sob condições de processo de FCC; e

b) reduzir a quantidade de emissões de NO_x liberada da zona de regeneração do FCCU quando comparado à quantidade de emissões de NO_x liberada na ausência da composição de redução de NO_x.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento de FCC compreende um zeólito tipo Y.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa (b) é realizada sem uma mudança substancial na conversão de carga de alimentação de hidrocarboneto ou rendimento de hidrocarbonetos craqueados quando comparada à conversão de carga de alimentação de hidrocarboneto ou rendimento de hidrocarbonetos craqueados obtidos a partir do catalisador de craqueamento apenas.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o zeólito de redução de NO_x é selecionado a partir de ferrierita, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólito-L, zeólito Rho, errionita, 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, Daquiardita, Merlinoíta, Lovdarita, Levina, Laumontita, Epistilbita, Gmelonita, Gismondina, Cancrinita, Brewsterita, Estilbita, Paulingita, *Goosecreekite*, Natrolita, omega ou misturas destes.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o zeólito de redução de NO_x é ferrierita, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólito-L, zeólita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, omega e misturas destes.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o zeólito de redução de NO_x é ferrierita.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que a composição de redução de NO_x está presente como um aditivo de particulado separado.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NO_x de particulado tem um tamanho de partícula médio maior do que 45 µm, preferivelmente de 50 a 200 µm, mais preferivelmente de 55 a 150 µm.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NO_x também compreende de 5 a 50 por cento em peso de um aglutinante inorgânico selecionado a partir de alumina, sílica, sílica-alumina, fosfato de alumina e misturas destes.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólito de redução de NO_x presente na composição de redução de NO_x de particulado é pelo menos 30 por cento em peso da composição, preferivelmente pelo menos 40 por cento em peso da composição, mais preferivelmente pelo menos 50 por cento em peso da composição.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade do zeólito de redução de NO_x presente na composição de redução de NO_x varia de 10 a 85 por cento em peso da composição, preferivelmente de 30 a 80 por cento em peso da composição, mais preferivelmente de 40 a 75 por cento em peso da composição.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 9,

CARACTERIZADO pelo fato de que o aglutinante inorgânico é alumina, preferivelmente uma alumina peptizada ácida ou básica, preferivelmente cloridrol de alumínio peptizado ácido ou básico.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de aglutinante inorgânico presente na composição de redução de NO_x varia de 10 a 30 por cento em peso da composição, preferivelmente de 15 a 25 por cento em peso da composição.

10 14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente de zeólito de redução de NO_x tem uma razão molar de SiO₂ para Al₂O₃ menor do que 250.

15 15. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NO_x também compreende um material matriz selecionado a partir de alumina, sílica, sílica-alumina, titânia, zircônia, ítria, lantana, céria, neodímia, samária, euróbia, gadolína, praseodímia, e misturas destes.

20 16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material matriz está presente em uma quantidade menor do que 70 por cento em peso.

25 17. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de também compreender recuperar o catalisador de craqueamento a partir da etapa de contatar e tratar o catalisador empregado em uma zona de regeneração para regenerar o referido catalisador.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento e a composição de aditivo de particulado são fluidizados durante a contatação da referida carga de 5 alimentação de hidrocarboneto.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 3, também **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender contatar a alimentação de hidrocarboneto com pelo menos uma composição de redução de NO_x adicional.

10 20. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NO_x de particulado tem um valor de índice de atrito de Davison (DI) menor do que 50, preferivelmente menor do que 20, mais preferivelmente menor do que 15.

15 21. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento de FCC compreende um zeólito tipo Y e a quantidade da composição de redução de NO_x no catalisador inventivo é aquela quantidade suficiente para fornecer uma razão de 20 componente de zeólito de redução de NO_x para zeólito tipo Y no catalisador total inventivo menor do que 2, preferivelmente menor que 1.

22. Processo, de acordo com as reivindicações 3 e 21, **CARACTERIZADO** de que a referida razão é menor que 1.

25 23. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NO_x está incorporada no catalisador de craqueamento de FCC como um componente do catalisador de craqueamento.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade da composição de redução de NO_x presente no catalisador de craqueamento de FCC é pelo menos 0,1 por cento em peso do catalisador de craqueamento, preferivelmente de 0,1 a cerca de 70% em peso do catalisador de craqueamento, mais preferivelmente de 1 a cerca de 50% em peso do catalisador de craqueamento.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de também compreender contatar a alimentação de hidrocarboneto com pelo menos uma composição de redução de NO_x adicional.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 6, 7 ou 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o zeólito de redução de NO_x é estabilizado com metal de zinco ou íons de zinco.

RESUMO

"COMPOSIÇÕES E PROCESSOS PARA REDUZIR EMISSÕES DE NO_x DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUIDO"

Composições para redução de NO₂ gerado durante um
5 processo de craqueamento catalítico, preferivelmente, um
processo de craqueamento catalítico de fluido, são
descritas. As composições compreendem uma composição de
catalisador de craqueamento catalítico de fluido,
preferivelmente contendo um zeólito tipo Y, e um zeólito de
10 redução de NO₂ tendo um tamanho de poro variando de cerca de
2 a cerca de 7,2 Angstroms e uma razão molar de SiO₂ para
Al₂O₃ menor do que cerca de 500 e sendo estabilizada com um
metal ou íon de metal selecionado a partir do grupo
consistindo em zinco, ferro e misturas destes.
15 Preferivelmente, as partículas de zeólito de redução de NO₂
são ligadas com um aglutinante inorgânico para formar uma
composição de particulado. Na alternativa, as partículas de
zeólito de redução de NO₂ estão incorporadas no catalisador
de craqueamento como um componente integral do catalisador.
20 Composições de acordo com a invenção exibem eficácia
melhorada para a redução de emissões de NO₂ liberadas a
partir do regenerador de uma unidade de craqueamento
catalítico de fluido operando sob condições de processo de
FCC sem uma mudança substancial na conversão ou rendimento
25 de produtos craqueados. Processos para o uso das
composições são da mesma forma descritos.