



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

## CARTA PATENTE N.º PI 0416147-5

*Patente de Invenção*

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0416147-5

(22) Data do Depósito : 04/11/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 26/05/2005

(51) Classificação Internacional : C10G 11/18; B01J 29/80

(30) Prioridade Unionista : 06/11/2003 US 10/702.240; 02/08/2004 US 10/909.706

(54) Título : COMPOSIÇÕES DE FERRIERITA PARA A REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUIDO

(73) Titular : W.R. GRACE & CO - CONN, Sociedade Norte-Americana. Endereço: 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : XINJIN ZHAO. Endereço: 1731 Cattail Meadows Drive, Woodbine, MD 21797, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; GEORGE YALURIS. Endereço: 6702 Surrey Lane, Columbia, MD 21029, Estados Unidos. Cidadania: Grega.; MICHAEL SCOTT ZIEBARTH. Endereço: 12071 Little Patuxent Parkway, Columbia, MD 21044, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 18/11/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 18 de Novembro de 2014.

Assinado digitalmente por  
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira  
Diretor de Patentes

75 de Novembro  
REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL  
de 1889

"COMPOSIÇÕES DE FERRIERITA PARA A REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUIDO"

Referência Cruzada aos Pedidos Relacionados

O presente pedido é uma continuação em parte do  
5 pedido de patente U.S. de número de série 10/702.240, depositado em 6 de Novembro de 2003.

Campo da Invenção

A presente invenção se refere a composições de redução de NO<sub>x</sub> e ao método de uso das mesmas para reduzir as  
10 emissões de NO<sub>x</sub> em processos de refinaria, e especificamente em processos de craqueamento catalítico de fluido (FCC). Mais particularmente, a presente invenção se refere a composições de redução de NO<sub>x</sub> e ao método de uso das mesmas para reduzir o teor de NO<sub>x</sub> de gases liberados a partir da unidade  
15 regeneradora de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) durante o processo FCC sem uma mudança substancial na conversão de hidrocarboneto ou do rendimento dos produtos craqueados valiosos.

Antecedentes da Invenção

20 Em anos recentes houve uma maior preocupação nos Estados Unidos e em outras regiões com relação à poluição do ar proveniente das emissões industriais de óxidos de nitrogênio, enxofre e carbono nocivos. Em resposta à referida preocupação, as agências governamentais estabeleceram limites com relação às emissões permissíveis de um ou mais dos  
25 referidos poluentes, e a tendência segue claramente na direção de regulamentações cada vez mais restritas.

NO<sub>x</sub>, ou óxidos de nitrogênio, nas correntes de ga-

ses de chaminés que saem de regeneradores de craqueamento catalítico de fluido (FCC) é um problema predominante. Unidades de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) processam alimentações de hidrocarboneto pesado, contendo compostos de nitrogênio, uma porção dos quais é contido no coque no catalisador na medida em que entra no regenerador. Alguns dos referidos coque-nitrogênio são eventualmente convertidos em emissões de NOx, seja no regenerador FCC ou a jusante na caldeira CO. Assim, todas as alimentações contendo nitrogênio de processamento de FCCUs podem apresentar problema de emissões de NOx em virtude da regeneração do catalisador.

No processo de FCC, as partículas catalisadoras (da invenção) são continuamente circuladas entre a zona de craqueamento catalítico e a zona de regeneração de catalisador. Durante a regeneração, o coque depositado nas partículas catalisadoras de craqueamento na zona de craqueamento, é removido em temperaturas elevadas por oxidação com gases contendo oxigênio tais como ar. A remoção dos depósitos de coque restaura a atividade das partículas catalisadoras ao ponto onde as mesmas podem ser reutilizadas na reação de craqueamento. Em geral, quando coque é queimado com uma deficiência de oxigênio, o gás da chaminé do regenerador apresenta uma alta proporção de CO/CO<sub>2</sub> e um baixo nível de NOx, mas quando é queimado com um excesso de oxigênio, o gás da chaminé apresenta um alto teor de NOx e um teor reduzido de CO. Assim, CO e NOx, ou misturas dos dois referidos poluentes, são emitidas com o gás da chaminé em quantidades variáveis, dependendo de fatores tais como coeficiente de alimen-

tação, teor de nitrogênio da alimentação, configuração do regenerador, modo de operação do regenerador, e composição do estoque de catalisador.

Diversas tentativas foram feitas no sentido de limitar a quantidade de gases NOx emitidos a partir de FCCU, ao se tratar os gases NOx após a formação dos mesmos, por exemplo, pós-tratamento de correntes de gás contendo NOx, como descrito nas patentes U.S. 4.434.147, 4.778.664, 4.735.927, 4.798.813, 4.855.115, 5.413.699 e 5.547.648.

Outra abordagem tem sido a de modificar a operação do regenerador para queima parcial e então tratar os precursores de NOx no gás da chaminé antes dos mesmos serem convertidos em NOx, por exemplo, patentes U.S. 5.173.278; 5.240.690; 5.372.706; 5.413.699; 5.705.053; 5.716.514 e 5.830.346.

Ainda uma outra abordagem foi de modificar a operação do regenerador de modo a reduzir as emissões de NOx, por exemplo, patente U.S. 5.382.352, ou para modificar o promotor de combustão de CO usado, por exemplo, patentes U.S. 4.199.435; 4.812.430 e 4.812.431. O enriquecimento do ar com oxigênio em um regenerador operando em modo de queima parcial também foi sugerido, por exemplo, patente U.S. 5.908.804.

Aditivos tem também sido usados na tentativa de ligar com as emissões de NOx. As patentes U.S. 6.379.536; 6.280.607; 6.129.834 e 6.143.167 descrevem o uso de composições de remoção de NOx para a redução das emissões de NOx a partir de regenerador FCCU. As patentes U.S. 6.358.881 e

6.165.933 também descrevem uma composição de redução de NOx que promove a combustão de CO durante a etapa do processo de regeneração de catalisador FCC, e ainda simultaneamente reduz o nível de NOx emitido durante a etapa de regeneração.

5 As composições de redução de NOx descritas pelas referidas patentes podem ser usadas como um aditivo que é circulado junto com o estoque de catalisador FCC, ou incorporado como um componente integral do catalisador FCC.

As patentes U.S. 4.973.399 e 4.980.052 descrevem a

10 redução de emissões de NOx a partir de regeneradores de FCCU, pela incorporação no estoque circulante de partículas de aditivos separadas de catalisador de craqueamento contendo zeólita carregada de cobre.

Diversas composições aditivas até o presente usadas para controlar as emissões de NOx, tipicamente causaram uma redução significativa na conversão de hidrocarboneto ou no rendimento dos produtos craqueados valiosos, por exemplo, gasolina, olefinas leves e gases de petróleo liquefeito (LPGs), e ainda aumentando a produção de coque. É uma característica altamente desejável para os aditivos de NOx adicionados ao FCCU não afetar os rendimentos dos produto craqueado ou mudar a conversão geral da unidade. A operação de FCCU é tipicamente otimizada com base na configuração da unidade, na alimentação e no catalisador, para produzir uma

15

20

25

relação de produtos craqueados, e maximizar o lucro da refinaria. A referida relação de produtos baseia-se no modelo de valor de uma refinaria específica. Por exemplo, durante o pico da estação do verão muitas refinarias querem maximizar

a sua produção de gasolina, enquanto que na estação de inverno as refinarias podem desejar aumentar a produção de óleo de aquecimento. Em outros casos, a refinaria pode pensar ser lucrativo a produção de produtos de olefinas leves que  
5 possam ser comercializados no mercado aberto ou usados em instalações petroquímicas associadas como estoques de alimentação.

Quando um aditivo de redução de NOx aumenta a produção de coque, a FCCU pode ser dotada de insuficiente capacidade de ar para queimar o coque extra e pode resultar em  
10 uma produtividade de alimentação mais baixa na unidade. Se o aditivo aumentar a produção de um gás seco de baixo valor, a produção de produtos mais valiosos pode ser diminuída. Um aumento de gás seco pode exceder a capacidade da unidade de  
15 lidar com o mesmo, forçando assim a redução da quantidade da alimentação processada. Enquanto um aditivo que aumente a produção de olefinas leves possa ser desejável se a refinaria valorizar os referidos produtos e a unidade for dotada com equipamento necessário para processar os hidrocarbonetos  
20 leves extras, o aditivo, entretanto, pode reduzir os lucros se o objetivo da refinaria for de maximizar a produção de gasolina. Mesmo um aditivo que aumente a conversão da unidade pode ser indesejável se o mesmo afetar os rendimentos do produto, fizer com que a unidade alcance uma limitação do  
25 equipamento, e/ou reduzir a quantidade de alimentação que pode ser processada.

Conseqüentemente, qualquer mudança da FCCU que afete a relação de produto ou mude a capacidade de processar

a alimentação no coeficiente desejado pode ser prejudicial para os lucros da refinaria. Portanto, existe uma necessidade de composições de controle de NOx que não afetem de forma significativa os rendimentos e a conversão geral da unidade.

5                    Sumário da Invenção

Foi agora descoberto que a incorporação do componente zeólita ferrierita com o estoque de catalisador de craqueamento catalítico, em particular um estoque de catalisador de craqueamento contendo uma zeólita do tipo Y  
10 ativo, sendo circulado através da unidade de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) durante o processo de craqueamento catalítico de fluido (FCC), proporciona um desempenho superior de controle de NOx sem mudar ou afetar substancialmente a conversão de hidrocarboneto ou o  
15 rendimento dos produtos de petróleo craqueados produzidos durante o ~~processo de FCC~~ presente invenção, novas composições de redução de NOx são proporcionadas. Tipicamente, as composições de redução de NOx compreendem uma composição particulada contendo partículas de zeólita ferrierita. A ze-  
20 ólita ferrierita pode ser adicionado como uma partícula aditiva separada ao estoque de circulação do catalisador de craqueamento ou incorporado diretamente na zeólita de tipo Y contendo o catalisador de craqueamento como um componente integral do catalisador. Em uma modalidade preferida da pre-  
25 sente invenção, a zeólita ferrierita são partículas aditivas separadas ligadas a um agente de ligação inorgânico. O agente de ligação de forma preferida compreende sílica, alumina ou sílica alumina. De forma preferida, a zeólita ferrierita

é mudada com hidrogênio, amônia, metal alcalino e combinações dos mesmos. O metal alcalino preferido é sódio, potássio ou combinações dos mesmos.

Em um aspecto da presente invenção, nova zeólita ferrierita contendo composições de redução de NOx são proporcionados, os quais são adicionados ao estoque de circulação do catalisador de craqueamento catalítico como uma mistura separada de partículas para reduzir as emissões de NOx liberadas pelo regenerador de FCCU durante o processo de FCC.

Em um outro aspecto da presente invenção, novas composições de redução de NOx são proporcionadas as quais compreende zeólita ferrierita incorporado como um componente integral de catalisador FCC, de forma preferida contendo um composto ativo de zeólita do tipo Y.

Ainda em um outro aspecto da presente invenção, novas composições de redução de NOx são proporcionadas cujas composições reduzem as emissões de NOx a partir do regenerador de FCCU durante o processo de FCC e ainda mantendo a conversão de hidrocarboneto e o rendimento dos produtos de petróleo craqueados e minimizando um aumento na produção de coque.

É um outro objetivo da presente invenção, proporcionar um processo para a redução de um teor de NOx nas emissões de gás de regeneradores FCCU durante o processo FCC usando composições de redução de NOx de acordo com a presente invenção.

Outro aspecto da presente invenção é proporcionar processos aprimorados de FCC para a redução do teor de NOx

nas emissões de gases de regeneradores FCCU sem substancialmente afetar a conversão de hidrocarboneto ou o rendimento dos produtos de petróleo produzidos durante o processo FCC.

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

#### Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 é uma representação gráfica da eficácia do aditivo A e do aditivo B, preparado nos exemplos 1 e 2, respectivamente, para reduzir as emissões de NOx a partir de regeneradores DCR com relação ao tempo na corrente, quando os aditivos são misturados com um catalisador de craqueamento comercialmente oferecido (SUPERNOVA®-DMR+, obtido da Grace Davison, Columbia, MD), que contém 0,25 por cento em peso de promotor platina, CP-3® (obtido da Grace Davison, Columbia, MD) e que foi desativado usando o procedimento de vaporização de propileno cíclico como descrito no Exemplo 3.

#### Descrição Detalhada da Invenção

Embora diversos óxidos de nitrogênio sejam conhecidos os quais são relativamente estáveis em condições ambientes, para o objetivo da presente invenção, NOx, será usado aqui para representar óxido nítrico, dióxido de nitrogênio (o principal dos óxidos nocivos de nitrogênio) assim como N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e misturas dos mesmos.

A presente invenção engloba a descoberta de que o uso de zeólita ferrierita contendo composições de redução de NOx em combinação com um catalisador de craqueamento catalítico de fluido (FCC), de forma preferida um catalisador que compreende uma zeólita ativa do tipo Y, é bastante eficaz

para a redução das emissões de NOx liberadas a partir de regeneradores FCCU sob condições de processo FCC sem uma mudança substancial na conversão da alimentação de hidrocarboneto ou no rendimento dos produtos craqueados. As composições de redução de NOx compreendem tipicamente uma composição 5 particulada contendo partículas de zeólita ferrierita. Em uma modalidade preferida da invenção, as partículas de ferrierita são ligadas a um agente de ligação inorgânico. As novas composições de redução de NOx contendo zeólita ferrierita 10 podem ser adicionadas ao estoque circulante do catalisador de craqueamento catalítico como um aditivo em partícula separado ou incorporado como um componente integral em um catalisador de craqueamento.

Para os objetivos da presente invenção, a frase 15 "uma mudança substancial na conversão da alimentação de hidrocarboneto ou do rendimento dos produtos craqueados" é definida aqui para significar de modo alternativo: (i) menos de 50% de mudança relativa, de forma preferida menos de 30% de mudança relativa e de forma ainda mais preferida menos de 20 15% de mudança relativa no rendimento de LPG (gás de petróleo liquefeito) em comparação ao rendimento de linha base do mesmo ou de substancialmente o mesmo produto; ou (ii) menos de 30% de mudança relativa, de forma preferida menos de 20% de mudança relativa e de forma ainda mais preferida menos de 25 10% de mudança relativa no rendimento de LCO (óleos de ciclos leves), resíduos e gasolina em combinação com LPG em comparação ao rendimento de linha base dos mesmos ou substancialmente os mesmos produtos; ou (iii) menos de 10% de

mudança relativa, de forma preferida menos de 6,5% de mudança relativa e de forma ainda mais preferida menos de 5% de mudança relativa na conversão da alimentação de hidrocarboneto em comparação com a conversão de linha base. A conversão é definida como 100% das vezes (1 - rendimento de resíduos - rendimento LCO). Quando a composição de redução de NOx é usada como um aditivo separado, a linha base é a conversão média ou o rendimento de um produto no FCCU, operando com a mesma ou substancialmente a mesma alimentação e sob a mesma ou substancialmente a mesma reação e condições de unidade, mas antes do aditivo da presente invenção ser adicionado ao estoque de catalisador. Quando a composição de redução de NOx é integrada ou incorporada nas partículas de catalisador de craqueamento para proporcionar um sistema catalisador de redução de NOx integral, uma mudança significativa na conversão de hidrocarboneto ou no rendimentos dos produtos craqueados é determinada usando uma linha base definida como a conversão média ou o rendimento de um produto no mesmo ou substancialmente o mesmo FCCU operando com a mesma ou substancialmente a mesma alimentação, sob a mesma ou substancialmente a mesma reação e condições de unidade; e com um estoque de catalisador de craqueamento que compreende a mesma ou substancialmente a mesma composição de catalisador de craqueamento que aquela contendo a composição de redução de NOx; exceto em que a composição de redução de NOx é substituída no catalisador de craqueamento com um componente de matriz tal como caulim ou outra carga. Os percentuais de mudança acima especificados são derivados de análises esta-

tísticas de dados operacionais DCR.

Qualquer zeólita de ferrierita é útil na preparação de composições de redução de NOx da presente invenção. Entretanto, é preferido que a zeólita ferrierita apresente  
5 uma área de superfície de pelo menos 100 m<sup>2</sup>/g, de forma preferida pelo menos 200 m<sup>2</sup>/g, e de forma ainda mais preferida pelo menos 300 m<sup>2</sup>/g, e uma proporção molar de SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a 500, de forma preferida inferior a 250, de forma mais preferida inferior a 100. Em uma modalidade da invenção, a zeólita ferrierita é substituída por um material selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, amônia, metal alcalino e combinações dos mesmos antes da incorporação em um agente de ligação ou catalisador FCC. O metal alcalino preferido é um selecionado a partir do grupo que  
10 consiste em sódio, potássio e misturas dos mesmos.

De forma opcional, a zeólita ferrierita pode conter quantidades estabilizantes, por exemplo, cerca de 25% em peso, de um metal estabilizante (ou íon de metal), de forma preferida incorporado em poros de zeólita. Metais estabilizantes adequados incluem, mas não são limitados a, metais selecionados a partir dos grupos IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIII, IIB, IIIA, IVA, VA, a Série Lantanida da Tabela Periódica Ag, e misturas dos mesmos. De forma preferida, os metais estabilizantes são selecionados a partir do grupo que  
20 consiste em lantânio, alumínio, magnésio, zinco, e misturas dos mesmos. O metal pode ser incorporado em poros de zeólita ferrierita por qualquer método conhecido na técnica, por exemplo, troca de íon, impregnação ou semelhante. Para os ob-

jetivos da presente invenção, a tabela periódica referenciada aqui acima, é a tabela periódica conforme publicada pela American Chemical Society.

A quantidade de zeólita ferrierita usada nas composições de redução de NOx da presente invenção, irão variar dependendo de diversos fatores, incluindo, mas não limitados, ao modo de combinação da zeólita ferrierita com o catalisador de craqueamento catalítico e o tipo de catalisador de craqueamento usado. Em uma modalidade da invenção, as composições de redução de NOx da presente invenção são composições de catalisador/aditivo separadas e compreendem uma composição particulada formada por partículas de ligação de uma zeólita ferrierita com um agente de ligação inorgânico adequado. Geralmente, a quantidade de zeólita ferrierita presente nas composições de redução de NOx particuladas é pelo menos 10, de forma preferida pelo menos 30, de forma mais preferida pelo menos 40 e de forma ainda mais preferida pelo menos 50, por cento em peso com base no peso total da composição. Tipicamente, a composição catalisador/aditivo particulada da presente invenção contém de cerca de 10% a cerca de 85%, de forma preferida de cerca de 30% a cerca de 80%, de forma mais preferida de cerca de 40% a cerca de 75% em peso de zeólita ferrierita com base no peso total da composição catalisador/aditivo.

Os materiais úteis para a preparação de composições particuladas da presente invenção incluem qualquer agente de ligação inorgânico que seja capaz de ligação a pó de zeólita ferrierita para formar partículas dotadas de pro-

priedades adequadas par uso em FCCU sob condições de processo FCC. Materiais típicos de agente de ligação inorgânicos úteis para a preparação das composições de acordo com a presente invenção incluem, mas não são limitados a, alumina, sílica, sílica alumina, fosfato de alumínio e semelhante, e misturas dos mesmos. De forma preferida, o agente de ligação é selecionado a partir do grupo que consiste em alumina, sílica e sílica alumina. De forma preferida, o agente de ligação compreende alumina. De forma ainda mais preferida, o agente de ligação compreende uma alumina peptizada um ácido ou base. De forma especialmente preferida o agente de ligação compreende um sol alumina, por exemplo, cloridrol alumina. Em geral, a quantidade do material de ligação presente nas composições de redução de NOx particular compreende de cerca de 5% a cerca de 50% em peso, de forma preferida de cerca de 10% a cerca de 30% em peso, de forma mais preferida de cerca de 15% a cerca de 25% em peso da composição de redução de NOx da presente invenção.

Materiais adicionais opcionalmente presentes nas composições da presente invenção incluem, mas não são limitados a, cargas (por exemplo, argila caulim) ou materiais matrizes (por exemplo, alumina, sílica, sílica alumina, lantana, céria, neodímia, samária, euróbia, gadolínia, titânia, zircônia, praseodímia e misturas dos mesmos). Quando usado, os materiais adicionais são usados em uma quantidade que não afetem adversamente de forma significativa o desempenho das composições para reduzir as emissões de NOx liberadas a partir dos regeneradores de FCCU sob condições de FCC, a con-

versão de alimentação de hidrocarboneto ou o rendimento do produto do catalisador de craqueamento. Em geral, os materiais adicionais compreenderão não mais que 70 por cento em peso das composições. Entretanto, é preferido que as composições da presente invenção consistam essencialmente de ferrierita e de um agente de ligação inorgânico.

Composições de redução de NOx particuladas da presente invenção devem ser dotadas de um tamanho de partícula suficiente para permitir que a composição seja circulada através de FCCU simultaneamente com o estoque de catalisador de craqueamento durante o processo FCC. Tipicamente, a composição da presente invenção será dotada de um tamanho de partícula média superior a 45  $\mu\text{m}$ . De forma preferida, o tamanho de partícula média é de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ , de forma mais preferida de cerca de 55  $\mu\text{m}$  a cerca de 150  $\mu\text{m}$ , e de forma ainda mais preferida de cerca de 60  $\mu\text{m}$  a cerca de 120  $\mu\text{m}$ . As composições da presente invenção tipicamente apresentam um valor de índice de atrito de Davison (DI) inferior a cerca de 50, de forma preferida inferior a cerca de 20, de forma ainda mais preferida inferior a cerca de 15.

Embora a presente invenção não seja limitada a qualquer processo de preparação particular, tipicamente, as composições de redução de NOx particuladas da presente invenção são preparadas ao se formar uma pasta aquosa contendo zeólita ferrierita, componentes de zeólita opcionais, o agente de ligação inorgânico e materiais de matriz opcionais, em uma quantidade suficiente para proporcionar pelo menos 10,0 por cento em peso de zeólita ferrierita e pelo menos

5,0 por cento em peso do material de ligação em uma composição de redução de NOx final e, após, secar a pulverização a pasta aquosa para formar partículas. As partículas secas a pulverização são de forma opcional secas a uma temperatura  
5 suficiente por um tempo suficiente para remover os elementos voláteis, por exemplo, de cerca de 90°C a cerca de 320°C por cerca de 0,5 a cerca de 24 horas. Em uma modalidade preferida da presente invenção, a zeólita ferrierita contendo a pasta aquosa é triturado antes da secagem a pulverização,  
10 para reduzir o tamanho médio de partícula dos materiais contidos na pasta a cerca de 10 µm ou menos, de forma preferida a 5 µm ou menos, de forma mais preferida 3 µm ou menos. A pasta aquosa contendo zeólita ferrierita pode ser triturada antes ou após a incorporação do agente de ligação e/ou dos  
15 materiais de matriz, se desejado.

A composição seca a pulverização pode ser calcinada a uma temperatura e por um tempo suficiente para remover os elementos voláteis, e proporcionar uma rigidez suficiente ao agente de ligação para uso na FCCU sob condições de processo de FCC, de forma preferida de cerca de 320°C a cerca  
20 de 900°C por cerca de 0,5 a cerca de 6 horas.

Opcionalmente, a composição seca ou calcinada é lavada ou trocada com uma solução aquosa de amônia ou de sal de amônia (por exemplo, sulfato de amônia, nitrato, cloreto,  
25 carbonato, fosfato e semelhante), ou em um ácido inorgânico ou orgânico (por exemplo, sulfúrico, nítrico, fosfórico, clorídrico, acético, fórmico e semelhante) para reduzir a quantidade de metais alcalinos, por exemplo, sódio ou potás-

sio, no produto final.

As composições de redução de NOx particuladas da presente invenção são circuladas na forma de aditivos de partícula separados junto com o catalisador de craqueamento principal através de FCCU. Em geral, a composição de catalisador/aditivo é usada em uma quantidade de pelo menos 0,1 por cento em peso do estoque de catalisador de FCC. De forma preferida, a quantidade da composição de catalisador/aditivo é usada varia de 0,1 por cento em peso a 75 por cento em peso, de forma mais preferida de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso do estoque de catalisador FCC. As composições de catalisador/aditivo de partículas separadas da presente invenção podem ser adicionadas ao FCCU de forma convencional, por exemplo, com o catalisador de reposição ao regenerador ou por outro método conveniente.

Em uma segunda modalidade da presente invenção, a zeólita ferrierita é integrado ou incorporado em particuladas catalisadoras de craqueamento em si para proporcionar um sistema catalisador de redução de NOx integral. De acordo com a referida modalidade da presente invenção, a zeólita ferrierita pode ser adicionado ao catalisador em qualquer estágio durante a fabricação do catalisador antes da secagem a pulverização da pasta de catalisador de craqueamento, para se obter o catalisador de craqueamento fluido, independente de quaisquer etapas de processamento opcionais ou necessárias, para acabar a preparação do catalisador de craqueamento. Sem intenção de limitar a incorporação de ferrierita, e quaisquer componentes de zeólita opcionais, dentro do cata-

lisador de craqueamento a qualquer método específico de fabricação de catalisador de craqueamento; tipicamente, a zeólita ferrierita e quaisquer zeólitas adicionais, a zeólita de catalisador de craqueamento, em geral do tipo USY ou REUSY, e quaisquer materiais de matriz são formados em pasta com água. A pasta é triturada para reduzir o tamanho médio de partícula dos sólidos na pasta a menos de 10  $\mu\text{m}$ , de forma preferida a menos de 5  $\mu\text{m}$ , de forma mais preferida menos de 3  $\mu\text{m}$ . A pasta triturada é combinada com um agente de ligação inorgânico adequado, isto é, agente de ligação de sílica sol, e um material de matriz opcional, por exemplo, argila. A pasta resultante é misturada e seca a pulverização para proporcionar um material catalisador. O catalisador seco a pulverização é opcionalmente lavado usando uma solução aquosa de hidróxido de amônia, um sal de amônia, um ácido inorgânico ou orgânico, e água para remover os sais indesejáveis. O catalisador lavado pode ser substituído por um sal de terras raras solúvel em água, por exemplo, cloretos, nitratos de terras raras e semelhante.

De forma alternativa, a zeólita ferrierita, zeólitas adicionais opcionais, a zeólita de catalisador de craqueamento, quaisquer materiais matrizes, um sal solúvel em água de terra rara, agente de ligação de argila e alumina sol são formados em pasta em água e misturados. A pasta é triturada e seca a pulverização. O catalisador seco a pulverização é calcinado de cerca de 250°C a cerca de 900°C. O catalisador seco a pulverização pode então de forma opcional ser lavado usando uma solução aquosa de hidróxido de amônia,

um sal de amônia, um ácido inorgânico ou orgânico, e água para remover os sais indesejáveis. De forma opcional, o catalisador pode ser substituído com um sal de terras raras solúvel em água após o mesmo ter sido lavado, por quaisquer  
5 métodos conhecidos na técnica.

Quando integrado nas partículas de catalisador FCC, o composta zeólita ferrierita tipicamente representa pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso da partícula catalisador FCC. De forma preferida, a quantidade de zeólita  
10 ferrierita usada varia de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, de forma mais preferida de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso, de partículas de catalisador FCC.

O catalisador FCC integrado tipicamente compreenderá a zeólita ferrierita junto com a zeólita de catalisador de craqueamento, materiais de agente de ligação inorgânico e  
15 opcionalmente, matriz, cargas, e outros componentes aditivos tais como aprisionadores de metal (por exemplo, aprisionadores de Ni e V) para repor o catalisador de craqueamento. A zeólita catalisadora de craqueamento, em geral do tipo Y, USY ou REUSY, proporciona a maior parte da atividade catali-  
20 sadora e está tipicamente presente na faixa de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 75 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 60 por  
25 cento em peso, e de forma ainda mais preferida de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso com base no peso total da composição. Os materiais de agente de ligação inorgânicos úteis para a preparação das composições

catalisadoras integradas, de acordo com a presente invenção incluem, qualquer material inorgânico capaz de ligação aos componentes do catalisador integrado para formar partículas dotadas de propriedades adequadas para uso em FCCU sob condições de processo FCC. Tipicamente, os materiais de agente de ligação inorgânicos incluem, mas não são limitados a, alumina, sílica, sílica alumina, fosfato de alumínio e semelhante, e misturas dos mesmos. De forma preferida, o agente de ligação é selecionado a partir do grupo que consiste em alumina, sílica, sílica alumina. Em geral, a quantidade de material de agente de ligação presente na composição catalisadora integrada é inferior a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição catalisadora. De forma preferida, a quantidade de material de agente de ligação presente na composição catalisadora integrada varia de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 45 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso, e de forma ainda mais preferida de cerca de 15 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso, com base no peso total da composição.

Os materiais de matriz opcionalmente presentes nas composições catalisadoras integradas da presente invenção incluem, mas não são limitados a alumina, sílica alumina, óxidos de terras raras tais como lantana, óxidos de metais de transição tais como titânia, zircônia, e óxido de manganês, óxidos do Grupo IIA tais como óxidos de magnésio e de bário, argilas, tais como caulim, e misturas dos mesmos. A matriz ou cargas podem estar presentes no catalisador inte-

gral em uma quantidade de cerca de 50 por cento em peso com base no peso total da composição. De forma preferida, a matriz ou cargas, se houver alguma, estão presentes em uma quantidade que varia de cerca de 1 por cento em peso a cerca  
5 de 45 por cento em peso com base no peso total da composição catalisadora.

O tamanho de partícula e as propriedades de atrito do catalisador integral afetam as propriedades de fluidificação na unidade e determinam o quão bem o catalisador é re-  
10 tido na unidade FCC comercial. A composição catalisadora integral da presente invenção, tipicamente apresenta um tamanho médio de partícula de cerca de 45  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ , de forma preferida de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 150  $\mu\text{m}$ . As propriedades de atrito do catalisador integral, de acordo  
15 com o medido pelo índice de Atrito de Davison (DI), apresenta um valor de DI inferior a cerca de 50, de forma preferida inferior a cerca de 20 e de forma ainda mais preferida inferior a cerca de 15.

Em uma modalidade preferida da presente invenção,  
20 o catalisador de craqueamento FCC contém uma zeólita do tipo Y. A zeólita ferrierita pode ser adicionada como uma partícula aditiva separada ao estoque circulante do catalisador de craqueamento, ou diretamente incorporado a zeólita do tipo Y contendo o catalisador de craqueamento como um compo-  
25 nente integral do catalisador. Em qualquer um dos casos, é preferido que a zeólita ferrierita esteja presente na composição final em uma quantidade suficiente para proporcionar no estoque de catalisador total, uma proporção de zeólita

ferrierita para zeólita do tipo Y inferior a 2, de forma preferida inferior a 1.

Está também incluído no âmbito da presente invenção, a inclusão de componentes de zeólita adicionais na zeólita ferrierita contendo as composições de redução de NOx da presente invenção. O componente de zeólita adicional pode ser uma zeólita que não afeta adversamente o desempenho de redução de NOx ou que cause um dano substancial na conversão de hidrocarboneto ou rendimentos de produto craqueado durante o processo FCC. De forma preferida, o componente de zeólita adicional é uma zeólita dotada de um tamanho de poro que varia de cerca de 3 a cerca de 7,2 Angstroms com uma proporção molar de SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a cerca de 500, de forma preferida inferior a cerca de 250. De forma preferida, o componente de zeólita adicional é uma zeólita selecionada a partir do grupo que consiste em ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, daquiardita, merlinoita, lovdarita, levine, laumontita, epistilbita, gmelonita, gismondina, cancrinita, brewsterita, stilbita, paulingita, goosecrequita, natrolita e misturas dos mesmos. O componente de zeólita adicional mais preferido é selecionado a partir do grupo que consiste em ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, zeólita-L, zeólita Rho, errionita, chabazita, clinoptilolita, MCM-22, MCM-35, ofretita, A, ZSM-12 e misturas dos mesmos. O compo-

nente de zeólita adicional é usada em qualquer quantidade que não afeta adversamente de forma significativa o desempenho das composições de redução de NOx para reduzir as emissões de NOx e substancialmente manter a conversão de hidrocarboneto ou dos rendimentos do produto do catalisador de craqueamento com relação ao uso do catalisador de craqueamento sem a composição de catalisador/aditivo. Tipicamente, o componente de zeólita adicional é usado em uma quantidade que varia de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 80 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 70 por cento em peso, da composição de catalisador/aditivo. Onde a composição de redução de NOx é usada como um componente integral do catalisador, o componente de zeólita adicional é de forma preferida usado em uma quantidade que varia de cerca de 0,1 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 40 por cento em peso da composição catalisadora.

Resumindo ligeiramente, o processo FCC envolve o craqueamento de estoques de hidrocarbonetos pesados em produtos mais leves para contato do estoque em um processo de craqueamento de recirculação de catalisador cíclico, com o estoque de catalisador de craqueamento fluidificável circulante, que consiste de partículas dotadas de um tamanho médio que varia de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 150  $\mu\text{m}$ , de forma preferida de cerca de 60  $\mu\text{m}$  a cerca de 120  $\mu\text{m}$ . O craqueamento catalítico dos referidos estoques 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 FCC cíclico são:

- 5 (i) a alimentação é cataliticamente craqueada em uma zona de craqueamento catalítico, normalmente uma zona de craqueamento de elevação, que opera em condições de craqueamento catalítico ao colocar em contato a alimentação com uma fonte de catalisador de craqueamento regenerado e quente, para produzir um efluente que compreende produtos craqueados e o catalisador usado contendo coque e hidrocarbonetos retiráveis;
- 10 (ii) o efluente é descarregado e separado 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 usado;
- 15 (iii) a fase de vapor é removida como produto e fracionada em coluna principal de FCC e suas colunas laterais associadas para formar produtos de craqueamento de gás e líquido incluindo gasolina;
- 20 (iv) o catalisador usado é retirado, em geral com vapor, para remover os hidrocarbonetos absorvidos do catalisador, após o que o catalisador retirado é oxidativamente regenerado em uma zona de regeneração de catalisador para produzir um catalisador regenerado e

quente que é então reciclado para a zona de craqueamento para craqueamento adicional de quantidades de alimentação.

Catalisadores FCC convencionais incluem, por exemplo, catalisadores com base em zeólita com um componente de craqueamento faujasita, como descrito na revisão seminal por Venuto e Habib, *Fluid Catalytic Crocking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, Nova Iorque, 1979, ISBN 0-8247 - 6870-1, assim como em numerosas outras fontes tais como Sadeghbeigi, *Fluid Catalytic Croking Handbook*, Gulf Publ. Co. Houston, 1995, ISBN 0-88415 - 290-1. De forma preferida, o catalisador FCC é um catalisador que compreende um componente de craqueamento ativo de zeólita do tipo Y. Em uma modalidade particularmente preferida da presente invenção, o catalisador FCC consiste de um agente de ligação, em geral uma sílica, alumina, ou sílica alumina, um componente ativo de zeólita do tipo Y, uma ou mais matrizes aluminas e/ou sílica aluminas, e cargas tais como argila caulim. A zeólita do tipo Y pode estar presente em uma ou mais formas e pode ter sido ultra estabilizado e/ou tratado com cátions de estabilização tais como qualquer uma das terras raras.

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 receptáculos de reator simples ou múltiplos. As composições da presente invenção podem ser usadas em um processamento FCC de qualquer estoque de alimentação de hidro-

carboneto típico. Estoques de alimentação adequados incluem destilados de petróleo ou resíduos de óleos crus, os quais quando cataliticamente craqueados, proporcionam ou uma gasolina ou um produto de óleo gás. Alimentações sintéticas apresentando pontos de ebulição de cerca de 204°C a cerca de 816°C, tal como um óleo de carvão, areias de alcatrão ou óleo de xisto, podem também ser incluídos.

De modo a remover coque a partir do catalisador, oxigênio ou ar é adicionado à zona de regeneração. Isto é realizado por um dispositivo de atomização adequado no fundo da zona de regeneração, ou se desejado, oxigênio adicional é adicionado ao diluído ou fase densa da zona de regeneração.

As composições de redução de NOx de acordo com a presente invenção reduzem drasticamente, isto é, em pelo menos 10% de forma preferida pelo menos 20% as emissões de NOx no efluente do regenerador de FCCU durante a regeneração de catalisador, enquanto mantém substancialmente a conversão da alimentação de hidrocarboneto ou o rendimento dos produtos craqueados, por exemplo, gasolina e olefinas leves, obtidas a partir do catalisador de craqueamento. Em alguns casos a redução de NOx de 90% ou mais é prontamente alcançada usando as composições e método da presente invenção sem afetar de forma significativa os rendimentos dos produtos craqueados ou a conversão da alimentação. Entretanto, como será entendido por aqueles versados na técnica de catalisador, a extensão de redução de NOx dependerá de fatores tais como, por exemplo, a composição e a quantidade de aditivo utilizada; da configuração e da maneira na qual a unidade de craquea-

mento catalítica é operada, incluindo mas não limitado ao nível de oxigênio e a distribuição de ar no regenerador, da profundidade do leito no regenerador, da operação de retirada e da temperatura do regenerador, das propriedades do estoque de alimentação de hidrocarboneto craqueado, e da presença de outros aditivos catalíticos que possam afetar a química e a operação do regenerador. Assim, uma vez que cada FCCU é diferente em algum deles ou em todos os referidos itens, a eficácia do processo da presente invenção pode ser esperada variar de unidade em unidade. As composições de redução de NOx da presente invenção evitam também um aumento significativo na produção de coque durante o processo de FCC.

Está também dentro do âmbito da presente invenção que as composições de redução de NOx da presente invenção podem ser usadas isoladas ou em combinação com um ou mais componentes de redução de NOx adicionais para alcançar a redução de NOx de forma mais eficiente do que o uso de qualquer composição isoladamente. De forma preferida, o componente adicional de redução de NOx é um material não zeolítico, ou seja, um material que contém nenhum ou substancialmente nenhum (isto é, menos do que 5 por cento em peso, de forma preferida menos de 1 por cento em peso) de zeólita.

Uma das referidas classes de materiais não zeolíticos adequada para uso em combinação com as composições de redução de NOx da presente invenção, incluem os metais nobres contendo as composições de redução de NOx tais como as descritas e ilustradas na patente U.S. 6.660.683, a descrição integral da qual se encontra aqui incorporado por refe-

rência. As composições desta classe tipicamente compreendem uma mistura particulada de (1) um óxido de metal ácido substancialmente não contendo zeólita (de forma preferida contendo sílica e alumina, de forma preferida contendo pelo menos 1 por cento em peso de alumina); (2) um metal alcalino (pelo menos 0,5 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 1 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso), um metal alcalino terroso (pelo menos 0,5 por cento em peso, de forma preferida de cerca de 0,5 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso), e misturas dos mesmos; (3) pelo menos 0,1 por cento em peso de um componente de óxido de metal de armazenamento de oxigênio (de forma preferida céria); e (4) pelo menos 0,1 ppm de um componente de metal nobre (de forma preferida Pt, Pd, Rh, Ir, Os, Ru, Re e misturas dos mesmos). Composições preferidas na referida classe de materiais compreende (1) um óxido ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina e substancialmente nenhuma zeólita; (2) pelo menos 0,5 por cento em peso de um metal alcalino e/ou um metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) cerca de 1 por cento em peso a cerca de 25 por cento em peso de um óxido de metal de transição capaz de armazenamento de oxigênio ou uma terra rara (de forma preferida, céria); e (4) pelo menos 0,1 ppm de um metal nobre selecionado a partir do grupo que consiste em Pt, Rh, Ir, e uma combinação dos mesmos; todos os percentuais sendo baseados no peso total do catalisador oxidativo/composição aditiva.

Outra classe de materiais não zeolíticos adequada

para uso em combinação com as composições de redução de NOx de acordo com a presente invenção incluem um promotor de baixa combustão de NOx CO, como ilustrado e descrito nas patentes U.S. 6.165.933 e 6.358.881, a descrição das quais se encontram aqui incorporadas por referência. Tipicamente, as composições promotoras de baixa combustão de NOx CO compreendem (1) um suporte de óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso ou mistura dos mesmos; (3) um óxido de metal de transição dotado de uma capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) paládio. O suporte de óxido ácido de forma preferida contém sílica alumina. Céria é o óxido de armazenamento de oxigênio preferido. De forma preferida, a composição de redução de NOx compreende (1) um suporte de óxido de metal ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina; (2) de cerca de 1 a 10 partes em peso, medidas como óxido de metal, de pelo menos um metal alcalino, metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) pelo menos 1 parte em peso de CeO<sub>2</sub>; e (4) cerca de 0,01 partes a 5,0 partes em peso de Pd, todas as referidas partes em peso dos componentes (2) - (4) sendo por 100 partes em peso do referido material de suporte de óxido de metal ácido.

Ainda, uma outra classe de materiais não zeolíticos adequados para uso em combinação com as composições de redução de NOx da presente invenção incluem composições de redução de NOx como descritas e ilustradas nas patentes U.S. 6.280.607 B1, 6.143.167, 6.379.536 e 6.129.834, a descrição das quais se encontram aqui incorporadas por referência. Em geral, as composições de redução de NOx compreendem (1) um

suporte óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) um óxido de metal de transição dotado de uma capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) um metal de transição selecionado a partir dos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica. De forma preferida, o suporte de óxido ácido contém pelo menos 50 por cento em peso de alumina e de forma preferida contém sílica alumina. Céria é o óxido de armazenamento de oxigênio preferido. Em uma modalidade preferida da invenção, as composições de redução de NOx compreendem (1) um suporte óxido ácido contendo pelo menos 50 por cento em peso de alumina; (2) 1 por cento em peso a 10 por cento em peso, medido como o óxido de metal, de um metal alcalino, metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) pelo menos 1 por cento em peso de CeO<sub>2</sub>; e (4) de 0,01 partes em peso a 5,0 partes em peso de um metal de transição, medido como o óxido de metal, de Cu ou Ag, todas as partes em peso dos componentes (2) - (4) sendo por 100 partes em peso do referido suporte de óxido ácido.

Outra classe de materiais de redução de NOx não zeolíticos adequados para uso na combinação com as composições de redução de NOx da invenção incluem aditivos com base em espinélio magnésio-alumínio até agora sendo úteis para a remoção de óxidos de enxofre a partir de regeneradores FCC. Patentes exemplificativas que ilustram e descrevem este tipo de materiais incluem as patentes U.S. 4.963.520, 4.957.892, 4.957.718, 4.790.982, 4.471.070, 4.472.532, 4.476.245, 4.728.635, 4.830.840, 4.904.627, 4.428.827, 5.371.055, 4.495.304, 4.642.178, 4.469.589, 4.758.418, 4.522.937,

4.472.267 e 4.495.305, a descrição total das quais se encontram aqui incorporadas por referência. De forma preferida, as composições desta classe compreendem pelo menos um espinélio contendo metal que inclui um primeiro metal e um segundo metal dotado de uma valência superior à valência do referido primeiro metal, pelo menos um componente de um terceiro metal diferente dos primeiro e segundo metais, e pelo menos um componente de um quarto metal diferente dos referidos primeiro, segundo e terceiro metais, onde o referido terceiro metal é selecionado a partir do grupo que consiste nos metais do Grupo IB, metais do Grupo IIB, metais do Grupo VIA, metais de terras raras, metais do Grupo Platina e misturas dos mesmos, e o referido quarto metal sendo selecionado a partir do grupo que consiste em ferro, níquel, titânio, cromo, manganês, cobalto, germânio, estanho, bismuto, molibdênio, antimônio, vanádio e misturas dos mesmos. De forma preferida, o espinélio contendo metal compreende magnésio como o referido primeiro metal e alumínio como o referido segundo metal, e a proporção atômica de magnésio para alumínio no referido espinélio é de pelo menos cerca de 0,17. O terceiro metal no espinélio compreende de forma preferida um metal selecionado a partir do grupo que consiste em metais do Grupo Platina, metais de terras raras e misturas dos mesmos. O componente de terceiro metal é de forma preferida presente em uma quantidade na faixa de cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso, calculado como o terceiro metal elemental, e o referido quarto componente de metal está presente em uma quantidade que varia de

cerca de 0,001 por cento em peso a cerca de 10 por cento em peso, calculado como o quarto metal elemental.

Outros materiais não zeolíticos úteis na combinação com os aditivos de redução de NOx da invenção incluem, 5 mas não são limitados a, catalisadores com base em zinco tais como os ilustrados e descritos na patente U.S. 5.002.654; aditivos de redução de NOx com base em antimônio, tais como os descritos e ilustrados na patente U.S. 4.988.432; aditivos de redução de NOx espinélio-perovskite 10 tais como os ilustrados e descritos nas patentes U.S. 5.364.517 e 5.565.181; catalisadores de hidrotalcita e composições aditivas tais como as ilustradas e descritas, por exemplo, nas patentes U.S. 4.889.615; 4.946.581, 4.952.382, 5.114.691. 5.114.898, 6.479.421 B1 e Publicação Internacional 15 PCT de número WO 95/03876; e composições aditivas promotoras de baixo NOx tais como descritas, por exemplo, na patente U.S. 4.290.878; a descrição da qual se encontra aqui incorporado por referência.

Está também dentro do âmbito da invenção o uso de 20 composições de redução de NOx da invenção em combinação com composições de remoção de NOx como ilustradas e descritas na Publicação Internacional PCT de número WO 03/046112 A1 e na Publicação Internacional PCT de número WO 2004/033091 A1, a descrição total das quais se encontram aqui incorporadas por 25 referência. A referida composição de remoção de NOx em geral compreende (i) um suporte de óxido ácido, (ii) óxido de céria, (iii) um óxido de lantanida diferente de cério e (iv) opcionalmente, pelo menos um óxido de um metal de transição

selecionado a partir dos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica, metais nobres e misturas dos mesmos.

Quando usadas, as composições de redução de NOx não zeolíticas adicionais são usadas em uma quantidade suficiente para proporcionar um aumento de redução de NOx quando comparado ao uso de composições de redução de NOx de ferri-  
5 rita isoladamente. Tipicamente, as composições não-zeolíticas adicionais são usadas em uma quantidade de cerca de 50 por cento em peso de estoque de catalisador FCC. De  
10 forma preferida, a composição não zeolítica é usada em uma quantidade de cerca de 30 por cento em peso, de forma mais preferida em cerca de 10 por cento em peso de estoque de catalisador FCC. A composição de redução de NOx adicional pode ser misturada com o estoque de catalisador FCC como um adi-  
15 tivo de partícula separado. Alternativamente, a composição de redução de NOx adicional pode ser incorporada ao catalisador FCC como um componente integral do catalisador.

É também contemplado pelo âmbito da presente invenção que as composições de redução de NOx de acordo com a  
20 presente invenção possam ser usadas em combinação com outros aditivos convencionalmente usados no processo FCC; por exemplo, aditivos de redução de SOx, aditivos de redução de enxofre na gasolina, promotores de combustão de CO, aditivos para a produção de olefinas leves, e semelhante.

25 O âmbito da presente invenção não pretende de forma alguma ser limitado pelos exemplos determinados abaixo. Os exemplos incluem a preparação de catalisadores/aditivos úteis no processo da invenção e a avaliação do processo da

invenção para reduzir NOx no ambiente de craqueamento catalítico. Os exemplos são dados como ilustrações específicas da invenção reivindicada. Deve ser entendido, entretanto, que a presente invenção não está limitada aos detalhes específicos determinados nos exemplos.

Todas as partes e percentuais nos exemplos, assim como o restante das especificações que se referem às composições sólidas ou concentrações, são em peso, a não ser que especificado o contrário. As concentrações de misturas gasosas são em volume a não ser que especificado o contrário.

Ademais, qualquer faixa de números recitados nas especificações ou reivindicações, tais como aquelas que representam um conjunto particular de propriedades, unidades de medida, condições, estados físicos ou percentuais, pretende literalmente estar aqui expressamente incorporadas por referência, ou de outro modo, qualquer número que se insira dentro da referida faixa, incluindo qualquer subconjunto de números dentro de qualquer faixa assim determinada.

#### EXEMPLOS

##### EXEMPLO 1

Uma composição compreendendo 40% de ferrierita, 40% de argila e 20% de sílica sol (aditivo A) foi preparada como a seguir. Uma pasta aquosa contendo 29% de ferrierita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ ) foi triturada em um triturador Drais a um tamanho médio de partícula inferior a 2,5  $\mu\text{m}$ . A pasta de ferrierita triturada (4.160 g) foi combinada com 1200 g de argila Natka (base seca) e 6.000 g de agente de ligação sílica sol (10% de sólidos). O agente de ligação de sílica sol

foi preparado a partir de silicato de sódio e ácido alume. A pasta catalisadora foi então seca a pulverização em um secador de pulverização Bowen. O produto seco a pulverização resultante foi lavado com uma solução de sulfato de amônia, seguido de água para se obter um catalisador com um nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  inferior a 0,1 por cento em peso. As propriedades do aditivo são mostradas na Tabela 1 abaixo.

#### EXEMPLO 2

Uma composição compreendendo 75% de ferrierita e 25% de alumina sol (aditivo B) foi preparada como a seguir. Uma pasta aquosa foi preparada a qual continha 2.174 g de solução de cloridrol de alumínio (23% de sólidos), 1.500 g (base seca) de ferrierita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,2$ ) e água adicional suficiente para produzir uma pasta a qual continha cerca de 40% de sólidos. A pasta foi triturada em um triturador Drais a um tamanho médio de partícula inferior a  $2,5 \mu\text{m}$  e então seca a pulverização em um secador de pulverização Bowen. O produto seco a pulverização foi calcinado por 90 minutos a  $593,33^\circ\text{C}$  ( $1100^\circ\text{F}$ ). As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 1 abaixo.

#### EXEMPLO 3

Os aditivos A e B foram avaliados quanto a capacidade dos mesmos em reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$  a partir de FCCU usando um Davison Circulating Riser (DCR). A descrição do DCR foi publicada nos documentos a seguir: G. W. Young, G. D. Weatherbee, e S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plan Unit," National Petroleum Refiners Association (NPRA) Paper

AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee e M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam 1993, ISBN 0-444-89037-8.

O DCR foi iniciado ao se mudar a unidade com aproximadamente 1.800 g de um catalisador de craqueamento comercialmente oferecido, SUPERNOVA®-DMR+, obtido da Grace Davison, desativado hidrotermicamente em um reator de leito fluidizado com 100% de vapor por 4 horas a 816°C.

Tabela 1

Propriedades de aditivos produzidos no Exemplo 1 e Exemplo 2

		Aditivo A	Aditivo B
TV @ 954,44°C (1750°F)		10,78	4,68
SiO <sub>2</sub>	% em peso	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% em peso	21,741	29,4
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% em peso	0,0110	<0,025
Na <sub>2</sub> O	% em peso	0,035	0,10
Fe	% em peso	0,441	0,1
TiO <sub>2</sub>	% em peso	0,913	0,0
	% em peso		
SA	% em peso	245	320
Matriz	% em peso	58	85
Zeólita	% em peso	187	235
Tamanho médio de partícula	µm	76	83

Para o objetivo da avaliação, uma alimentação de FCC comercial foi usada como descrito na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2

Propriedades da Alimentação Usada em Testes DCR

## 5 Descritos no Exemplo 3

Gravidade API @ (15,55°C) 60°F	21,2
Enxofre, % em peso	0,206
Nitrogênio total, % em peso	0,31
Nitrogênio básico, % em peso	0,0868
Carbono Conradson, % em peso	0,3
Ni, ppm	1,5
V, ppm	2,5
Fator K	11,61
Destilação simulada, % em volume de	
5	498
20	682
40	789
60	865
80	943
FBP	1265

O DCR foi operado com 1% de excesso de O<sub>2</sub> no regenerador, e com o regenerador operando a 705°C. Após a unidade ter estabilizado a linha base de emissões de NO<sub>x</sub>, dados foram coletados usando um analisador de SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> Lear-Siegler em linha (SM8100A). Subseqüentemente, 100 g de catalisador foram injetadas no DCR consistindo em 4,75 g de uma amostra comercial de um promotor de combustão com base em Pt, CP-3® (obtido da Grace Davison), que foi desativado por 20 horas a

788°C sem qualquer Ni ou V adicionado usando o método de Vapor de Propileno Cíclico (CPS) e 95,25 gramas de SUPERNOVA®-DMR+, desativada hidrotérmicamente. A descrição do método CPS foi publicada em L.T. Boock, T.F. Petti, e J.A. Rude-  
5 sill; "Contaminant-Metal Deactivation and Metal-Dehydrogenation Effets During Cyclic Propylene Steaming of Fluid Catalytic Cracking Catalysts," Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts, ACS Symposium Series 634, p. 171 (1996), ISBN 0-8412-3411-6.

10 Após a unidade ter sido mais uma vez estabilizada, os dados de emissões de NOx foram coletados. Após, 0,525 g de promotor de CO com 210 g de Aditivo A, ou 105 g do mesmo catalisador de craqueamento desativado a vapor originalmente carregado no DCR com 105 g de Aditivo B foi adicionado ao  
15 DCR. Os resultados são registrados na tabela 3 abaixo. TOS é o tempo na corrente a partir do momento da adição do promotor de combustão Pt CO à unidade. Como mostrado na referida tabela e na Figura 1, os aditivos A e B são eficazes na redução das emissões de NOx a partir do regenerador DCR.

20 A tabela 4 mostra a conversão e os rendimentos do produto com e sem a composição da invenção. Na Tabela 4, os meios de conversão e os rendimentos dos produtos craqueados foram calculados ao se usar uma amostra de 7 testes DCR de linha base. Como mostrado na tabela 4, quando se leva em  
25 consideração a variação esperada de experiência a experiência, ambos os aditivos A e B são especialmente eficazes na redução das emissões de NOx sem afetar de forma significativa os rendimentos dos produtos craqueados. Em particular,

tanto a conversão geral como o rendimento da gasolina não mudam substancialmente, embora o estoque de alimentação de FCC usado nas referidas experiências seja uma alimentação de alto teor de nitrogênio.

## 5 Tabela 3

Redução das Emissões de NOx em um Regenerador de Davison Circulating Riser (DCR) quando se usa Aditivos A e B com Base em Zeólita Ferrierita

Aditivo	Teor (%)	TOS (h)	Coefficiente de gás de chaminé (1/h NPT)	NOx (nppm)	Redução de NOx (%)
Catalisador			918	17	
CP-3® CPS	0,25	1,9	928	534	
Aditivo A	10	3	906	42	92
		4	902	69	87
		24	874	141	74
Catalisador			943	32	
CP-3® CPS	0,25	1,6	937	474	
Aditivo B	5	3	889	55	88
		4	874	82	83
		24	874	165	65

## Tabela 4

## 10 Conversão e Rendimento de Produtos Craqueados

Nome do catalisador	Catalisador de craqueamento peso/0,25% CP-3(CPS) Média de todos os testes	Peso/10% Aditivo A TOS = 1 h	Peso/5% Aditivo B TOS = 3 h	Peso/5% Aditivo E TOS = 23 h

Temp. saída de Rx, °C	521	521	521	521
Conversão, % em peso	58,52	57,16	58,14	57,97
Proporção C/O	8,72	8,59	8,69	8,60
Rendimento de H <sub>2</sub> , % em peso	0,05	0,05	0,05	0,05
Gás seco, % em peso	2,00	2,08	2,10	2,03
C3 total, % em peso	4,00	4,36	4,48	4,07
C3 =, % em peso	3,44	3,78	3,90	3,51
C4 total, % em peso	7,03	7,04	7,22	7,26
iC4=, % em peso	1,66	1,53	1,62	1,59
C4 total =, % em peso	5,00	5,15	5,24	5,31
iC4=, % em peso	1,52	1,59	1,62	1,65
LPG total	11,03	11,39	11,71	11,33
Gasolina, % em peso	42,08	40,46	41,12	41,48
G-Con RON EST	93,21	93,12	93,20	93,12
LCO, % em peso	25,93	25,77	25,40	25,51
Resíduos, % em peso	15,55	17,07	16,45	16,52
Coque, % em peso	3,37	3,17	3,16	3,13

## Exemplo 4

Uma composição que compreende 65% de ferrierita, 20% de alumina sol e 15% de argila caulim (aditivo C) foi preparada como a seguir: uma pasta aquosa foi preparada a

5 qual continha 18,18 kg (40,1 lbs) de solução de cloridrol

de alumínio (23% de sólidos), 13,29 kg (29,3 lbs) (base seca) de ferrierita ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 16$ ,  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,2$ ), 3,58 kg (7,9 lbs) de argila de caulim (como tal), 14,74 kg (32,5 lbs) de água adicional suficiente para produzir uma pasta a qual continha cerca de 40% de sólidos. A pasta foi triturada em um triturador Drais a um tamanho médio de partícula inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  e então seca a pulverização em um secador de pulverização Bowen Engineering. O produto seco a pulverização foi calcinado por 60 minutos a 593,33°C (1.100°F). As propriedades do catalisador são mostradas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Propriedades de Aditivo Produzido no Exemplo 4

	ADITIVO C
T.V., %	4,76
$\text{SiO}_2$ , %	64,73
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	33,004
$\text{RE}_2\text{O}_3$ , %	0,049
$\text{Na}_2\text{O}$ , %	0,135
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , %	0,295
$\text{TiO}_2$ , %	0,448
DI:	1,3
APS, microns	93
Área de superfície, $\text{m}^2/\text{g}$	257
ZSA, $\text{m}^2/\text{g}$	205
MSA, $\text{m}^2/\text{g}$	52

## EXEMPLO 5

Uma composição de redução de NOx particulada (Adi-

tivo D) foi preparada como a seguir: uma pasta foi preparada a partir de uma pasta aquosa dotada de 20% de sólidos de uma alumina peptizável (pó de alumina Versal 700 obtido da La Roche Industries Inc., 99% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 30% de umidade). A pasta de alumina foi preparada usando 14,33 kg (31,6 lbs) de alumina. À pasta de alumina 1,75 kg (3,87 lbs) de uma solução de hidróxido de sódio aquoso (50% de NaOH) foi adicionado. Em seguida, 4,71 kg (10,4 lbs) de cristais de carbonato de cério (obtidos da Rhone Poulenc, Inc., 96%  $\text{CeO}_2$ , 4% de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 50% de umidade) foi adicionado à pasta. A pasta foi diluída com uma quantidade suficiente de água para trazer a concentração de sólidos da pasta a 12%. Finalmente, 1,53 kg (3,38 lbs) de sílica sol de íon substituído por Nalco 1140 (obtido da Nalco Chemicals Co.) foi adicionado à pasta. A mistura foi agitada para garantir uma boa mistura e então triturada a uma trituradora de meio agitado para reduzir os aglomerados para substancialmente menos de 10  $\mu\text{m}$ . A mistura triturada foi então seca a pulverização para formar microesferas de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$  e após calcinada a aproximadamente 650°C para remover os voláteis. O material resultante foi impregnado com uma solução aquosa de um sal contendo Cu (por exemplo,  $\text{CuSO}_4$ ) para alcançar cerca de 2% de Cu no produto final, e foi seco rapidamente. O produto final apresentou a análise a seguir (base seca): 7,8%  $\text{SiO}_2$ , 7,1%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 18,5%  $\text{CeO}_2$ , 60,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,9% Cu e área de superfície BET de 111  $\text{m}^2/\text{g}$ .

#### EXEMPLO 6

Aditivo C e uma mistura de Aditivos C e D consis-

tindo em 75% de Aditivo C e 25% de Aditivo D foram testados no DCR com um estoque de alimentação dotado de propriedades mostradas na Tabela 6. A unidade foi carregada com 1.995 g de um catalisador de craqueamento de equilíbrio (ECAT) dotado das propriedades mostradas na tabela 7 abaixo, e 5 g do promotor de combustão CO comercialmente oferecido CP-3®, que foi desativado por 20 horas a 788°C sem qualquer Ni ou V adicionado usando o método CPS. Após a unidade ter sido estabilizada, os dados de emissões de NOx de linha base foram coletados. Subseqüentemente, 42 g do aditivo C ou uma mistura do Aditivo C e D foram injetadas na unidade junto com 0,25 g do promotor de combustão, e 157,75 g do catalisador de equilíbrio. Os resultados são mostrados na Tabela 8 abaixo. TOS é o tempo na corrente a partir do tempo de adição do promotor de combustão Pt CO na unidade. Como a referida tabela mostra, tanto o aditivo C como a mistura de aditivos C e D, são eficazes na redução das emissões de NOx no regenerador de unidade DCR. Entretanto, a mistura de aditivos C e D quando usada no estoque de catalisador na mesma quantidade que o aditivo C isoladamente, é mais eficaz na redução de NOx do que o aditivo C.

Tabela 6

Propriedades da Alimentação Usada nos Testes de DCR Descritos no Exemplo 6

Gravidade API @ (15,55°C) 60°F	25,5
Enxofre, % em peso	0,369
Nitrogênio total, % em peso	0,12
Nitrogênio básico, % em peso	0,05

Carbono Conradson, % em peso	0,68
Fe, ppm	4
Na, ppm	1,2
Fator K	11,94
Destilação simulada, vol %, °F	
5	513
20	691
40	782
60	859
80	959
FBP	1257

Tabela 7

Propriedades do Catalisador de Equilíbrio

Análises Químicas:

SiO <sub>2</sub>	% em peso	49,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% em peso	46,1
RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% em peso	1,44
Na <sub>2</sub> O	% em peso	0,32
SO <sub>4</sub>	% em peso	0,10
Fe	% em peso	0,6
TiO <sub>2</sub>	% em peso	1,2
Ni	Ppm	1060
V	ppm	1760
AS	m <sup>2</sup> /g	174
Zeólita	M <sup>2</sup> /g	127
Matriz	m <sup>2</sup> /g	47
Célula unitária	Angstroms	24,28

Tabela 8

Redução das Emissões de NOx a partir do Regenerador de Davison Circulating Riser (DCR) Quando se Usa Aditivo C ou A Mistura de Aditivos C e D

Aditivo	Teor de aditivo (%)	TOS (h)	Coefficiente de gás de chaminé (1/h NPT)	NOx (nppm)	Redução de NOx (%)
Catalisador + CP-3®	0,25	2	895	152	
Aditivo C	1,9	7	895	91	40
		12	895	90	41
Catalisador + CP-3®	0,25	2,8	907	169	
Aditivos C + D	1,9	7,8	918	78	54
		12,3	922	78	54

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser para a redução de emissões de NOx a partir de uma zona de regeneração durante o craqueamento catalítico de fluido do estoque de alimentação de hidrocarboneto em componentes de peso molecular mais baixo, o referido processo compreendendo:

a. colocar em contato um estoque de alimentação de hidrocarboneto durante o processo de craqueamento catalítico de fluido (FCC) onde as emissões de NOx são liberadas a partir da zona de regeneração de uma unidade de craqueamento catalítico de fluido (FCCU) operando sob condições de FCC com um estoque de circulação de um catalisador de craqueamento e uma composição de redução de NOx particulada separada dotada de um tamanho médio de partícula superior a 45 µm e consistindo essencialmente de (i) pelo menos 10 por cento em peso de zeólita ferrierita, onde a zeólita ferrierita é estabilizada com pelo menos um metal estabilizador selecionado a partir do grupo que consiste nos grupos da tabela periódica IIA, IIIB, IIIA, e da série dos lantanídeos, e misturas destes, (ii) de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 50 por cento em peso de um agente de ligação inorgânico selecionado a partir do grupo que consiste em alumina, sílica, sílica alumina, fosfato alumina, e misturas dos mesmos; (iii) opcionalmente, argila; e (iv) opcionalmente, um material de matriz; e

b. reduzir a quantidade de emissões de NOx liberadas a partir da zona de regeneração de FCCU em comparação à quantidade de emissões de NOx liberadas na ausência da com-

posição de redução de NOx particulada.

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

5 3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx é de pelo menos 30 por cento em peso da composição.

10 4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx é de pelo menos 40 por cento em peso da composição.

15 5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx é de pelo menos 50 por cento em peso da composição.

20 6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx varia de cerca de 10 a cerca de 85 por cento em peso da composição.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx varia de cerca de 30 a cerca de 80 por cento em peso da composição.

25 8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de zeólita ferrierita presente na composição de redução de NOx varia de cerca de 40 a cerca de 75 por cento em peso da composição.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita ferrierita é substituída com um cátion selecionado a partir do grupo que consiste em hidrogênio, amônia, metal alcalino e combinações dos mesmos.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal de estabilização é selecionado a partir do grupo que consiste em lantânio, alumínio, magnésio e zinco, e misturas dos mesmos.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o metal de estabilização é incorporado aos poros da zeólita ferrierita.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de ligação inorgânico é selecionado a partir do grupo que consiste em sílica, alumina, sílica alumina e misturas dos mesmos.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente de ligação inorgânico é alumina.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a alumina é uma alumina peptizada em ácido ou base.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a alumina é cloridrol de alumínio.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de agente de ligação inorgânico presente na composição de redução de NOx

particulada varia de cerca de 10 a cerca de 30 por cento em peso da composição.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de agente de ligação inorgânico presente na composição de redução de NOx particulada varia de cerca de 15 a cerca de 25 por cento em peso da composição.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada adicionalmente compreende uma zeólita adicional diferente da zeólita ferrierita.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional é uma zeólita dotada de um tamanho de poro que varia de cerca de 3 a cerca de 7,2 Angstroms e uma proporção molar de SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inferior a cerca de 500.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que proporção molar de SiO<sub>2</sub> para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é inferior a 250.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional é selecionada a partir do grupo que consiste em ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, errionita, chabazita, clinoptiolita, MCM-22, MCM-35, MCM-61, Ofretita, A, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-18, ZSM-22, ZSM-35, ZSM-57, ZSM-61, ZK-5, NaJ, Nu-87, Cit-1, SSZ-35, SSZ-48, SSZ-44, SSZ-23, daquiardita, merlinoita, lovdarita, levine, laumontita, epistilbita, gmelonita, gismondina, cancrinita, brews-

terita, stilbita, paulingita, goosecrequita, natrolita e misturas dos mesmos.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional é selecionada a partir do grupo que consiste em ZSM-5, ZSM-11, beta, MCM-49, mordenita, MCM-56, Zeólita-L, zeólita Rho, errionita, chabazita, clinoptiolita, MCM-22, MCM-35, Ofretita, A, ZSM-12 e mistura dos mesmos.

23. Processo, de acordo com as reivindicações 18, 19 ou 21, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional está presente em uma quantidade que varia de cerca de 1 a cerca de 80 por cento em peso da composição.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zeólita adicional está presente em uma quantidade que varia de cerca de 10 a cerca de 70 por cento em peso da composição.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx adicionalmente compreende um material de matriz selecionado a partir do grupo que consiste em alumina, sílica, sílica alumina, titânia, zircônia, ítria, lantana, céria, neodímia, samaria, europia, gadolinia, praseodímia e misturas dos mesmos.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o material matriz está presente em uma quantidade inferior 70 por cento em peso.

27. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende re-

cuperar o catalisador de craqueamento a partir da referida etapa de colocar em contato e tratar o catalisador usado em uma zona de regeneração para regenerar o referido catalisador.

28. Processo, de acordo com a reivindicação 27,  
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de craqueamento e a composição de redução de NOx particulada são fluidificadas durante o contato com o referido estoque de alimentação de hidrocarboneto.

29. Processo, de acordo com a reivindicação 1,  
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende colocar em contato o estoque de alimentação de hidrocarboneto com pelo menos uma composição de redução de NOx adicional.

30. Processo, de acordo com a reivindicação 29,  
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx adicional é uma composição promotora de combustão de CO de baixo NOx que compreende (1) um suporte de óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) um óxido de metal de transição dotado de uma capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) paládio.

20 31. Processo, de acordo com a reivindicação 29, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx adicional compreende (1) um suporte de óxido ácido; (2) um metal alcalino e/ou metal alcalino terroso ou misturas dos mesmos; (3) um óxido de metal de transição dotado de  
25 uma capacidade de armazenamento de oxigênio; e (4) um metal de transição selecionado a partir dos Grupos IB e IIB da Tabela Periódica e misturas dos mesmos.

32. Processo, de acordo com a reivindicação 1,

**CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada apresenta um tamanho médio de partícula de cerca de 50  $\mu\text{m}$  a cerca de 200  $\mu\text{m}$ .

33. Processo, de acordo com a reivindicação 32,  
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada apresenta um tamanho médio de partícula de cerca de 55  $\mu\text{m}$  a cerca de 150  $\mu\text{m}$ .

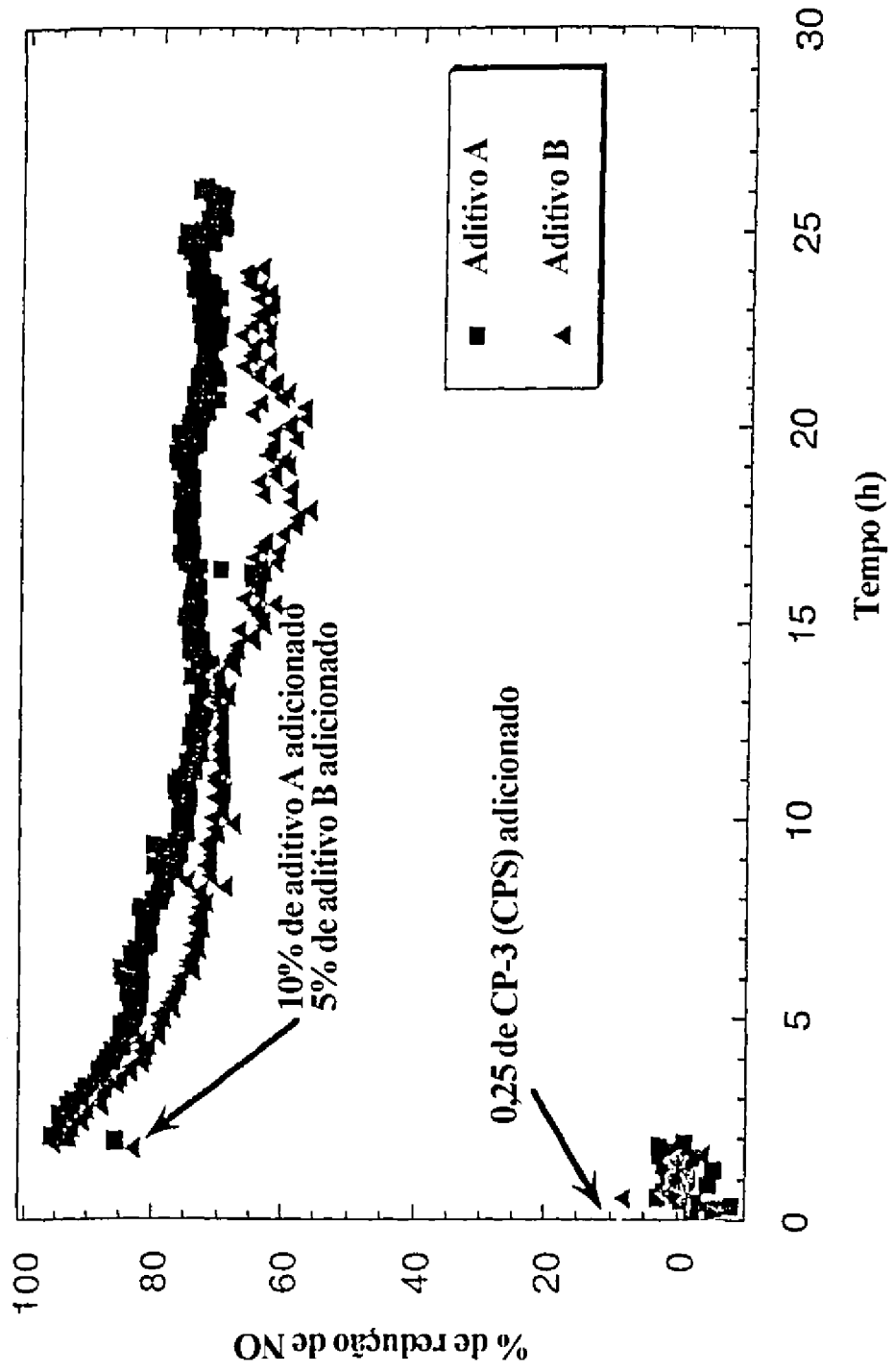
34. Processo, de acordo com a reivindicação 1,  
10 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada apresenta um valor de índice de atrito de Davison (DI) inferior a 50.

35. Processo, de acordo com a reivindicação 34,  
**CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada apresenta um valor de DI inferior a 20.

15 36. Processo, de acordo com a reivindicação 34,  
**CARACTERIZADO** pelo fato de que a composição de redução de NOx particulada apresenta um valor de DI inferior a 15.

37. Processo, de acordo com a reivindicação 2,  
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de composição de redução de NOx é uma quantidade suficiente para proporcionar uma proporção de zeólita ferrierita para a zeólita do tipo Y no estoque total de catalisador inferior a 2.

FIGURA 1



## RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE FERRIERITA PARA A REDUÇÃO DE EMISSÕES DE NO<sub>x</sub> DURANTE O CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE FLUIDO"

Composições para a redução de NO<sub>x</sub> gerados durante os processos de craqueamento catalítico, de forma preferida processos de craqueamento catalítico de fluido são descritas. As composições compreendem uma composição catalisadora de craqueamento de fluido catalítico, de forma preferida contendo uma zeólita do tipo Y, e uma composição de redução de NO<sub>x</sub> particulada contendo partículas de zeólita ferrierita. De forma preferida, a composição de redução de NO<sub>x</sub> contém partículas de zeólita ferrierita ligadas a um agente de ligação inorgânico. De modo alternativo, as partículas de zeólita ferrierita são incorporadas ao catalisador de craqueamento como um componente integral do catalisador. As composições de redução de NO<sub>x</sub> de acordo com a presente invenção são bastante eficazes para a redução das emissões de NO<sub>x</sub> a partir de um regenerador de unidade de craqueamento catalítico de fluido operando sob condições de processo FCC sem uma mudança substancial na conversão ou no rendimentos dos produtos craqueados. Processos para o uso das composições são também descritos.